

UCH-Fc
DOC-Q
B224
C.1

**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS BIMETÁLICOS
MM'P₂S₆ Y REACCIONES DE INCLUSIÓN**



**PATRICIA MABEL BARAHONA HUENCHUMIL
SANTIAGO DE CHILE, SEPTIEMBRE 2003**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS BIMETÁLICOS
MM'P₂S₆ Y REACCIONES DE INCLUSIÓN**



Tesis
Entregada a la
Universidad de Chile
En cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Doctor en Química

Facultad de Ciencias
por
Patricia Mabel Barahona Huenchumil -

Septiembre, 2003

Director de Tesis: Dr. Víctor Manríquez Castro

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN

TESIS DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata

PATRICIA MABEL BARAHONA HUENCHUMIL

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el 26 de Agosto de 2003.

Director de Tesis:

Dr. Víctor Manríquez C.



Comisión de Evaluación de Tesis

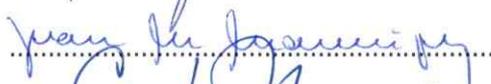
Dra. Evgenia Spodine (Presidenta)



Dr. Victor Fuenzalida



Dr. Juan Manríquez



Dr. Carlos Mujica



Dr. Jaime Retuer



AGRADECIMIENTOS



Expreso mis agradecimientos a todas las personas que contribuyeron en la realización de este trabajo de investigación.

En especial a mi profesor guía y amigo Dr. Víctor Manríquez C., por su amistad, constante apoyo y dedicación en la realización de esta tesis, contribuyendo a mi formación personal y profesional.

A mis amigos y compañeros Antonio Galdámez y Domingo Ruíz-León por su tiempo, atención en las labores desempeñadas en el laboratorio y por compartir tanto los buenos como malos momentos que existen en la jornada de trabajo. Gracias por su constante ayuda y estímulo.

Al Dr. Octavio Peña por su acogida, atención durante mi estadía en su laboratorio de investigación, asesoría en el estudio magnético de las muestras y sugerencias aportadas tanto en la realización como en la discusión de los resultados magnéticos de este trabajo.

Al Dr. Kasaneva y al Dr. R. Ávila por su tiempo, disposición y buena voluntad en la realización de las medidas eléctricas.

A la comisión de tesis integrada por: Dra. E. Spodine, Dr. J. Retuer, Dr. V. Fuenzalida, Dr. J. Manríquez y Dr. C. Mujica por el interés y apoyo en el desarrollo de esta tesis, así como en la revisión de la misma.

Infinitas gracias a mis Padres y a Loreto por su cariño y comprensión.

Finalmente agradezco el financiamiento otorgado por:

El Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (CONICYT), a través del Programa Nacional de Becas de Postgrado y a través del Proyecto para Estudiantes de Doctorado FONDECYT N°2000001.

Al Departamento de Postgrado y Postítulo-Universidad de Chile, a través de la Beca PG/2/99.

Al proyecto CNRS-CONICYT N° 10071 por el financiamiento otorgado para la estadía de investigación realizada en el Laboratoire du Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, CNRS-Université de Rennes I, Rennes Cedex, France.

Al Programa MECE EDUCACIÓN SUPERIOR del Ministerio de Educación, a través de la Beca de Término de Tesis.



INDICE

INTRODUCCIÓN	1
I. FORMULACIÓN GENERAL	2
II. DISCUSIÓN BIBLIOGRÁFICA	9
2.1. CALCOGENOFOSFATOS DE METALES DE TRANSICIÓN	9
2.1.1. Métodos de síntesis	9
a) Método cerámico	9
b) Método mezcla fundente	10
2.1.2. Aspectos estructurales	11
a) Calcogenofosfatos de metales de transición $M_2P_2S_6$	11
b) Fases sustituidas $M_{2-x}M'_xP_2S_6$	12
2.2. MÉTODOS DE INTERCALACIÓN EN CALCOGENOFOSFATOS DE METALES DE TRANSICIÓN	15
2.2.1. Reacción por transferencia electrónica (síntesis directa)	16
2.2.2. Reacción por transferencia catiónica (síntesis directa)	17
2.2.3. Proceso de intercambio catiónico (síntesis indirecta)	18
2.2.4. Métodos de floculación	19
2.2.5. Métodos de ultrasonido	19
2.3. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS CALCOGENOFOSFATOS Y COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN	20
2.3.1. Propiedades eléctricas	20
a) Calcogenofosfatos de metales De transición $M_2P_2S_6$	20
b) Calcogenofosfatos sustituidos $M_{2-x}M'_xP_2S_6$	21
c) Compuestos de intercalación	22
2.3.2. Propiedades magnéticas	22
a) Calcogenofosfatos de metales De transición $M_2P_2S_6$	22
b) Calcogenofosfatos sustituidos $M_{2-x}M'_xP_2S_6$	27
c) Compuestos de intercalación	28
III. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	29
3.1. Hipótesis	29
3.2. Objetivos generales	30
3.3. Objetivos específicos	31

TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	32
IV. PREPARACIÓN DE LOS TIOFOSFATOS BIMETÁLICOS	33
4.1. Método cerámico	33
4.2. Método mezcla fundente	34
4.3. Preparación de las ampollas de reacción	35
V. INTERCALACIÓN EN LOS TIOFOSFATOS BIMETÁLICOS	36
5.1. Intercalación de potasio	36
5.2. Intercalación de sodio	37
5.3. Intercalación de polióxido de etileno (POE)	37
5.4. Intercalación de polianilina (PANI)	38
5.5. Intercalación de 2-[4-(dimetilamino)estiril]-1-etilpiridinio (DAES)	38
VI. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	39
6.1. Difracción de rayos-X	39
6.2. Análisis por energía dispersiva de rayos-X	39
6.3. Análisis elemental	40
6.4. Espectroscopía infrarroja	40
6.5. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico	40
6.6. Medidas eléctricas	41
6.7. Medidas magnéticas	41
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS TIOFOSFATOS BIMETÁLICOS	42
VII. SÍNTESIS DE LOS TIOFOSFATOS BIMETÁLICOS	43
7.1. Método cerámico	43
7.2. Método de mezcla fundente	45
VIII. CARACTERIZACIÓN DE LOS TIOFOSFATOS (2,1)	46
8.1. Análisis composicional	46
8.2. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico	47
8.3. Caracterización estructural	48
8.4. Espectroscopía infrarroja	49

IX.	CARACTERIZACIÓN DE LOS TIOFOSFATOS (2,2)	51
9.1.	Análisis composicional	51
9.2.	Análisis térmico diferencial y termogravimétrico	52
9.3.	Caracterización estructural	54
9.4.	Espectroscopía infrarroja	56
9.5.	Propiedades eléctricas	57
9.6.	Propiedades magnéticas	58
X.	CARACTERIZACIÓN DE LOS TIOFOSFATOS (2,3)	62
10.1.	Análisis composicional	62
10.2.	Análisis térmico diferencial y termogravimétrico	63
10.3.	Caracterización estructural	63
10.4.	Espectroscopía infrarroja	64
10.5.	Propiedades eléctricas	67
10.6.	Propiedades magnéticas	68
XI.	CARACTERIZACIÓN DE LOS TIOFOSFATOS (2,4)	70
11.1.	Análisis composicional	70
INTERCALACIÓN EN LOS TIOFOSFATOS BIMETÁLICOS Y CARACTERIZACIÓN		72
XII.	INTERCALACIÓN DE POTASIO	73
12.1.	Intercalación de potasio en tiofosfatos (2,2)	73
12.2.	Intercalación de potasio en tiofosfatos (2,3)	82
12.3.	Propiedades magnéticas de los intercalados con potasio en tiofosfatos (2,2) y (2,3)	87
XIII.	INTERCALACIÓN DE POLIÓXIDO DE ETILENO (POE)	89
13.1.	Intercalación de POE en tiofosfatos $M_{0,5}LiPS_3$, (2,2) y (2,3)	89
13.2.	Propiedades eléctricas de los tiofosfatos $M_{0,5}LiPS_3$ intercalados con POE	94
13.3.	Propiedades eléctricas de los tiofosfatos (2,2) y (2,3) intercalados con potasio y POE	96
XIV.	INTERCALACIÓN DE POLIANILINA (PANI)	98
14.1.	Intercalación de PANI en tiofosfatos (2,2) y (2,3)	98
14.2.	Propiedades magnéticas de los tiofosfatos (2,2) y (2,3) intercalados con PANI	101

XV. INTERCALACIÓN DE 2-[4-(DIMETILAMINO)ESTIRIL]-1-ETILPIRIDINIO (DAES)	102
15.1. Intercalación de DAES en tiofosfatos (2,2) y (2,3)	102
15.2. Propiedades magnéticas de los tiofosfatos (2,2) y (2,3) intercalados con DAES	105
DISCUSIÓN	107
CONCLUSIONES	119
BIBLIOGRAFÍA	122
PUBLICACIONES GENERADAS POR ESTA TESIS	130

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	<i>Relación de los radios catiónicos y el tipo de subred en las fases $M^{+1}_{0,5}M^{+3}_{0,5}PS_3$. D y d corresponden a las distancias M^{+3}-S y M^{+1}-S respectivamente.</i>	13
Tabla 2.	<i>Ejemplos de especies que exhiben reacciones de intercalación en calcogenofosfatos laminares MPS_3 [16,18,34-46].</i>	15
Tabla 3.	<i>Intercalación de especies huéspedes en MPS_3 [34,37,46,47].</i>	17
Tabla 4.	<i>Condiciones generales para la intercalación por transferencia catiónica en las fases MPS_3 [35,48].</i>	18
Tabla 5.	<i>Ejemplos de intercalación por intercambio iónico en los MPS_3 [16,39,41].</i>	18
Tabla 6.	<i>Conductividad de monocristales a temperatura ambiente, factor preexponencial (σ_0) y energía de activación E_a obtenido de la curva de conductividad vs $1/T$ de los MPS_3 [50-53].</i>	20
Tabla 7.	<i>Parámetros magnéticos de las fases monometálicas MPS_3 obtenidas en monocristales.</i>	23
Tabla 8.	<i>Momento magnético efectivo y constante de Weiss para monocristales de $FePS_3$, obtenidos de las medidas magnéticas en paralelo y perpendicular al eje trigonal.</i>	24
Tabla 9.	<i>Parámetros magnéticos para las soluciones sólidas $Zn_{1-x}Fe_xPS_3$ y $FePS_3$ [25].</i>	27
Tabla 10.	<i>Denominación de las fases bimetálicas $MM'PS_3$ a formar.</i>	30
Tabla 11.	<i>Condiciones para la síntesis por el método cerámico de las fases $M^{+2}_xM^{+2}_yPS_3$, $M^{+2}_xIn^{+3}_yPS_3$, $M_{0,5}LiPS_3$, $M_{0,5}Ge_{0,25}PS_3$, MPS_3, $In_{2/3}PS_3$, Li_2PS_3 y $Ge_{1/2}PS_3$.</i>	43
Tabla 12.	<i>Condiciones para la síntesis de las fases $M_{0,5}Ge_{0,25}PS_3$ y $Ge_{0,5}PS_3$ utilizando el método de mezcla fundente.</i>	45
Tabla 13.	<i>Resultados de los análisis elementales obtenidos para los compuestos bimetálicos (2,1).</i>	46
Tabla 14.	<i>Resultados de los análisis elementales obtenidos para los compuestos bimetálicos (2,2).</i>	51
Tabla 15.	<i>Valores de hkl para los compuestos bimetálicos (2,2).</i>	55

Tabla 16.	<i>Parámetros de celda calculados para los compuestos bimetálicos (2,2).</i>	55
Tabla 17.	<i>Frecuencia de vibración del grupo asimétrico PS_3 en las fases bimetálicas (2,2) y fases límites.</i>	56
Tabla 18.	<i>Valores de energía de activación para los compuestos bimetálicos (2,2).</i>	58
Tabla 19.	<i>Valores de conductividad eléctrica para los compuestos bimetálicos (2,2) y fases límites.</i>	58
Tabla 20.	<i>Parámetros magnéticos para los compuestos bimetálicos (2,2) y fases límites.</i>	60
Tabla 21.	<i>Resultados de los análisis elementales obtenidos para los compuestos bimetálicos (2,3).</i>	62
Tabla 22.	<i>Bandas en el infrarrojo en número de onda (cm^{-1}) de las fases $M_{0,5}In_{0,33}PS_3$ y MPS_3 en estado sólido a temperatura ambiente ($M = Cd, Fe, Mn$).</i>	66
Tabla 23.	<i>Valores de conductividad c.c. a temperatura ambiente de los compuestos (2,3) y fases límites.</i>	68
Tabla 24.	<i>Parámetros magnéticos para los compuestos bimetálicos (2,3) y fases límites.</i>	69
Tabla 25.	<i>Composiciones de los productos obtenidos por síntesis cerámica y mezcla fundente de los compuestos bimetálicos (2,4).</i>	70
Tabla 26.	<i>Condiciones de reacción para la intercalación de potasio en $Cd_{0,5}Mn_{0,5}PS_3$ y estequiometría de los productos obtenidos.</i>	75
Tabla 27.	<i>Condiciones de reacción para la intercalación de potasio en $Cd_{0,5}Fe_{0,5}PS_3$ y estequiometría de los productos obtenidos.</i>	76
Tabla 28.	<i>Condiciones de reacción para la intercalación de potasio en $Cd_{0,95}Ni_{0,05}PS_3$ y estequiometría de los productos obtenidos.</i>	77
Tabla 29.	<i>Condiciones de reacción para la intercalación de potasio en $Fe_{0,5}Mn_{0,5}PS_3$ y estequiometría de los productos obtenidos.</i>	79
Tabla 30.	<i>Condiciones de reacción para la intercalación de potasio en $Mn_{0,8}Ni_{0,2}PS_3$ y estequiometría de los productos obtenidos.</i>	80
Tabla 31.	<i>Condiciones de reacción para la intercalación de sodio, por transferencia electrónica, en $Fe_{0,5}Ni_{0,5}PS_3$ y estequiometría de los productos obtenidos.</i>	82

- Tabla 32.** *Condiciones de reacción para la intercalación de potasio en los compuestos (2,3) y productos obtenidos.* 83
- Tabla 33.** *Parámetros magnéticos de los compuestos (2,2) y (2,3) intercalados con potasio* 88
- Tabla 34.** *Distancias interlaminares de compuestos $M_{0,5}LiPS_3$ (2,1), (2,2) y (2,3) antes y después de la intercalación de POE.* 91
- Tabla 35.** *Resultados de los análisis elementales y ATD/TG obtenidos para los compuestos intercalados con POE.* 91
- Tabla 36.** *Radios iónicos, distancias P-P y M-S de compuestos monometálicos MPS_3 [1,3,72].* 111



LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estructuras de sólidos monometálicos que contienen el anión $P_2S_6^{-4}$: (a) $Li_4P_2S_6$, (b) $Fe_2P_2S_6$, (c) TiP_2S_6 y (d) ZrP_2S_6 . 3
- Figura 2.** Vista superior de una lámina de los compuestos monometálicos (a) $Fe_2P_2S_6$ y (b) $In_{1.33}P_2S_6$. En la última estructura es posible observar los espacios vacíos en la lámina. 3
- Figura 3.** Estructuras de sólidos bimetálicos (a) $K_2MP_2S_6$ ($M=Fe, Mn$), (b) $CdFeP_2S_6$ y (c) $AgCrP_2S_6$. 5
- Figura 4.** Vista en perspectiva de los calcogenofosfatos MPS_3 . Las láminas están paralelas al plano (a, b). El eje c es perpendicular al plano de las láminas. 6
- Figura 5.** Representación estructural de las fases MPS_3 (a) como octaedros MS_6 y P_2S_6 , (b) considerada como una sal de iones M^{+2} y $(P_2S_6)^{-4}$. 11
- Figura 6.** Estructura de cloruro de cadmio, $CdCl_2$. 12
- Figura 7.** Ordenamiento catiónico en los compuestos $M^{+1}_{0.5}M^{+3}_{0.5}PS_3$ (a) triangular, (b) lineal. 14
- Figura 8.** Niveles de energía simplificada para la estructura de banda para $NiPS_3$. A y C denota las bandas de valencia correspondientes a la hibridación $3p_x, p_y$ de P y S, y de $3p_z$ orbital enlazante P-P, respectivamente. E y F representan las bandas de conducción de baja energía consistente del orbital antienlazante $3p_z^*$ de S y P. Los niveles de los orbitales d se denotan por C [52]. 21
- Figura 9.** Susceptibilidad magnética paralela y perpendicular al eje trigonal como función de la temperatura en monocristales de $MnPS_3$, $FePS_3$ y $NiPS_3$ [12]. 23
- Figura 10.** Definición del ángulo α , ángulo entre el enlace M-S y el eje C_3 . 24
- Figura 11.** Representación de la estructura magnética de las fases MPS_3 . Los círculos negros y blancos son los espines atómicos $+1/2$ y $-1/2$. 26
- Figura 12.** Esquema para formar un capilar en una ampolla de cuarzo con material. 35
- Figura 13.** Curvas del análisis térmico para (a) $Ni_{0.5}LiPS_3$ y (b) $Ni_{0.5}LiPS_3(H_2O)_{1.9}$. 47
- Figura 14.** Diagramas de difracción de rayos-X de (a) $FePS_3$ y (b) $Fe_{0.5}LiPS_3$ deshidratado. 48

- Figura 15.** Diagramas de difracción de rayos-X de (a) $Fe_{0.5}LiPS_3$, (b) $Fe_{0.5}LiPS_3(H_2O)_{0.8}$ y (c) $Fe_{0.5}LiPS_3(H_2O)_{1.8}$. 49
- Figura 16.** Esquema para la hidratación de los compuestos de la fase (2,1). 49
- Figura 17.** Espectro infrarrojo de (a) $FePS_3$, (b) $Fe_{0.5}LiPS_3$ y (c) $Fe_{0.5}LiPS_3(H_2O)_{1.8}$. 50
- Figura 18.** Curvas del análisis térmico de (a) $Cd_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$ (b) $CdPS_3$ y (c) $MnPS_3$. 53
- Figura 19.** Curvas del análisis térmico de $Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$. 53
- Figura 20.** Diagramas de difracción de rayos-X de los compuestos bimetálicos (2,2). 54
- Figura 21.** Espectro infrarrojo para los compuestos (a) $CdPS_3$, (b) $FePS_3$ y (c) $Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS_3$. 56
- Figura 22.** Logaritmo de la conductividad versus el recíproco de la temperatura para (a) $Fe_{0.5}Ni_{0.5}S_3$, (b) $Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$, (c) $Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS_3$ y (d) $Cd_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$. 57
- Figura 23.** Curvas del inverso de la susceptibilidad magnética versus la temperatura para los compuestos bimetálicos (2,2) comparados con las curvas de los compuestos monometálicos. 59
- Figura 24.** Curvas del análisis térmico de $Cd_{0.5}In_{0.33}PS_3$. 63
- Figura 25.** Diagrama de difracción de rayos-X de los compuestos bimetálicos (2,3). 64
- Figura 26.** Espectro infrarrojo de los compuestos (a) $CdPS_3$, (b) $Cd_{0.5}In_{0.33}PS_3$ y (c) $In_{0.67}PS_3$. 65
- Figura 27.** Espectro de impedancia compleja de $Fe_{0.5}In_{0.33}PS_3$. 67
- Figura 28.** Curvas del inverso de la susceptibilidad magnética versus la Temperatura de (a) $Fe_{0.5}In_{0.33}PS_3$ y (b) $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ comparados con las curvas de los compuestos monometálicos. 68
- Figura 29.** Curvas del inverso de la susceptibilidad magnética versus la temperatura de (a) $Cd_{0.5}In_{0.33}PS_3$ y (b) $Ni_{0.1}In_{0.6}PS_3$. 69
- Figura 30.** Imagen obtenida por SEM del producto obtenido por síntesis cerámica del sistema Cd-Ge-P-S. Se indican las estequiometrías de cristales seleccionados. 71
- Figura 31.** Diagramas DRX de (a) $Cd_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$ y productos de reacción con potasio (b) sin EDTA y (c) con EDTA. 74

- Figura 32.** Espectros FTIR de (a) $Cd_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$ y productos de reacción con potasio (b) sin EDTA y (c) con EDTA. 74
- Figura 33.** Diagramas DRX de (a) $Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS_3$ y los productos de reacción (b) sin EDTA y (c) con EDTA. 76
- Figura 34.** Espectros FTIR de (a) $Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS_3$ y los productos de reacción con potasio (b) sin EDTA y (c) con EDTA. 76
- Figura 35.** Diagramas DRX de (a) $Cd_{0.95}Ni_{0.05}PS_3$ y (b) producto de reacción con potasio con EDTA. 77
- Figura 36.** Espectros FTIR de (a) $Cd_{0.95}Ni_{0.05}PS_3$ y (b) producto de reacción con potasio con EDTA. 77
- Figura 37.** Diagramas DRX de (a) $Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$, productos de reacción (b) sin usar EDTA, (c) con EDTA por 3d, (d) con EDTA por 9h. 78
- Figura 38.** Espectros FTIR de (a) $Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$, productos de reacción (b) sin EDTA, (c) con EDTA por 3d, (d) con EDTA por 9h. 78
- Figura 39.** Diagramas DRX de (a) $Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$ y (b) producto de reacción con potasio sin EDTA. 79
- Figura 40.** Espectros FTIR de (a) $Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$ y (b) producto de reacción con potasio sin EDTA. 79
- Figura 41.** Curvas del análisis térmico de $K_{0.91}Cd_{0.50}Mn_{0.03}PS_3$. 80
- Figura 42.** Diagrama de difracción de rayos-X de (a) $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ y (b) $K_{2x}Mn_{0.5-x}In_{0.33}PS_3$. 84
- Figura 43.** Diagramas de difracción de rayos-X de los productos obtenidos al (a) primer (b) segundo y (c) tercer tratamiento de la matriz $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ con potasio. 85
- Figura 44.** Espectro de FTIR de (a) $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ y (b) $K_{0.24}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$. 86
- Figura 45.** Curvas del análisis térmico de $K_{0.24}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$. 86
- Figura 46.** Inverso de la susceptibilidad magnética de (a) $K_{0.91}Cd_{0.50}Mn_{0.03}PS_3$, (b) $K_{0.45}Cd_{0.75}Ni_{0.03}PS_3$, (c) $K_{0.37}Mn_{0.63}Ni_{0.18}PS_3$ y (d) $K_{0.24}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$ comparadas con el compuesto sin intercalar. 87
- Figura 47.** Diagramas de difracción de rayos-X de (a) $Li_{0.96}(POE)_{0.63}Ni_{0.48}PS_3(H_2O)_{0.77}$, (b) $K_{0.37}(POE)_{1.06}Mn_{0.63}Ni_{0.18}PS_3$ y (c) $K_{0.24}(POE)_{1.04}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$. 90
- Figura 48.** Curvas del análisis térmico de (a) $Li_{0.96}(POE)_{0.63}Ni_{0.48}PS_3(H_2O)_{0.77}$ y (b) $K_{0.37}(POE)_{1.06}Mn_{0.63}Ni_{0.18}PS_3$. 91

- Figura 49.** Representación esquemática de modelos de intercalación de POE en matrices laminares: (a) disposición en zig-zag doble y (b) conformación helicoidal de las cadenas del polímero. 92
- Figura 50.** Espectro FTIR de (a) $K_{0.37}(POE)_{1.06}Mn_{0.63}Ni_{0.18}PS_3$, (b) $K_{0.34}(POE)_{1.04}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$, (c) $Li_{0.96}(POE)_{0.63}Ni_{0.48}PS_3(H_2O)_{0.77}$ y (d) POE. 93
- Figura 51.** Gráfico de impedancia de (a) $Li_{0.94}(POE)_{0.94}Fe_{0.48}PS_3(H_2O)_{0.92}$ y (b) $Li_{0.96}(POE)_{0.63}Ni_{0.48}PS_3(H_2O)_{0.77}$. 95
- Figura 52.** Gráfico de impedancia de (a) $K_{0.37}Mn_{0.63}Ni_{0.18}PS_3$ y (b) $K_{0.37}(POE)_{1.06}Mn_{0.63}Ni_{0.18}PS_3$. 96
- Figura 53.** Gráfico de impedancia de (a) $K_{0.24}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$ y (b) $K_{0.24}(POE)_{1.04}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$. 97
- Figura 54.** Diagrama de difracción de rayos-X de los intercalados con PANI: (a) PANI- $Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$ y (b) PANI- $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$. 99
- Figura 55.** Espectro FTIR de (a) PANI- $Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$ y (b) PANI- $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ y (c) PANI. 99
- Figura 56.** Esquema estructural de PANI intercalada en matrices laminares. 100
- Figura 57.** Inverso de la susceptibilidad magnética de (a) PANI- $Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$ y (b) PANI- $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$. 101
- Figura 58.** Diagramas DRX de (a) DAES- $Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$ y (b) DAES- $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$. 102
- Figura 59.** Esquema estructural de DAES intercalada en matrices laminares. 103
- Figura 60.** Espectro FTIR de (a) DAES- $Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$, (b) DAES- $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ y (c) DAES. 104
- Figura 61.** Curvas del análisis térmico de (a) DAES- $Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$ y (b) DAES- $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$. 104
- Figura 62.** Inverso de la susceptibilidad magnética de (a) DAES- $Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$ y (b) DAES- $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ a $T = 5$ K. 105
- Figura 63.** Dependencia de la magnetización versus el campo magnético aplicado para (DAES) $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ a $T = 5$ K. 106
- Figura 64.** Estructura de los octaedros (a) MS_6 y (b) P_2S_6 . 110
- Figura 65.** Estructura de los $M_2P_2S_6$ en donde se indica el eje trigonal. 110

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

1D	Monodimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
ATD	Análisis térmico diferencial
ATG	Análisis térmico gravimétrico
ATD/TG	Análisis térmico diferencial y termogravimétrico
DRX	Difracción de Rayos-X
EDX	Energía dispersiva de rayos X
FTIR	Infrarrojo con transformada de Fourier
ICP	Espectrometría de emisión por fuente de plasma
SEM	Microscopía electrónica de barrido
AF	Antiferromagnético
F	Ferromagnético
DAES	2-[4-(dimetilamino)estiril]-1-etilpiridinio
DAMS	4-[4-(dimetilamino)- α -estiril]-1-metilpiridinio
EDTA	Ácido Etilendiaminatetraacético
PANI	Polianilina
POE	Polióxido de etileno, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$
PPG	Polipropilenglicol
Py	Piridina
PyH⁺	Cation piridinium
χ	Susceptibilidad magnética
χ_{\perp}	Susceptibilidad magnética perpendicular al eje trigonal
χ_{\parallel}	Susceptibilidad magnética paralela al eje trigonal
T_N	Temperatura de Néel
T_{max}	Temperatura máxima
θ	Constante de Weiss
μ_{ef}	Momento magnético efectivo
μ_{teo}	Momento magnético teórico

MB	Magnetones de Bohr
σ_{cd}	Conductividad a corriente directa
σ_{ca}	Conductividad a corriente alterna
c.a.	Corriente alterna
c.c.	Corriente continua
TV	Transporte de vapor
CD	Combinación directa
Co(η-C₅H₅)₂	Cobaltoceno
Co(η-C₅H₅)₂⁺	Cation cobaltoceno
Cr(η-C₆H₆)₂⁺	Cation cromo bisbenceno
SP-R⁺	Cation piridoespiran N-metilado (R = Me, Ph)
TTF⁺	Cation tetratiofulvaleno
MV⁺²	Cation Metilviologeno
Ru(2,2'-bpy)₃⁺²	Cation tris(2,2'-bipiridina) de rutenio (II)

RESUMEN

Esta tesis doctoral propone la síntesis de fases bimetálicas $MM'P_2S_6$. La preparación de estas fases puede ser vista como la sustitución catiónica homocarga o heterocarga en las fases monometálicas $M^{+2}P_2S_6$ ($M = Mn, Cd, Fe, Ni$). La sustitución consideró la formación de los compuestos $M^{+2}Li^+P_2S_6$, $M^{+2}M'^{+2}P_2S_6$, $M^{+2}In^{+3}_{0.66}P_2S_6$ y $M^{+2}Ge^{+4}_{0.5}P_2S_6$ que se denominan fases (2,1), (2,2), (2,3) y (2,4) respectivamente. El propósito es obtener nuevos compuestos derivados de las fases laminares $M_2P_2S_6$ ($M = Mn, Cd, Fe$ y Ni) con nuevas estructuras y propiedades físicas. Los nuevos materiales sintetizados pueden actuar como potenciales sólidos anfitriones de especies huéspedes.

La utilización de la síntesis cerámica permitió la formación de las fases (2,1), (2,2) y (2,3) obteniéndose compuestos policristalinos, puros y homogéneos. La fase (2,4) se obtuvo como mezclas de fases, aún variando el método de síntesis.

Las fases (2,1), (2,2) y (2,3) conservan la estructura laminar de las fases de las cuales derivan, constituyendo soluciones sólidas las dos últimas y compuestos de intercalación la fase (2,1). La incorporación del ion M' en las fases $M_2P_2S_6$ no produce cambio de la estructura.

Las propiedades físicas (magnéticas, eléctricas) de las fases (2,2) resultaron ser intermedias a las correspondientes fases límites con una distribución catiónica al azar. Los compuestos (2,3) también mostraron propiedades intermedias respecto de las fases límites.

En lo referente a la utilización de estos compuestos como sólidos anfitriones de especies huéspedes, las fases (2,1) mostraron la capacidad de introducir óxido de polietileno, mientras que las fases (2,2) y (2,3) incluyen especies como potasio, polióxido de etileno, polianilina y 2-[4-(dimetilamino)estiril]-1-etilpiridinio. La incorporación de las especies mencionadas en los compuestos bimetálicos, sigue un mecanismo semejante al encontrado en las fases monometálicas y provocan variaciones en las propiedades físicas de la matriz original.

ABSTRACT

This doctoral thesis proposes the synthesis of bimetallic phases $MM'P_2S_6$. The preparation of these phases can be seen as homocharge or heterocharge substitution of the M^{+2} ions by different metal ions in the corresponding monometallic phases $M_2P_2S_6$ ($M = Mn, Cd, Fe, Ni$). The substitution considered the formation of the compound $M^{+2}Li^+P_2S_6$, $M^{+2}M'^{+2}P_2S_6$, $M^{+2}In^{+3}_{0.66}P_2S_6$ and $M^{+2}Ge^{+4}_{0.5}P_2S_6$ that are denominated phases (2,1), (2,2), (2,3) and (2,4) respectively. The purpose is to obtain new compounds derived from the layered phases $M_2P_2S_6$ ($M = Mn, Cd, Fe$ and Ni) with new structures and physical properties. The new synthesized materials can act as potential solid hosts of guest species.

Homogeneous and well-crystalline materials were obtained for the phases (2,1), (2,2) and (2,3) by the use of the ceramic synthesis. Heterogeneous materials were obtained for phase (2,4), even under varying conditions of the synthetic method.

The phases (2,1), (2,2) and (2,3) keep the lamellar structure of the original phases. The phases (2,2) and (2,3) constitute solid solutions and phase (2,1) corresponds to an intercalation compound. No structural changes were observed by the insertion of M' ions in the monometallic phase $M_2P_2S_6$.

The physical properties (magnetic, electric) of the phases (2,2) result to be intermediate to the corresponding limit phases with a random cationic distribution. Compound (2,3) showed intermediate properties with respect to limit phases.

Considering the interest to use the bimetallic phases as host lattices, we investigated the intercalation of different species into $MM'P_2S_6$. Phases (2,1) have the capacity to insert polyethylene oxide. Phases (2,2) and (2,3) insert potassium, polyethylene oxide, polyaniline and 2-[4-(dimethylamino)styryl]-1-ethylpyridinium species. The incorporation of the mentioned species into the bimetallic compounds follows a similar mechanism to that observed in the monometallic phases. The intercalation of the different species causes variations of the physical properties of the original host.

INTRODUCCIÓN

- I. FORMULACIÓN GENERAL
- II. DISCUSIÓN BIBLIOGRÁFICA
- III. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

INTRODUCCIÓN

I. FORMULACIÓN GENERAL

Este trabajo de tesis se enmarca en una temática que abarca distintos aspectos relativos a la química del estado sólido, concretamente los que se refieren a la obtención de nuevos sólidos inorgánicos con estructuras nuevas, y el estudio de las propiedades físicas de los mismos, que puedan ser de potencial interés por sus aplicaciones. En este aspecto, esta tesis se desarrolla en el ámbito de la ciencia de los materiales, siendo el fin último de la misma la preparación de nuevos sólidos (tiofosfatos bimetálicos) cuyas propiedades puedan ser controladas, tanto por la proporción relativa de los elementos que los componen como por la inclusión de especies huéspedes de diversa naturaleza que, como es sabido, pueden incidir de manera directa en las propiedades físicas del material.

Los compuestos que contienen el anión $(P_2S_6)^{-4}$ constituyen un interesante grupo dentro de la química del estado sólido, debido a que este anión es capaz de distorsionarse de manera adecuada para acomodar cationes en diferentes estados de oxidación, formando compuestos monometálicos $M_x^{+n}(P_2S_6)^{-4}$ y bimetálicos $M_x^{+n}M_y^{+m}(P_2S_6)^{-4}$, los cuales exhiben diferentes ordenamientos estructurales. Además, presentan propiedades eléctricas y magnéticas que los hacen interesantes por sus potenciales usos.

En las Figuras 1 y 2 se muestran algunas estructuras de compuestos monometálicos, las cuales contienen metales en diferentes estados de oxidación. En estas estructuras es posible reconocer dos subunidades; las unidades P_2S_6 y MS_x ($x = 6, 8$), que pueden ser vistas como poliedros, las cuales al unirse forman diferentes ordenamientos estructurales.

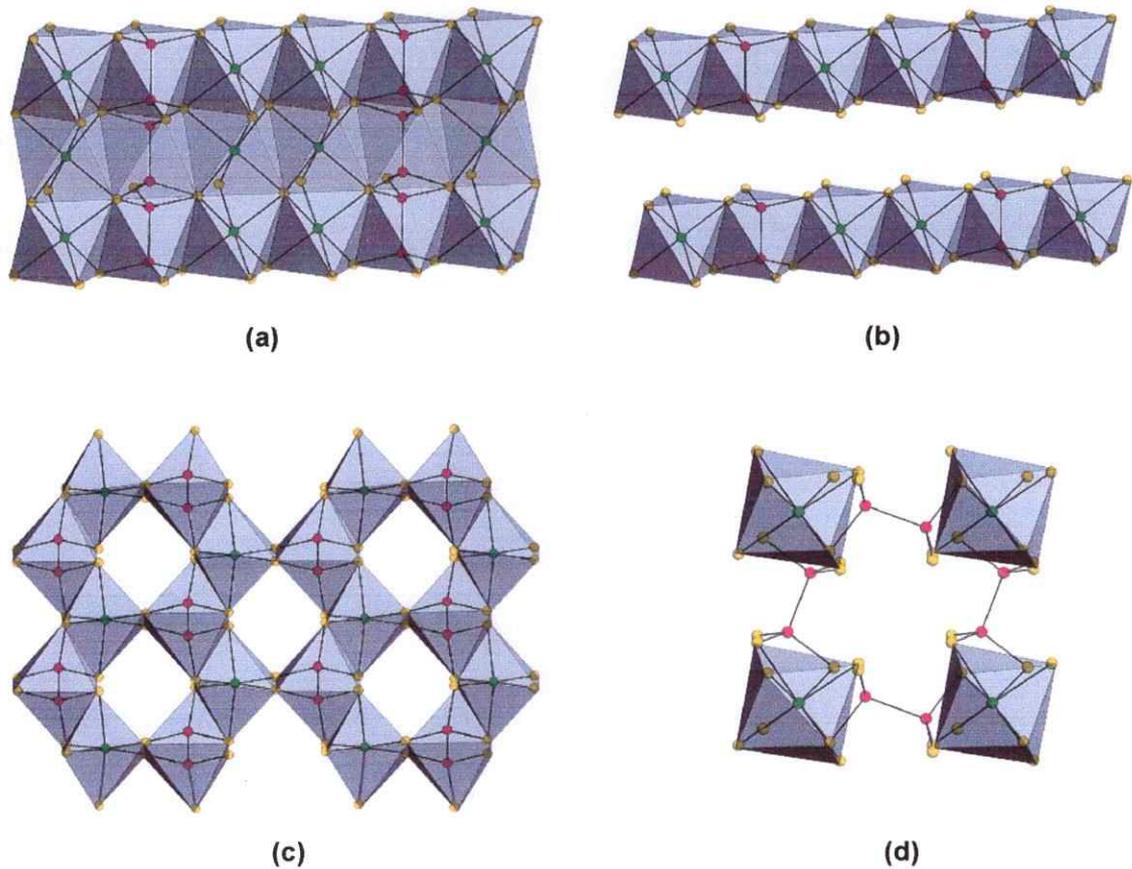


Figura 1. Estructuras de sólidos monometálicos que contienen el anión $P_2S_6^{4-}$: (a) $Li_4P_2S_6$, (b) $Fe_2P_2S_6$, (c) TiP_2S_6 y (d) ZrP_2S_6

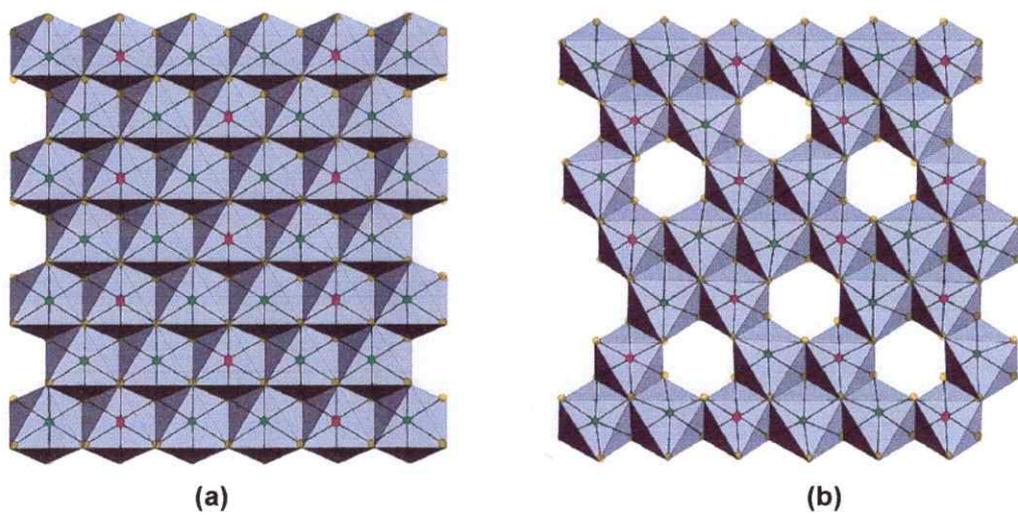


Figura 2. Vista superior de una lámina de los compuestos monometálicos (a) $Fe_2P_2S_6$ y (b) $In_{1.33}P_2S_6$. En la última estructura es posible observar los espacios vacíos en la lámina.

Cuando M en estos compuestos monometálicos es Li^+ , la unión de los octaedros P_2S_6 y MS_6 es a través de caras y aristas formando un sólido tridimensional compacto (Figura 1a) [1]. En cambio, cuando $\text{M} = \text{Fe}^{+2}$ o In^{+3} la unión de las unidades P_2S_6 y MS_6 ocurre solamente a través de las aristas de los octaedros constituyendo compuestos bidimensionales (Figura 1b y 2) [2,3]. Cuando $\text{M} = \text{Ti}^{+4}$ o Zr^{+4} se observan dos casos. En TiP_2S_6 [4], la unión de los octaedros P_2S_6 y MS_6 es a través de las aristas, como se observa en la Figura 1c, y en ZrP_2S_6 [5], la unidad poliédrica MS_8 (dodecaedro) se unen con las unidades P_2S_6 (octaedro) a través de caras (Figura 1d). Estas dos últimas fases son sólidos de estructura tridimensional con canales.

Hay que hacer notar que aún cuando los compuestos $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$ e $\text{In}_{1.33}\text{P}_2\text{S}_6$ son isoestructurales, en el compuesto con indio se observan vacancias en los sitios metálicos debido al estado de oxidación +3 de indio en el sólido (Figura 2); es por eso que la mejor manera de escribir este compuesto es $\text{In}_{1.33}\square_{0.67}\text{P}_2\text{S}_6$ donde \square representa los espacios vacíos [3].

En la Figura 3 se muestran estructuras de compuestos bimetálicos con el anión $(\text{P}_2\text{S}_6)^{-4}$, en donde también es posible reconocer las unidades P_2S_6 y MS_6 . En $\text{K}_2\text{FeP}_2\text{S}_6$ [6] y $\text{K}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$ [7] estas unidades se unen por las caras formando cadenas $[\text{P}_2\text{S}_6\text{-MS}_6\text{-P}_2\text{S}_6]_n$, con los iones potasio ubicados entre las cadenas como se observa en la Figura 3a. En los compuestos $\text{Cd}^{+2}\text{Fe}^{+2}(\text{P}_2\text{S}_6)^{-4}$ y $\text{Ag}^{+1}\text{Cr}^{+3}(\text{P}_2\text{S}_6)^{-4}$ [8,9] las unidades P_2S_6 y MS_6 forman láminas al igual que en el compuesto $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Sin embargo, presentan un ordenamiento catiónico diferente, siendo al azar para $\text{Cd}^{+2}\text{Fe}^{+2}(\text{P}_2\text{S}_6)^{-4}$ y en cadena para $\text{Ag}^{+1}\text{Cr}^{+3}(\text{P}_2\text{S}_6)^{-4}$ (Figura 3b,c).

La preparación de las fases bimetálicas puede ser vista como la sustitución catiónica homocarga o heterocarga de fases monometálicas $\text{M}_x^{+n}(\text{P}_2\text{S}_6)^{-4}$ conocidas (fases límites), lo cual ha permitido modificar la estructura y/o modular las propiedades físicas del material. Un ejemplo es la

sustitución heterocarga en la fase $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$ con potasio para formar la fase $\text{K}_2\text{FeP}_2\text{S}_6$, que además de provocar una transformación dimensional del sólido

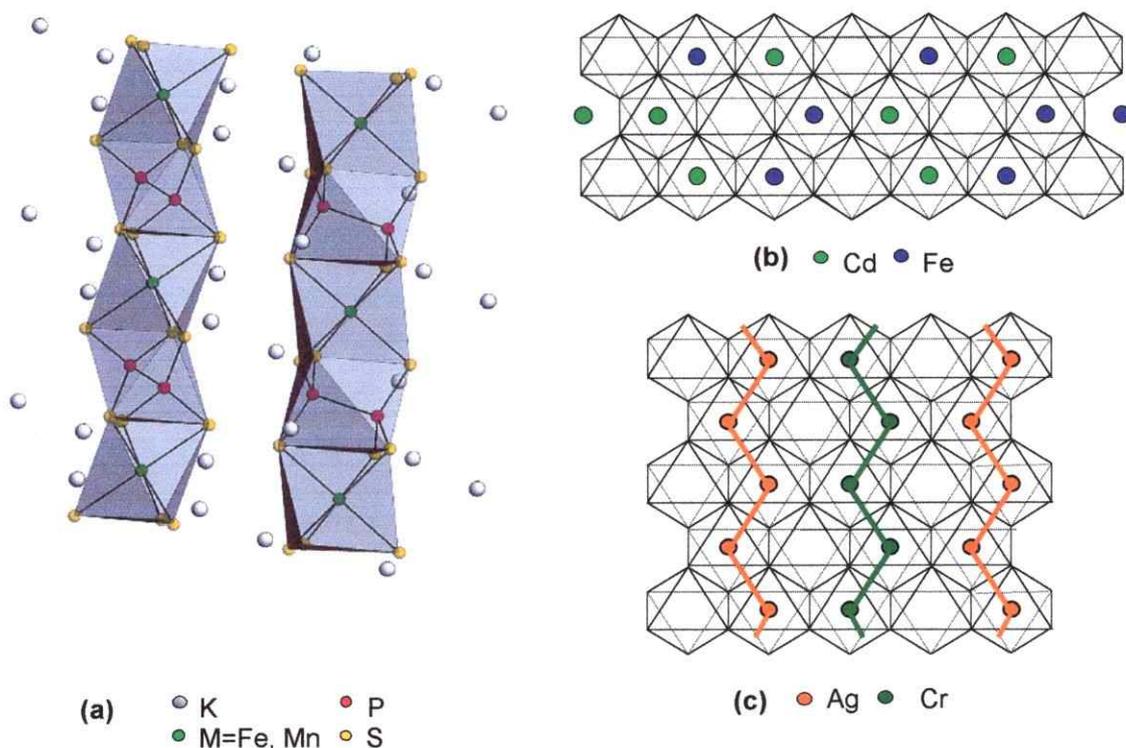


Figura 3. Estructuras de sólidos bimetálicos (a) $\text{K}_2\text{MP}_2\text{S}_6$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$), (b) CdFeP_2S_6 y (c) AgCrP_2S_6 .

al pasar de un sólido bidimensional a otro monodimensional, provoca una disminución en la temperatura de transición del comportamiento antiferromagnético [7]. Otro ejemplo, es el compuesto $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PS}_3$ que se obtiene como resultado de una sustitución catiónica heterocarga de la fase monometálica de $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, lo cual provoca un aumento de la conductividad iónica comparada con la fase límite. Como último ejemplo, se tiene la modulación del comportamiento magnético en $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$ al introducir un ion diamagnético como Cd^{+2} (sustitución homocarga) [10]. Así, como lo indican los ejemplos anteriores, se logra obtener compuestos bimetálicos que presentan modificaciones de ciertas propiedades físicas y en otros casos cambios estructurales producto de la combinación de iones metálicos con el anión $(\text{P}_2\text{S}_6)^{-4}$.

La modificación química de compuestos monometálicos conocidos ofrece la oportunidad de estudiar la variación o modificación de las propiedades fisicoquímicas de estos sistemas al sustituir iones M con pares de iones diferentes y que, en ciertas ocasiones, logra la modificación estructural.

De la amplia gama de compuestos, tanto monometálicos como bimetalicos, que contienen el anión $(P_2S_6)^{4-}$, destaca la familia de los calcogenofosfatos de metales de transición $M^{+2}_2(P_2S_6)^{4-}$ con $M^{+2} = Cd^{+2}, Fe^{+2}, Mn^{+2}, Ni^{+2}$ (Figura 4). La importancia de estos compuestos laminares radica en su potencial uso en baterías de estado sólido (inserción reversible y topotáctica de una especie huésped). Desde el punto de vista de ciencia básica, el interés por estos compuestos se debe a que presentan propiedades físicas y químicas que no son comunes de encontrar en materiales tridimensionales [11,12]. Por estas cualidades se consideró la modificación de la composición química de estos compuestos, de modo de obtener nuevos sólidos que presenten propiedades físicas interesantes como los compuestos monometálicos de los cuales derivan.

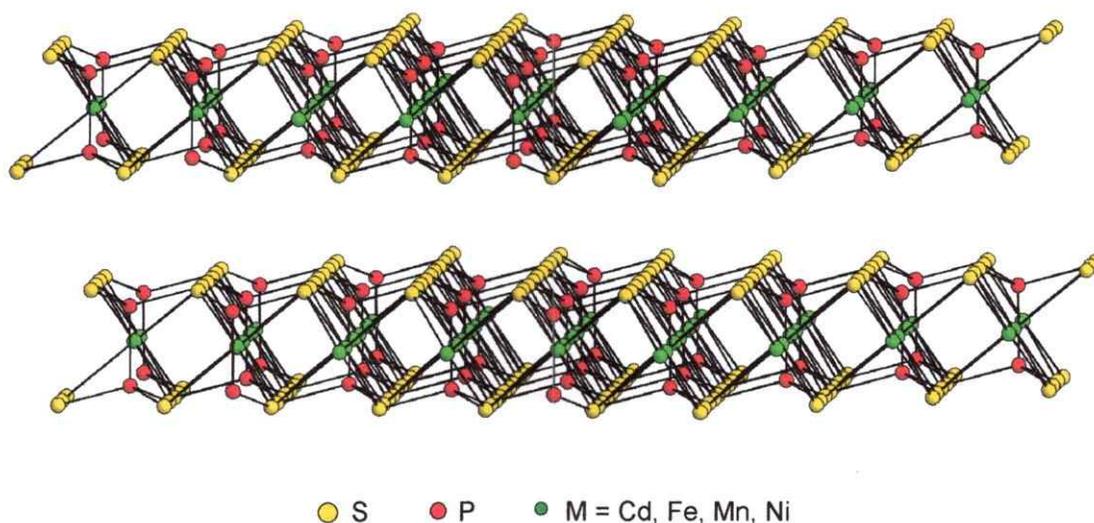


Figura 4. Vista en perspectiva de los calcogenofosfatos MPS_3 . Las láminas están paralelas al plano (a, b) . El eje c es perpendicular al plano de las láminas.

Otra característica de los calcogenofosfatos de metales de transición, $M^{+2}(P_2S_6)^{-4}$ con $M^{+2} = Cd^{+2}, Fe^{+2}, Mn^{+2}$ y Ni^{+2} , que hace aún más interesante su estudio, es que son capaces de aceptar diferentes especies huéspedes en su espacio interlaminar a través de reacciones de *transferencia catiónica* (reacción que no ha sido descrita para otras matrices laminares) [13]. Es así, que en las matrices $MnPS_3$ y $CdPS_3$ se informa la incorporación de especies tan grandes como el polímero de polióxido de etileno (POE) [14,15] y de polianilina (PANI), presentando este último fotoconductividad [16]. También se menciona la inserción de cromóforos como el catión 4-[2-(4-dimetilaminofenil)etenil]-1-metil piridinio (DAMS) formando compuestos como $Cd_{0.86}PS_3(DAMS)_{0.28}$ y $Mn_{0.86}PS_3(DAMS)_{0.28}$ con propiedades adecuadas para ser utilizados en óptica no lineal [17]. La intercalación de tierras raras (Nd^{+3} , Sm^{+3} y Eu^{+3}) en la matriz $CdPS_3$ hacen al material adecuado para aplicaciones como dispositivo electroluminiscente [18]. La incorporación de piridina en $FePS_3$ (antiferromagnético) provoca una magnetización espontánea del material [19] y la incorporación de 2,2' bipyridina en $MnPS_3$ (antiferromagnético) conduce a un compuesto ferromagnético [20].

La característica de intercalar diferentes especies puede o no ser mantenida en los compuestos bimetálicos obtenidos por sustitución catiónica en los compuestos MPS_3 . Si esta capacidad se mantiene, cuando se sintetizan compuestos bimetálicos, se podrían obtener nuevas matrices que podrían presentar una modulación o modificación de las propiedades físicas del material original.

Aunque se han preparado diversos compuestos bimetálicos, en donde se han variado las propiedades físicas y/o cambiado drásticamente la estructura, no se han realizado estudios sistemáticos en la sustitución catiónica para una determinada familia de compuestos. Tampoco se ha realizado un estudio de la posibilidad de actuar como sólidos anfitriones frente a la inserción de diferentes especies huéspedes.

Considerando la gran capacidad del anión $(P_2S_6)^{4-}$ de formar diferentes compuestos, tanto monometálicos como bimetálicos, con diversas estructuras y que dentro de la amplia familia de compuestos que poseen este anion, la fase $M^{+2}_2P_2S_6$ ($M^{+2} = Cd^{+2}, Fe^{+2}, Mn^{+2}, Ni^{+2}$) constituye una familia que posee una marcada anisotropía en sus propiedades físicas y además presenta reacciones de intercalación que no se ha encontrado en otras fases laminares, en esta tesis, se propone sintetizar nuevos compuestos bimetálicos $MM'P_2S_6$ por sustitución catiónica homocarga y heterocarga de las matrices monometálicas $M^{+2}_2P_2S_6$ ($M^{+2} = Cd^{+2}, Fe^{+2}, Mn^{+2}, Ni^{+2}$).

El propósito de la modificación de la composición química de los compuestos $M^{+2}_2P_2S_6$ (2D) para obtener los compuestos bimetálicos $MM'P_2S_6$ es lograr obtener compuestos cuyas propiedades físicas (eléctricas y magnéticas) determinadas por su composición y estructura (la cual se puede ser 1D, 2D o 3D), sean moduladas o modificadas por la combinación binaria de los metales M y M'. La sustitución homocarga busca la modulación de las propiedades fisicoquímicas y la sustitución heterocarga el cambio de tales propiedades producto de la modificación estructural. Dicho interés estriba fundamentalmente en su repercusión tanto en aspectos de investigación básica como en sus aplicaciones en diversos campos de tecnología avanzada.

Los nuevos compuestos bimetálicos pueden potencialmente actuar como sólidos anfitriones de especies huéspedes, debido a que derivan de compuestos monometálicos que presentan esta característica. De este modo, se plantea la inserción química de diferentes especies en los compuestos bimetálicos obtenidos, con el propósito de determinar su capacidad de actuar como sólidos anfitriones. La inserción de diferentes especies entregaría al material nuevas propiedades físicas dependiendo de la especie insertada en cuestión.

II. DISCUSIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. CALCOGENOFOSFATOS DE METALES DE TRANSICIÓN

2.1.1. Métodos de síntesis

a) Método cerámico

Los calcogenofosfatos de metales de transición MPS_3 ($M^{+2} = Cd^{+2}, Fe^{+2}, Mn^{+2}, Ni^{+2}$) se pueden sintetizar por el *método cerámico*, que consiste en calentar a altas temperaturas los elementos puros en polvo, que constituyen los compuestos a preparar, en ampollas de cuarzo selladas al vacío [2,21,22]. Esta técnica presenta dos variantes, la técnica por transporte de vapor (TV) y la de combinación directa (CD) [23,24]. La técnica CD consiste en calentar las ampollas de cuarzo, con los elementos puros en polvo, selladas al vacío a 750 °C, obteniéndose luego de 3 semanas, compuestos en polvo poco cristalinos. En el caso de la técnica TV las ampollas de cuarzo se calientan en un horno tubular utilizando yodo como gas transportador, con un gradiente de temperatura de 750-690 °C por 6 a 10 días, logrando obtener cristales de mayor tamaño, acortando el tiempo de síntesis.

La síntesis por el método cerámico de compuestos bimetálicos $M_{1-x}M'_xP_2S_6$ puede producir mezcla de fases. Una manera para obtener estas fases homogéneas es utilizar cantidades estequiométricas de MPS_3 y $M'PS_3$ y calentar a temperaturas moderadas ($\cong 500$ °C). Sin embargo, en general se informa en literatura la síntesis de los compuestos bimetálicos por el método cerámico. Así se sintetizan, por el método cerámico los compuestos $Zn_{1-x}Fe_xPS_3$ [25], $Cd_{1-x}Fe_xPS_3$ [26] y $Pb_{2x}Sn_{2(1-x)}P_2S_6$ [27].

En aquellos casos que no es posible utilizar MPS_3 o $M'PS_3$ como material de partida para la síntesis de las fases bimetálicas, debido a la no-existencia de estas fases monometálicas, los compuestos se preparan desde sus elementos

con una cantidad considerable de agente transportador para ayudar a la homogeneidad de los productos. Es así, que los compuestos sustituidos del tipo $M^{+3}_{1-x}M^{+1}_xPS_3$ y $M^{+2}_{1-x}M^{+1}_xPS_3$ se pueden preparar solamente por el método cerámico. Ejemplos los constituyen los compuestos ($M^{+3}_{1-x}M^{+1}_xPS_3$): $Cr_{0.5}Cu_{0.5}PS_3$ [28], $V_{0.5}Ag_{0.5}PS_3$ [9], $V_{0.5}Cu_{0.5}PS_3$ [29], $Cu_{0.5}In_{0.5}PS_3$ [30]; y ($M^{+2}_{1-x}M^{+1}_xPS_3$): $Mn_{1-x}M_{2x}PS_3$ ($M = Cu, Ag$) [10].

Para la mayoría de las fases calcofosfatos se utiliza altas temperaturas en la síntesis ($T=650-800$ °C) cuyo efecto puede conducir a la descomposición del material. Por lo tanto, la elección de la temperatura es esencial para obtener un material puro, especialmente cuando se preparan cantidades importantes de material (> 1 g).

b) Método mezcla fundente

El método de *mezcla fundente* es otro medio para la obtención de nuevos sólidos que contienen el anión calcofosfato $(P_yQ_z)^n$ ($Q = S, Se$). Este método consiste en una reacción entre el metal y una mezcla de punto de fusión mínimo del tipo $A_2Q/P_2Q_5/Q$ con $A =$ metal alcalino y $Q = S, Se$ a baja temperatura (160-500 °C). En general, este método favorece la formación de compuestos cinéticamente estables y con una gran diversidad estructural, en el cual el metal alcalino forma parte de la nueva estructura. El método de la mezcla fundente permite la formación de nuevas fases controlando las cantidades de P_2Q_5 , Q y la temperatura [31].

Una variante de este método es utilizar un fundido entre M y P_2Q_5/Q ($M \neq$ metal alcalino, $Q = S, Se$) con un exceso de P_2Q_5 el cual también se realiza a baja temperatura (500 °C). Lo anterior ha permitido la síntesis de sólidos que no contienen metal alcalino en su estructura. Así, se ha logrado la formación del calcogenofosfato β - $Bi_4(P_2Se_6)_3$ utilizando una mezcla entre Bi , P_2Se_6 y Se [32].

2.1.2. Aspectos estructurales

a) Calcogenofosfatos de metales de transición $M_2P_2S_6$

Una de las particularidades de los MPS_3 es que su estructura puede ser vista de diferentes maneras, dependiendo de las propiedades que se desean explicar:

- En un caso (Figura 5a), se puede considerar como sulfuros de metal y fósforo. Usando la fórmula $M_{2/3}(P_2)_{1/3}S_2$ pueden ser considerados como disulfuros en que un tercio de los sitios catiónicos son sustituidos por pares de átomos de fósforo. Así su similitud con TiS_2 que se utiliza como cátodo en baterías de litio secundarias. Las fases MPS_3 incorporarían 3 veces más litio que TiS_2 .
- En otro caso (Figura 5b), la fase es visualizada como una sal constituida de cationes M^{+2} y aniones $(P_2S_6)^{-4}$, lo cual permite explicar la reactividad frente a la intercalación por transferencia catiónica. Debido a la microdisolución de estos compuestos, es posible lograr la salida de cationes de la lámina para incorporar diferentes especies catiónicas en el espacio interlaminar.

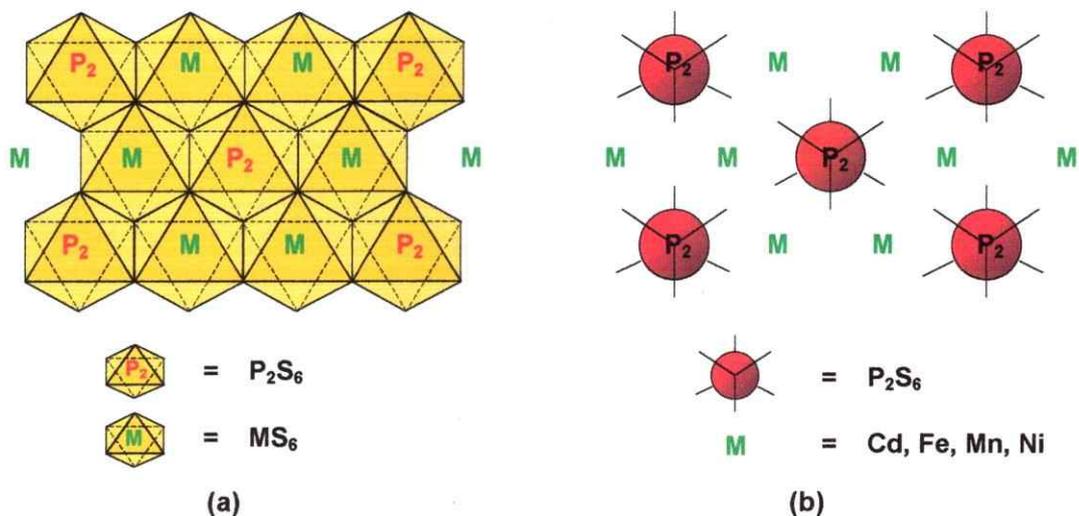


Figura 5. Representación estructural de las fases MPS_3 (a) como octaedros MS_6 y P_2S_6 , (b) considerada como una sal de iones M^{+2} y $(P_2S_6)^{-4}$.

La estructura de los MPS_3 , con M en estado de oxidación +2, está estrechamente relacionada con la estructura del cloruro de cadmio (Figura 6), en que el metal y pares de átomos de fósforo se encuentran en la posición del cadmio y los átomos de azufre ocupan la posición del cloro. De esta manera el catión metálico y pares de átomos de fósforo se encuentran en un entorno aproximadamente octaédrico en una red cúbica compacta distorsionada de átomos de azufre.

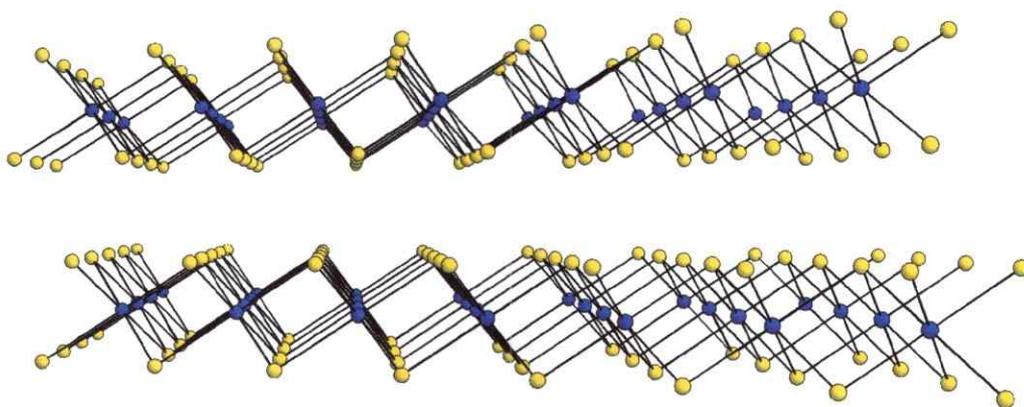


Figura 6. Estructura de cloruro de cadmio, $CdCl_2$.

Se conocen las estructuras cristalinas de las fases $FePX_3$ ($X = S, Se$) [2] a partir de mediciones de difracción de rayos X en monocristales. La fase $FePS_3$ presenta una simetría monoclinica, cristalizando en el grupo espacial $C2/m$.

b) Fases sustituidas $M_{2-x}M'{}_xP_2S_6$

Pocos años después de informada en literatura la síntesis de los MPS_3 diversos autores aumentaron el número de esta familia al sustituir el catión M^{+2} por $0.5M^{+1}$ y $0.5M^{+3}$ (sustitución heterogénea). Los primeros compuestos sintetizados corresponden a $Cu^{+1}0.5Cr^{+3}0.5PS_3$ [28] y $Ag^{+1}0.5Cr^{+3}0.5PS_3$ [9] explicando la existencia de estos compuestos por la gran estabilidad del Cr^{+3} en sitios octaédricos. Después se obtuvo el compuesto de valencia mixta $V_{0.78}PS_3$

($V^{+2}_{0.34}V^{+3}_{0.44} \square_{0.22}PS_3$). Esto sugirió la posibilidad de estabilizar el V^{+3} al combinarlo con Ag^{+1} en un compuesto del tipo $M^{+1}_{0.5}M^{+3}_{0.5}PS_3$. Así se sintetizó $Ag_{0.5}^{+1}V_{0.5}^{+3}PS_3$ y su equivalente con selenio $Ag_{0.5}^{+1}V_{0.5}^{+3}PSe_3$ [9]. También se ha sintetizado el equivalente con cobre $Cu_{0.5}^{+1}V_{0.5}^{+3}PS_3$ [29] y otras fases que contienen plata como $Ag_{0.5}^{+1}Sc_{0.5}^{+3}PS_3$ [8] y $Ag_{0.5}^{+1}In_{0.5}^{+3}PS_3$ [9].

Otras sustituciones heterocarga son aquellas en que M^{+2} de las fases MPS_3 , es reemplazado por $(1-x)M^{+2}$ y $(2x)M^{+1}$, generando compuestos $M^{+2}_{1-x}Cu^{+1}_{2x}PS_3$ ($M = Mn, Cd, x=0.13$) y $M^{+2}_{0.5}Ag^{+1}PS_3$ ($M = Mn, Cd$) [9,10,33]. También se ha reemplazado M^{+2} por $0.5M^{+2}$ y $0.5M^{+2}$ (sustitución homocarga) obteniéndose las fases $Zn_{1-x}Fe_xPS_3$ ($0 \leq x \leq 1$) [25], $Fe_{1-x}Cd_xPS_3$ ($x = 0.2-0.8$) [8], en donde se ha estudiado el efecto de introducir un metal diamagnético en una matriz antiferromagnética.

Los compuestos $M^{+1}_{0.5}M^{+3}_{0.5}PS_3$, fuera del interés de constituir una nueva familia de compuestos laminares, se distinguen por la especial distribución de los cationes en la red, lo cual determina ciertas propiedades físicas del material tal como el comportamiento magnético. El ordenamiento de los metales en estos compuestos puede ser triangular o en zig-zag. Este hecho se ha relacionado con la razón entre los radios catiónicos (o distancia M-S), encontrándose que para razones cercanas a 1, el ordenamiento es triangular. En cambio, cuando la razón se aleja de este valor el ordenamiento es en zig-zag. En la Tabla 1 se dan ejemplos que ilustran lo anterior. En el

Tabla 1. Relación de los radios catiónicos y el tipo de subred en las fases $M^{+1}_{0.5}M^{+3}_{0.5}PS_3$. D y d corresponden a las distancias $M^{+3}-S$ y $M^{+1}-S$ respectivamente.

Compuesto	D	d	D/d	Subred
$Ag_{0.5}Cr_{0.5}PS_3$	2.81	2.43	1.16	cadena
$Ag_{0.5}V_{0.5}PS_3$	2.78	2.47	1.13	cadena
$Cu_{0.5}Cr_{0.5}PS_3$	2.65	2.45	1.08	triángulos
$Ag_{0.5}In_{0.5}PS_3$	2.78	2.65	1.05	triángulos

caso de $Ag_{0.5}^{+1}In_{0.5}^{+3}PS_3$ los cationes forman triángulos, en cambio en el caso de $Ag^{+1}_{0.5}Cr^{+3}_{0.5}PS_3$ y $Ag_{0.5}^{+1}V_{0.5}^{+3}PS_3$ se observa un ordenamiento en zig-zag (Figura 7) [9]. En $Cu^{+1}_{0.5}Cr^{+3}_{0.5}PS_3$ se observa un ordenamiento triangular



similar que en $\text{Ag}_{0.5}^{+1}\text{In}_{0.5}^{+3}\text{PS}_3$. Sin embargo, los átomos de cobre pueden ocupar sitios octaédricos como Cu_2S_6 .

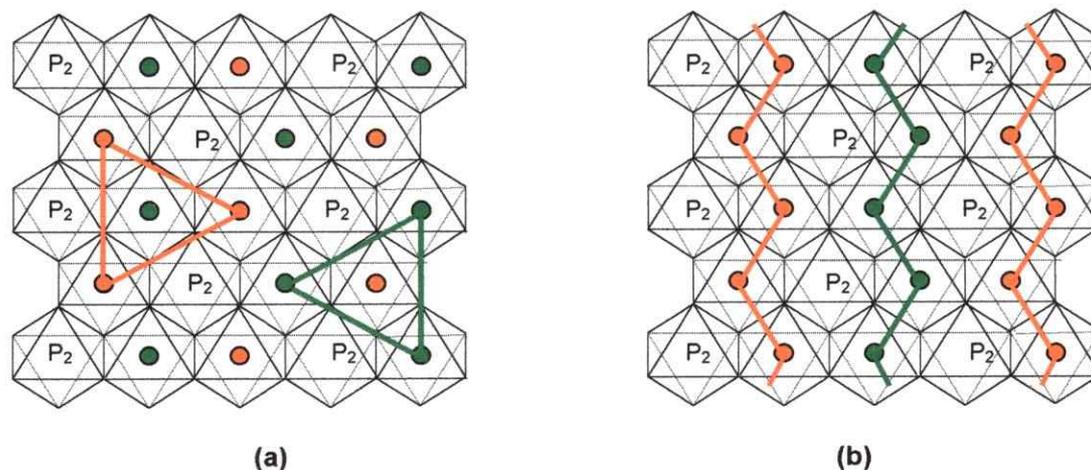


Figura 7. Ordenamiento catiónico en los compuestos $M^{+1}_{0.5}M^{+3}_{0.5}PS_3$ (a) triangular, (b) lineal.

Cuando la diferencia de radios entre los cationes es $\gg 1$ se destruye la estructura laminar, obteniéndose fases con ordenamientos diferentes. Los compuestos $\text{KFe}_{0.5}\text{PS}_3$ [6] y $\text{KMn}_{0.5}\text{PS}_3$ [7] constituyen compuestos 1D en donde los octaedros de átomos de azufre se encuentran unidos por una de sus caras formando cadenas. En el interior de estos octaedros se encuentran los átomos M ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) y pares de átomos de fósforo (P_2). Las cadenas aniónicas se encuentran balanceadas con los cationes potasio (Figura 3a).

2.2. MÉTODOS DE INTERCALACIÓN EN CALCOGENOFOSFATOS DE METALES DE TRANSICIÓN

El término "intercalación" se refiere a la inserción reversible y topotáctica de átomos, moléculas o iones (especie huésped) en la red de un sólido (anfitrión). De acuerdo con esta definición, tales sólidos proporcionarían un sistema interconectado de posiciones vacías con una geometría y unos niveles de energía adecuados para facilitar la migración de las especies huéspedes desde la superficie hasta el interior de la matriz anfitrión.

Las reacciones de intercalación que serán estudiadas en el presente trabajo están relacionadas directamente con los calcogenofosfatos de metales de transición y se pueden generalizar como se indica en la Ecuación 1, donde G es la especie huésped que se intercala y MPS_3 la matriz anfitriona.



Un amplio número de especies químicas tiene capacidad de actuar como huéspedes en reacciones de intercalación en matrices sólidas de distintos materiales. Dichas especies de naturaleza inorgánica, orgánica u organometálica pueden ser insertadas en forma neutra o iónica, dependiendo de las propiedades de la matriz anfitrión. En la Tabla 2 se recogen ejemplos de especies iónicas y moleculares que pueden ser intercaladas en calcogenofosfatos [16,18,34-46].

Tabla 2. Ejemplos de especies que exhiben reacciones de intercalación en calcogenofosfatos laminares MPS_3 [16,18,34-46].

Tipo de especie	Especies huésped
Iones atómicos	Li^+ , Na^+ , K^+ , Nd^{+3} , Sm^{+3} , Eu^{+3} , In^{+3} , Ga^{+3}
Iones moleculares	$Co(\eta-C_5H_5)_2^+$, $Cr(\eta-C_6H_6)_2^+$, $PANI^+$, $DAMS^+$, SPR^+ , PyH^+ , TTF^+ , MV^{+2} , $C_{12}TMA^+$, $Ru(2,2'-bpy)_3^{+2}$.
Moléculas neutras y polímeros	POE, PPG, PyH, $Co(\eta-C_5H_5)_2$, $Cr(\eta-C_6H_6)_2$

* Ver tabla de abreviaturas y símbolos

Existen diversos métodos de síntesis, utilizados con éxito, en la preparación de compuestos de intercalación de especies iónicas y moleculares en los calcogenofosfatos de metales de transición. Estos métodos de síntesis pueden ser divididos en 5 grupos:

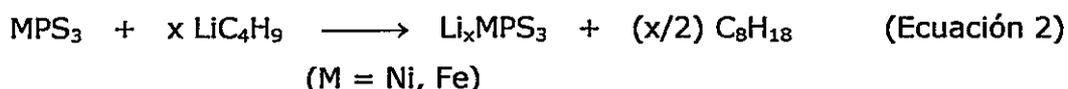
- Reacción por transferencia electrónica (síntesis directa)
- Reacción por transferencia catiónica (síntesis directa)
- Proceso de intercambio catiónico (síntesis indirecta)
- Métodos de floculación
- Métodos de ultrasonido

Una descripción de los diferentes métodos nombrados anteriormente es lo que se entrega a continuación.

2.2.1. Reacción por transferencia electrónica (síntesis directa)

Esta reacción consiste en provocar la reducción de la matriz, lo cual trae como consecuencia la incorporación de la especie catiónica en el espacio interlaminar.

Un agente químico utilizado para la intercalación de litio en los calcogenofosfatos MPS_3 y dicalcogenuros MX_2 es el n-butil-litio (LiC_4H_9) [34]. La reacción del n-butil-litio con las matrices MPS_3 produce un compuesto de intercalación con los cationes litio ocupando el espacio interlaminar. Esta técnica ha sido utilizada en reacciones de intercalación de dicalcogenuros MX_2 . La reacción procede según la ecuación 2



Debido a que la *transferencia electrónica* involucra la oxidación de la especie huésped y la entrega de electrones a la matriz anfitriona, es necesario considerar el poder reductor del huésped y el potencial de reducción del

anfitrión. Por ejemplo, el cobaltoceno $[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (potencial de ionización 5,5 eV) es intercalado en TaS_2 y FeOCl , pero el ferroceno $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (potencial de ionización 6,8 eV) es solo intercalado en la red anfitriona más oxidante FeOCl .

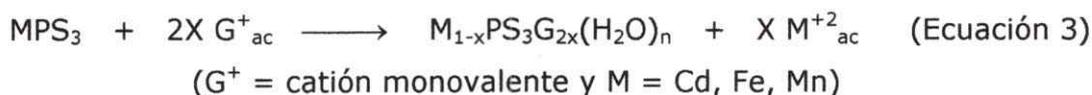
Reacciones de intercalación que involucran especies orgánicas, organometálicas e inorgánicas están dados en la Tabla 3 [34,37,46,47].

Tabla 3. Intercalación de especies huéspedes en MPS_3 [34,37,46,47].

Reacción	Productos	Condiciones
$0.4 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{CdPS}_3$	$\longrightarrow \text{CdPS}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{0.4}$	80 °C, 3 d
$0.4 \text{ Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2 + \text{FePS}_3$	$\longrightarrow \text{FePS}_3[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]_{0.4}$	Tolueno
$0.3\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2 + \text{ZnPS}_3$	$\longrightarrow \text{ZnPS}_3[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]_{0.3}$	Tolueno, 130 °C
$n\text{-BuLi} + \text{NiPS}_3$	$\longrightarrow \text{NiPS}_3\text{Li}_x$	Hexano, 80 °C
$x\text{Na}_2\text{S} + \text{NiPS}_3$	$\longrightarrow \text{NiPS}_3\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_y$	Na_2S 0.5 M, 12 h.

2.2.2. Reacción por transferencia catiónica (síntesis directa)

Las matrices MPS_3 reaccionan con distintos tipos de sales G^+X^- en solución acuosa para formar compuestos de intercalación del tipo $\text{M}_{1-x}\text{PS}_3\text{G}_{2x}(\text{H}_2\text{O})_n$. En estos compuestos, el balance de carga se mantiene por la pérdida de un M^{+2} desde la región intralaminar por dos iones G^+ que ocupan los espacios interlaminares. (Ecuación 3).



Las matrices MPS_3 con $\text{M} = \text{Mn}^{+2}$ reaccionan en condiciones suaves, en cambio aquellas con $\text{M} = \text{Cd}^{+2}$ y Fe^{+2} requieren un complejante como EDTA para remover el metal. Esta inusual intercalación química, basada en un proceso de "transferencia catiónica", no ha sido descrita en otras matrices laminares. Ejemplos de intercalación por transferencia catiónica se dan en la Tabla 4 [48,35].

Tabla 4. Condiciones generales para la intercalación por transferencia catiónica en las fases MPS_3 [35,48].

Reacción	Productos	Condiciones
$MnPS_3 + 2x K^+Cl^- \longrightarrow$	$Mn_{1-x}PS_3K_{2x}(H_2O)_n + xMn^{+2} + 2xCl^-$	$H_2O, 20\text{ }^\circ C, 1\text{ h}$
$CdPS_3 + 2x CoCp_2^+I^- \longrightarrow$	$Cd_{1-x}PS_3(CoCp_2)_{2x}(solv.)_n + xMn^{+2} + 2xI^-$	$Etanol, 60\text{ }^\circ C, 1\text{ d}$
$CdPS_3 + 0.5 K^+Cl^- \longrightarrow$	$Cd_{0.75}PS_3K_{2x}(H_2O)_n + 0.25Cd^{+2} + 0.5Cl^-$	0.1 M EDTA $pH\ 10, 20\text{ }^\circ C, 2\text{ d}$
$ZnPS_3 + 2x CoCp_2^+I^- \longrightarrow$	$Zn_{1-x}PS_3(CoCp_2)_{2x}(solv.)_n + xZn^{+2} + 2xI^-$	$Etanol, 60\text{ }^\circ C, 1\text{ d}$
$FePS_3 + 2x CoCp_2^+I^- \longrightarrow$	$Fe_{1-x}PS_3(CoCp_2)_{2x}(H_2O)_n + xFe^{+2} + 2xI^-$	$H_2O, EDTA$
$NiPS_3$	No hay reacción	

2.2.3. Proceso de intercambio catiónico (síntesis indirecta)

Una vez que el compuesto de intercalación ha sido formado, la especie huésped puede ser reemplazada por inmersión del material en una solución concentrada del otro huésped potencial. Por ejemplo, el intercambio del ion sodio por el ion litio en TiS_2 como se ilustra en la Ecuación 4



Mediante este tipo de procesos, se logra la intercalación de cationes de mayor tamaño, que no son capaces de formar compuestos de intercalación por métodos de síntesis directa. Ejemplos de otras reacciones se muestran en la Tabla 5 [16,39,41].

Tabla 5. Ejemplos de intercalación por intercambio iónico en los MPS_3 [16,39,41].

Reacción	Productos	Condiciones
$Fe_{1-x}PS_3[(CH_2CH_2)_4N]_{2x} + TTF^+ \longrightarrow$	$Fe_{1-x}PS_3(TTF)_{2x}$	$Acetonitrilo, 2\text{ d}, 50\text{ }^\circ C$
$Mn_{1-x}PS_3(pyH)_{2x} + SP-R^+ \longrightarrow$	$Mn_{1-x}PS_3(SP-R)_{2x}$	$Metanol, 10\text{ h}, 60\text{ }^\circ C$
$Cd_{1-x}PS_3K_{2x} + PANI^+ \longrightarrow$	$Cd_{1-x}PS_3(PANI)_{2x}$	$N\text{-metilformamida/agua } 1:1, 5\text{ d.}$

2.2.4. Métodos de floculación

El compuesto de intercalación, es decir, el compuesto que posee una especie huésped en su espacio interlamilar, puede ser deslaminado o exfoliado en un determinado solvente dejando al compuesto susceptible de sufrir un rápido intercambio con cationes que pueden ser agregados a la solución.

La dispersión del compuesto de intercalación, puede ser floculada por la adición de una solución que contenga otro catión en solución. Por ejemplo, el proceso de intercalación del cluster catión $[\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PET}_3)_6]^{+2}$ en TaS_2 es posible por la exfoliación inicial de $\text{Na}_{0.33}\text{TaS}_2$ en solución de N-metilformamida/agua y la posterior floculación de la matriz TaS_2 por intercalación con el huésped $[\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PET}_3)_6]^{+2}$ para formar el correspondiente compuesto de intercalación $[\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PET}_3)_6]_x\text{TaS}_2$ [49].

2.2.5. Métodos de ultrasonido

Uno de los mayores problemas en reacciones de intercalación es el tiempo y las altas temperaturas requeridas. Recientemente el tratamiento de las mezclas de reacción con ultrasonido ha incrementado el porcentaje de intercalación de especies huéspedes orgánicos y organometálicos en redes anfitrionas como MoO_3 , ZrS_2 y TaS_2 .

Los efectos de la sonicación son formar una dispersión coloidal de la red anfitriona, lo que permitiría una mayor eficiencia en la intercalación, la disminución de la temperatura y el tiempo de reacción. Al agregar una especie huésped apropiada a la solución se logra la floculación de la matriz y la formación del compuesto de intercalación. Así se ha logrado la intercalación de PANI en los MPS_3 ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Mn}$). El proceso de intercalación involucra la sonicación del compuesto de intercalación $\text{K}_{2x}\text{M}_{1-x}\text{PS}_3$ con PANI [16].

2.3. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS CALCÓGENOFOSFATOS Y COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN

2.3.1. Propiedades eléctricas

a) Calcógenofosfatos de metales de transición $M_2P_2S_6$

Los calcógenofosfatos $M_2P_2S_6$ con $M = Cd, Fe, Mn$ y Ni presentan un comportamiento de semiconductor. Su comportamiento queda descrito según la ecuación 5, donde σ_0 y E_a representan el factor preexponencial y la energía de activación respectivamente

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT) \quad (\text{Ecuación 5})$$

Estos valores se resumen en la Tabla 6 además de los valores a temperatura ambiente para los diferentes MPS_3 [50-53].

Tabla 6. Conductividad de monocristales a temperatura ambiente, factor preexponencial (σ_0) y energía de activación E_a obtenido de la curva de conductividad vs $1/T$ de los MPS_3 [50-53].

Compuesto	$\sigma_{T_{amb}}$ ($S\ cm^{-1}$)	σ_0 ($S\ cm^{-1}$)	E_a (eV)
NiPS ₃	2.06×10^{-10}	3.35×10^3	0.79
MnPS ₃	$< 10^{-9}$	-	-
FePS ₃	2.32×10^{-9}	1.67×10^1	0.60
CdPS ₃	$< 10^{-10}$	1.99×10^1	0.69

Un esquema simplificado de los niveles de energía de los calcógenofosfatos, que considera una naturaleza iónica débil del enlace M-S, se aprecia en la Figura 8 [52]. Los cluster de $(P_2S_6)^{4-}$ e iones M^{+2} son tratados separadamente.

Las bandas de valencia corresponden a los orbitales $3p_x p_y$ y $3s$ del enlace P-S y al orbital $3p_z$ del enlace P-P que une dos unidades PS_3 . Tales bandas corresponden a las bandas denominadas A y B en la Figura 8. Los orbitales

antienlazantes $3p_z$ de P-P y S corresponden a E y F en la Figura 8. Los orbitales d del ion M^{+2} constituyen un set de niveles que son desdoblados en un campo cristalino octaédrico, los cuales se encuentran sobre la banda B en la Figura 8.

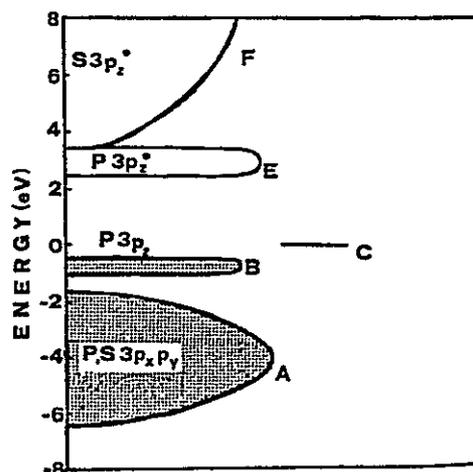


Figura 8. Niveles de energía simplificada para la estructura de banda para $NiPS_3$. A y C denota las bandas de valencia correspondientes a la hibridación $3p_x p_y$ de P y S, y de $3p_z$ orbital enlazante P-P, respectivamente. E y F representan las bandas de conducción de baja energía consistente del orbital antienlazante $3p_z^*$ de S y P. Los niveles de los orbitales d se denotan por C [52].

b) Calcogenofosfatos sustituidos $M_{2-x}M'_{x}P_2S_6$

Medidas de conductividad para fases bimetálicas no abundan en la literatura. Así, uno de los pocos ejemplos lo constituye el compuesto $Mn_{1-x}Cu_xPS_3$. Se ha encontrado que esta fase presenta una muy baja conductividad. Sin embargo, al producirse un aumento de temperatura desde los 300 a 600 K se provoca un aumento de la conductividad en cuatro órdenes de magnitud. Lo anterior se asocia a la alta movilidad de los iones Cu^{+1} en sitios octaédricos; este movimiento aumenta al incrementar la temperatura [10].

c) Compuestos de intercalación

La inserción de TTF^+ en FePS_3 conduce a un compuesto de intercalación que exhibe propiedades eléctricas drásticamente diferentes al material anfitrión. La conductividad eléctrica del intercalado es bastante grande $\sigma = 3 \text{ S cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e incrementa cuando la temperatura disminuye, indicando un carácter metálico. Tal carácter metálico contrasta con las propiedades semiconductoras de FePS_3 (y en general con todos los MPS_3), y con las propiedades semiconductoras de $\text{MPS}_3\text{-TTF}$ ($\text{M} = \text{Mn, Cd}$). Esta diferencia se puede asociar a los cationes Fe^{+2} que pueden ser parcialmente oxidados por las especies TTF^+ interlaminares. Tal transferencia de carga podría generar valencia mixta en huésped y anfitrión. Medidas preliminares de Mössbauer indican la presencia de cationes Fe^{+3} [41].

2.3.2. Propiedades magnéticas

a) Calcogenofosfatos de metales de transición $\text{M}_2\text{P}_2\text{S}_6$

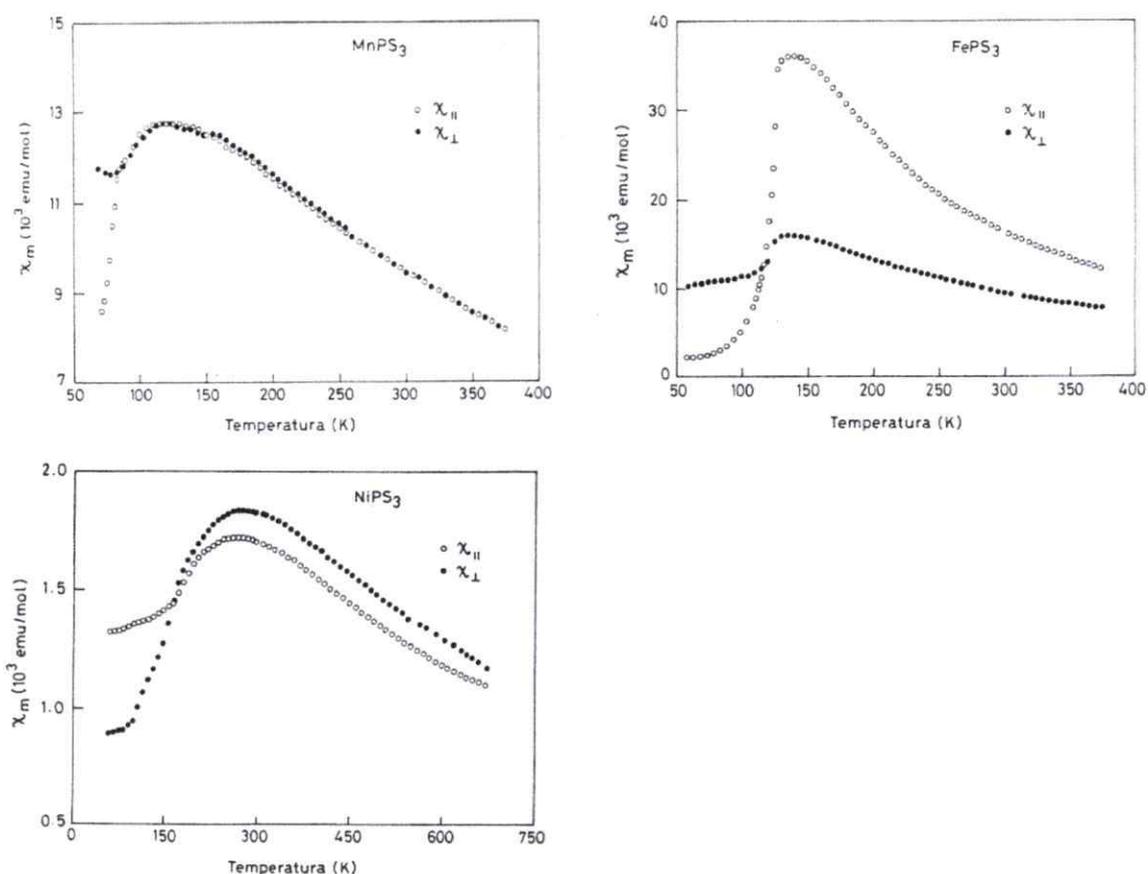
Los calcogenofosfatos de metales de transición M^{+2}PS_3 se presentan como un sistema laminar en que tanto la red magnética como cristalográfica son bidimensionales. En este tipo de compuestos, la distancia interplanar $\text{M}\cdots\text{M}$ es similar a la distancia con el tercer vecino $\text{M}\cdots\text{M}\cdots\text{M}$ dentro del mismo plano, de tal modo que el intercambio directo podría ser despreciable y la interacción magnética entre las láminas podría ser extremadamente débil.

Los MPS_3 con $\text{M} = \text{Cd, Mn, Fe, Ni}$ presentan una conducta antiferromagnética, con excepción de la fase de cadmio que es diamagnética. La ley de Curie-Weiss se obtiene solamente a altas temperaturas. Los momentos magnéticos observados se aproximan al momento magnético para M^{+2} en alto espín. La Tabla 7 resume las principales constantes magnéticas para los compuestos [12].

Tabla 7. Parámetros magnéticos de las fases monometálicas MPS_3 obtenidas en monocristales.

Compuestos	θ (K)	μ_{ef} (MB/mol)	μ_{teo} (MB/mol)	T_{max} (K)
NiPS ₃	-254	2.97	2.86	270
FePS ₃	53	5.23	4.94	130
MnPS ₃	-160	5.97	5.90	120
CdPS ₃	Diamagnético, $\chi_{300K} \sim -1 \times 10^{-4}$ emu/mol.			

Medidas de susceptibilidad magnética como función de la temperatura en los MPS_3 se muestran en la Figura 9. En $MnPS_3$ la susceptibilidad a $T > T_{max}$ es isotrópica. En cambio, la susceptibilidad en $FePS_3$ es considerablemente anisotrópica, $\chi_{||}$ es casi dos veces χ_{\perp} . La susceptibilidad para $NiPS_3$ muestra una anisotropía débil con $\chi_{\perp} > \chi_{||}$ (respecto al eje trigonal).

**Figura 9.** Susceptibilidad magnética paralela y perpendicular al eje trigonal como función de la temperatura en monocristales de $MnPS_3$, $FePS_3$ y $NiPS_3$ [12].

La anisotropía en los tiofosfatos de metales de transición se origina por efectos de campo cristalino [12], como una consecuencia del desdoblamiento de los niveles d del metal M^{+2} debido a la distorsión trigonal de los octaedros MS_6 , que puede ser representada como la desviación del ángulo α (54.75°), ángulo entre el enlace M-S y el eje de rotación principal (C_3) (Figura 10).

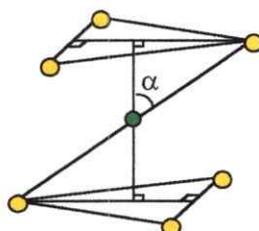


Figura 10. Definición del ángulo α , ángulo entre el enlace M-S y el eje C_3 .

El momento magnético efectivo μ_{ef} , determinado experimentalmente, para $MnPS_3$ es 5.97 MB como es esperado para un sistema de alto espín d^5 . La constante de Weiss θ es -160 K, indicando interacciones antiferromagnéticas fuertes.

La susceptibilidad paramagnética a alta temperatura para $FePS_3$ en ambas direcciones, $\chi_{||}$ y χ_{\perp} obedece a la ley de Curie-Weiss. Un rasgo llamativo es la gran diferencia de la constante de Weiss θ en las dos direcciones, aunque el valor de μ_{ef} es comparable (Tabla 8).

Tabla 8. Momento magnético efectivo y constante de Weiss para monocristales de $FePS_3$, obtenidos de las medidas magnéticas en paralelo y perpendicular al eje trigonal.

Susceptibilidad	μ_{ef} (MB)	θ (K)
$\chi_{ }$	5.67	53
χ_{\perp}	5.23	-54

El momento magnético efectivo es mayor al momento de espín, 4.94 MB, para Fe^{+2} en alto espín, sugiriendo una importante contribución espín-órbita.

La susceptibilidad magnética en muestras de polvo de $FePS_3$ ha sido informada por varios grupos de trabajo, los cuales entregan distintos valores de

θ , tanto positivos como negativos. Estos resultados pueden atribuirse a la orientación preferente que puede tener el polvo cristalino al ser medido. Cuando la mayoría de los cristales se encuentra orientado en la dirección del plano respecto del campo magnético, se puede obtener valores θ positivos, mientras que si la orientación es perpendicular se obtiene valores de θ negativos. La diferencia de signo de la constante de Weiss es bastante inusual y se podría originar probablemente por efectos de campo cristalino debido a la elongación trigonal de los octaedros FeS_6 ($\alpha < \alpha_{\text{oct}}$) [12].

La susceptibilidad de NiPS_3 a alta temperatura muestra una débil anisotropía con $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$ (respecto del eje trigonal). Aplicando la ley de Curie-Weiss sobre los 400 K se obtiene $\mu_{\text{eff}\parallel} = 2.83$ MB y $\mu_{\text{eff}\perp} = 2.97$ MB, que está de acuerdo con un valor de espín-órbita para Ni^{+2} con valores de θ -241 K y -254 K respectivamente. Otros investigadores han determinado valores de μ_{ef} de 3.7 MB de medidas en polvo. Sin embargo esos cálculos no se encuentran corregidos por el paramagnetismo independiente de la temperatura.

Las estructuras magnéticas han sido determinadas para NiPS_3 , MnPS_3 y FePS_3 [9,54]. La distribución de los momentos magnéticos en NiPS_3 se puede observar en la Figura 11 (Tipo I), estos forman cadenas ferromagnéticas (F) paralelas, las cuales se encuentran acopladas antiferromagnéticas (AF). Los momentos magnéticos están orientados en el plano ab . La estructura magnética en MnPS_3 (Figura 11, Tipo II) consiste de iones magnéticos acoplados antiferromagnéticamente a sus tres vecinos más próximos dentro de la lámina, sus momentos magnéticos apuntan perpendicularmente a los planos laminares. En FePS_3 (Figura 11, Tipo III), cada ion Fe^{+2} está ferromagnéticamente acoplado en una lámina con dos de los vecinos más cercanos, y antiferromagnéticamente con el tercero, dando la misma estructura planar que en NiPS_3 . Contrariamente a la estructura tipo I, las cadenas de un plano están antiferromagnéticamente acopladas a los vecinos interplanares (tipo III), implicando un parámetro c doble y presenta un momento magnético

perpendicular a las láminas, que define el comportamiento AF global observado experimentalmente.

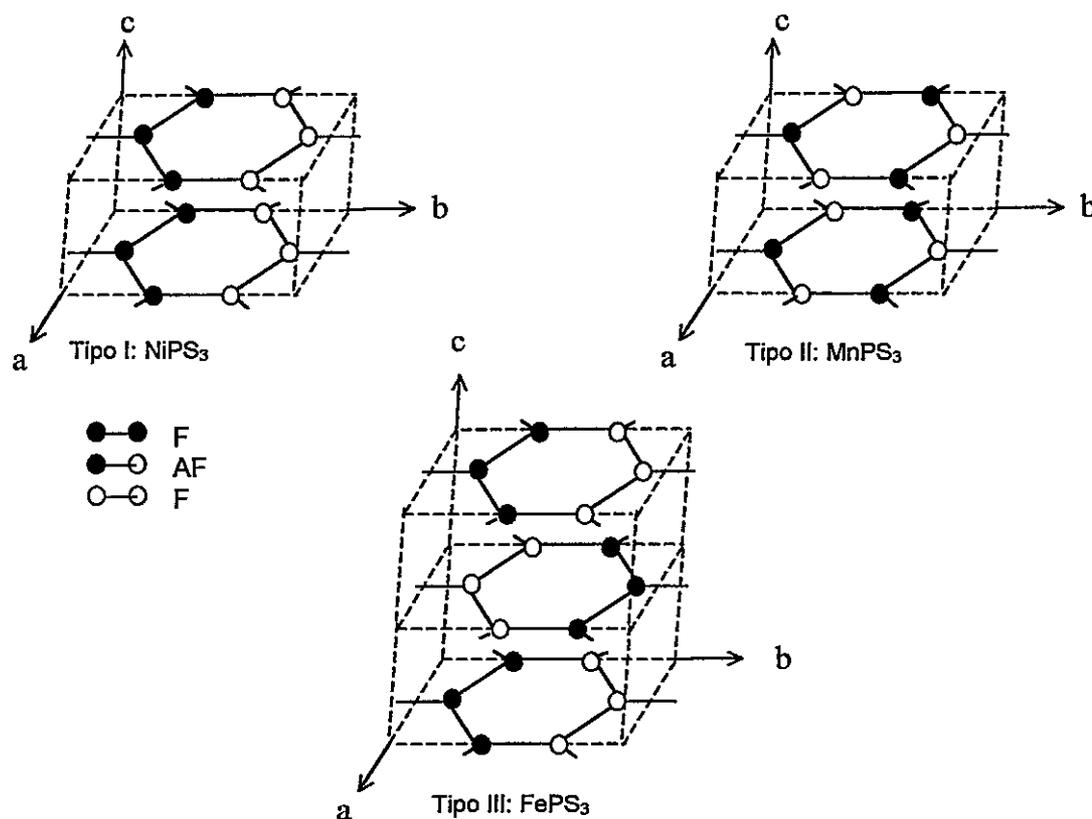


Figura 11. Representación de la estructura magnética de las fases MPS_3 . Los círculos negros y blancos son los espines atómicos $+1/2$ y $-1/2$.

La conducta magnética de $MnPS_3$, $FePS_3$ y $NiPS_3$, revela la importancia de la distorsión en determinar la naturaleza y simetría de las interacciones magnéticas. Aunque los tres compuestos son isoestructurales, con los iones metálicos en alto espín, la distorsión trigonal es bastante diferente. En $MnPS_3$, el efecto es despreciable. En cambio, en $FePS_3$ la contribución trigonal como el acoplamiento espín implica una alta anisotropía de las interacciones magnéticas. En contraste, la combinación de la contribución trigonal como el acoplamiento espín en $NiPS_3$ hace que los espines se alineen en el plano basal.

b) Calcogenofosfatos sustituidos $M_{2-x}M'_xP_2S_6$

En general, en las fases sustituidas se ha determinado el tipo de comportamiento magnético que presentan y en algunos casos se ha estudiado el efecto sobre el magnetismo al variar la proporción de los cationes magnéticos dentro del material (soluciones sólidas).

Entre las fases sustituidas que presentan magnetismo se encuentran $Cr_{0.5}Cu_{0.5}PS_3$ [9], $K_2MP_2S_6$ (Mn, Fe) [7] y las soluciones sólidas $Zn_{1-x}Fe_xPS_3$ [25] y $Mn_{1-x}Mg_xPS_3$ [55]. Las fases $Cr_{0.5}Cu_{0.5}PS_3$ (laminar) y $K_2MnP_2S_6$ (cadenas) presentan un comportamiento antiferromagnético con valores de θ +31.5 K y -35 K respectivamente. El valor de θ positivo para $Cr_{0.5}Cu_{0.5}PS_3$ se atribuye a interacciones intralaminares positivas débiles. Las soluciones sólidas en $Zn_{1-x}Fe_xPS_3$ presentan una conducta antiferromagnética para las composiciones $Zn_{0.30}Fe_{0.70}PS_3$ y $Zn_{0.15}Fe_{0.85}PS_3$ con temperaturas de Néel de 94 y 114 K. Para $Zn_{0.52}Fe_{0.48}PS_3$ no se observa un comportamiento antiferromagnético. Los valores de constante de Weiss θ obtenidos en las diversas composiciones (Tabla 9) son positivos, lo cual indica la presencia de interacciones ferromagnéticas al interior del material.

Tabla 9. *Parámetros magnéticos para las soluciones sólidas $Zn_{1-x}Fe_xPS_3$ y $FePS_3$ [25].*

Composición	μ_{ef} (MB/mol)	θ (K)	T_N (K)
$Zn_{0.52}Fe_{0.48}PS_3$	5.00	127	-
$Zn_{0.30}Fe_{0.70}PS_3$	5.17	110	94
$Zn_{0.15}Fe_{0.85}PS_3$	5.13	112	114
$FePS_3$	5.00	109	127

En $Mn_{1-x}Mg_xPS_3$ para $x = 0, 0.05, 0.075$ y 0.10 el comportamiento magnético es antiferromagnético en donde se observa que la temperatura de Néel disminuye respecto a la fase límite $MnPS_3$, lo cual está de acuerdo con la "dilución" magnética del material al agregar Mg^{+2} .

c) Compuestos de intercalación

Las propiedades magnéticas de los compuestos de intercalación de algunos miembros de la familia MPS_3 ($M = Mn, Fe, Ni$) exhiben características inusuales. Mientras que los compuestos sin intercalar presentan un comportamiento antiferromagnético, algunos de sus compuestos de intercalación adquieren una magnetización espontánea bajo una determinada temperatura crítica.

Al producirse la intercalación de especies como $Co(\eta-C_5H_5)_5$ [56], 1,10-fenantrolina [57], 2,2bipiridina [29], DAMS [58] en $MnPS_3$, se producen compuestos que presentan una magnetización espontánea bajo una temperatura que se encuentra alrededor de los 45 K. Cuando la intercalación ocurre en $FePS_3$, con especies como Py, N-metilpiridinio y metilviologenio [40] el comportamiento pasa a ser ferromagnético. En ambos casos la intercalación induce a que el ordenamiento de los espines sea de tal modo que las interacciones ferromagnéticas se vean favorecidas.

III. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1. Hipótesis

La idea central que inspira a esta tesis es preparar materiales estables con nuevas estructuras y propiedades físicas, derivados de las fases laminares $M_2P_2S_6$ ($M = Mn, Cd, Fe$ y Ni), que eventualmente pudiesen actuar como sólidos anfitriones incorporando especies huéspedes por un mecanismo similar a las fases de las cuales deriva.

1. El uso de métodos de síntesis cerámica a alta temperatura, permite la obtención de nuevas fases cristalinas de calcogenofosfatos bimetálicos del tipo $MM'P_2S_6$ por sustitución catiónica de homocarga y heterocarga en las fases $M_2P_2S_6$ ($M' = Li, Mn, Cd, Fe, Ni, In$ y Ge ; $M = Mn, Cd, Fe$ y Ni).
2. Las matrices bimetálicas $MM'P_2S_6$ en que $M, M' = Mn, Cd, Fe, Ni$, conservan la estructura laminar de las matrices originales $M_2P_2S_6$ y sus propiedades físicas son intermedias entre las correspondientes propiedades de las fases límites. En aquellos casos en que M' no es un metal de transición se modifica la estructura, produciendo un cambio drástico de las propiedades magnéticas y eléctricas.
3. Las matrices bimetálicas con estructura laminar, presentan reacciones de inclusión (reactividad) semejantes a las fases monometálicas $M_2P_2S_6$. Al producirse la inclusión, las propiedades físicas (eléctricas y magnéticas) del material cambian.

3.2. Objetivos generales

En esta tesis se propone sintetizar nuevos compuestos bimetálicos $MM'P_2S_6$ por sustitución catiónica homocarga y heterocarga de las matrices monometálicas $M_2P_2S_6$ ($M = Mn, Cd, Fe$ y Ni) para obtener nuevos compuestos que presenten una variación de sus propiedades físicas (magnéticas, eléctricas) y/o estructurales respecto de las matrices monometálicas de las que derivan. La sustitución catiónica considera la formación de matrices $MM'P_2S_6$ en que los metales se encuentren en los siguientes estados de oxidación: (2,1), (2,2), (2,3) y (2,4) (estudio sistemático). Los nuevos materiales sintetizados potencialmente pueden actuar como sólidos anfitriones de especies huéspedes.

La sustitución catiónica de las fases $M_2P_2S_6$ ($M = Mn, Cd, Fe$ y Ni), para formar los compuestos bimetálicos $MM'PS_3$, se realizará con los metales dados en la Tabla 10

Tabla 10. Denominación de los compuestos bimetálicos $MM'PS_3$ a formar.

Metales M' que sustituirán algunos metales M de las fases MPS_3	Fases bimetálicas a formar	Denominación por familia
Li	$M^{+2}Li^{+1}PS_3$	(2,1)
Mn, Cd, Fe, Ni,	$M^{+2}M^{+2}PS_3$	(2,2)
In	$M^{+2}In^{+3}PS_3$	(2,3)
Ge	$M^{+2}Ge^{+4}PS_3$	(2,4)

El Litio se utilizará para determinar si es posible producir alguna transformación estructural en la red bidimensional MPS_3 , considerando que la fase límite $Li_4P_2S_6$ es un compuesto 3D, por lo que al introducir litio en las fases MPS_3 , se espera obtener un compuesto tridimensional. Del mismo modo se espera una transformación en la estructura cuando se introduce germanio considerando que presentaría una carga +4 en las fases bimetálicas.

La formación de fases bimetálicas $M^{+2}M'^{+2}PS_3$ resulta interesante, porque se podría combinar algunas características semiconductoras de los diferentes

compuestos $M^{+2}PS_3$ ($M^{+2} = Mn^{+2}, Cd^{+2}, Fe^{+2}$ y Ni^{+2}), además de combinar sus propiedades magnéticas ($M^{+2} = Cd^{+2}$ diamagnético; $M^{+2} = Mn^{+2}, Fe^{+2}, Ni^{+2}$ antiferromagnéticos).

Se conoce la especie monometálica, $In_{0.67}PS_3$, que posee una estructura laminar. Este compuesto no presenta reacciones de intercalación. La sustitución metálica en la fase con In podría formar fases que pudieran actuar como especies anfitriones en reacciones de intercalación.

Considerando que los compuestos bimetálicos a formar, $MM'PS_3$, derivan de los compuestos monometálicos, MPS_3 ($M = Mn, Cd, Fe, Ni$) que presentan reacciones de inclusión, resulta interesante determinar si estas nuevas fases son capaces de incluir especies huéspedes y si el mecanismo de inclusión es similar a las encontradas en las fases monometálicas.

3.3. Objetivos específicos

Esta tesis contempla los siguientes objetivos específicos:

1. Síntesis y caracterización de las fases $MM'P_2S_6$ ($M = Mn, Cd, Fe$ y Ni ; $M' = Li, K, Mn, Cd, Fe, Ni, In, Ge$). Se trata de evaluar si la combinación de tales elementos metálicos, en este tipo de fases, puede ser adecuada para obtener fases homogéneas con propiedades físicas (eléctricas y magnéticas) nuevas y/o modulables.
2. Realizar reacciones de inclusión para poder determinar si las fases bimetálicas formadas son capaces de incluir especies huéspedes por un mecanismo similar a aquel de las fases de las cuales derivan.
3. Caracterización de los compuestos de inclusión que se pudiesen obtener.

TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

- IV. PREPARACIÓN DE LOS TIOFOSFATOS BIMETÁLICOS
- V. INTERCALACIÓN EN LOS TIOFOSFATOS BIMETÁLICOS
- VI. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

IV. PREPARACIÓN DE LOS TIOFOSFATOS BIMETÁLICOS

4.1. Método Cerámico

Los calcogenofosfatos bimetálicos (2,2), (2,3) y (2,4) se prepararon por reacción directa de los elementos en polvo: M (Aldrich, 99,5% o superior), P (Aldrich, 99%) y S (Merck, purificado). Se mezclaron cantidades estequiométricas de los correspondientes elementos y puestos en tubos de cuarzo, los cuales fueron sellados al vacío y luego sometidos a alta temperatura. Para la obtención de un compuesto policristalino se utilizó el método de transporte vapor (TV), utilizando yodo como agente transportador.

En los compuestos (2,1) se introduce el metal Li como Li_2S (Aldrich, 98%), agregando las cantidades adecuadas de P, S y M (M = Mn, Cd, Fe o Ni) para obtener la estequiometría deseada en ampollas de cuarzo selladas al vacío, y sometidas a alta temperatura. Se sigue un procedimiento similar al empleado en la obtención del compuesto límite Li_2PS_3 [1]. En estas fases se utilizó un exceso de azufre como agente transportador.

Para que la síntesis diera lugar a la obtención de un compuesto puro y homogéneo el proceso se realizó en dos etapas:

- En la primera etapa, los elementos dentro de la ampolla de cuarzo se sometieron a tratamientos térmicos que van desde 600 a 750 °C, dependiendo de la fase a formar, durante aproximadamente 7 días para las fases (2,2) y (2,3) y de 3 días para las fases en litio, seguidos por un enfriamiento a temperatura ambiente.

- En la segunda etapa, se procedió a moler, homogeneizar, volver a sellar en una ampolla de cuarzo y recalentar el material.

Las fases límites MPS_3 ($M = Mn, Cd, Fe, Ni, In, Li$ y Ge) también se sintetizaron de modo de comparar las propiedades físicas con las nuevas fases sintetizadas.

4.2. Método de Mezcla Fundente

Este método se utilizó en la preparación de los compuestos bimetálicos con germanio $MGe_{0,5}PS_3$. La preparación con este método consistió en la mezcla de los metales M ($M = Mn, Cd, Fe, Ni$), Ge (Aldrich, 99,5% o superior) y una mezcla de punto de fusión mínimo, P_2S_5/S (P_2S_5 : Merck, para síntesis, 28-28,5% de P ; S : Merck, purificado). Se agregan las cantidades estequiométricas de M y Ge y un exceso de P_2S_5 (el doble de la cantidad necesaria) en un tubo cuarzo el cual es sellado al vacío e introducido en un horno de tal modo que la ampolla quede orientada verticalmente. La posición de la ampolla es importante para asegurar que el fundente no se disperse en el interior de la ampolla y reaccione con todos los componentes de la mezcla de reacción.

La mezcla fundente cumple dos funciones: medio de reacción (movilidad) y como reactivo ayudando a la formación y cristalización de las nuevas fases. Al emplear esta técnica hay que cuidar la temperatura y la proporción $P_2S_5:S$ que se utiliza. Es aconsejable un calentamiento controlado (10 °C/hr) hasta alcanzar una temperatura de aprox. 500 °C para favorecer la pureza y homogeneización de los productos. El control de las cantidades de P_2S_5, S utilizadas resulta importante a la hora de entregar una cantidad de fundente apropiada para la mezcla [31].

4.3. Preparación de las ampollas de reacción

Las dimensiones de las ampollas de reacción, para preparar entre 1.00–2.00 g de material, fueron de 0.8 cm de diámetro interno, 0.2 cm de espesor y de un largo entre los 10-12 cm.

La preparación de las ampollas se realiza de la siguiente manera: En un tubo de cuarzo sellado por uno de sus extremos se introduce el material. Previamente el tubo se seca al vacío y se deja en argón. Una vez introducido el material, el tubo se conecta a la línea de vacío-argón, para realizar tratamientos sucesivos de vacío-argón dejando finalmente el tubo en vacío. Enseguida el tubo es introducido en nitrógeno líquido de modo de congelar el material al interior. Una vez congelada la muestra se retira del nitrógeno líquido, se agrega argón y se forma, con una llama acetileno-oxígeno, un capilar como se indica en la Figura 12. Una vez formado el capilar se realiza tres tratamientos de vacío-argón. Finalmente se procede a sellar el tubo en vacío con la llama para obtener la ampolla de reacción.

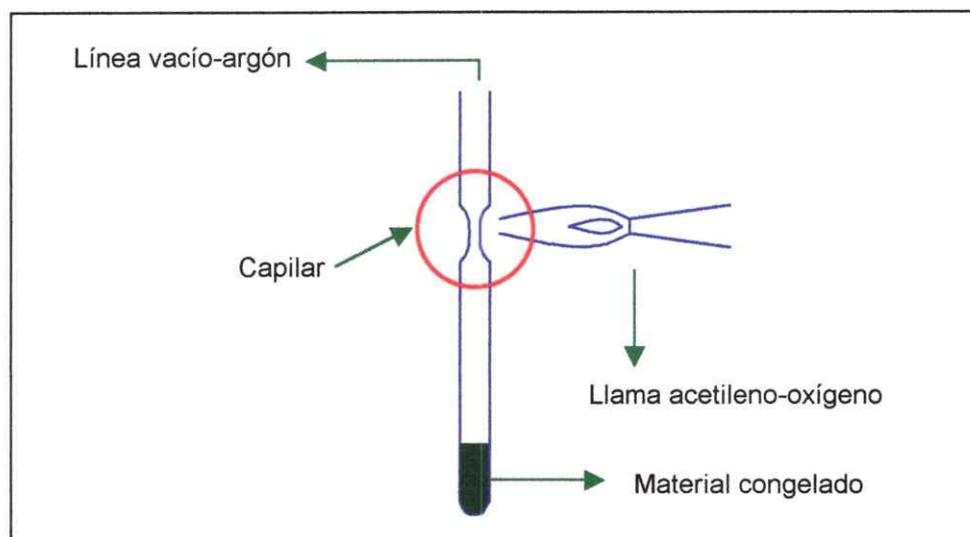


Figura 12. Esquema para formar un capilar en una ampolla de cuarzo con material.

El propósito de los tratamientos de vacío-argón es eliminar el oxígeno y humedad del interior de la ampolla y evitar la formación de óxidos.

Una vez obtenidas las ampollas, éstas se colocan en los hornos para ser sometidas a los tratamientos térmicos correspondientes. Dependiendo del método de síntesis utilizado es como se colocan ampollas en los hornos. Para la obtención de los compuestos utilizando el método de síntesis cerámica, las ampollas se colocan horizontalmente en los hornos de tal modo que el material se encuentre en la zona de mayor temperatura favoreciendo el transporte de vapor al interior. Cuando el método empleado corresponde a la mezcla fundente, las ampollas de reacción se colocan verticalmente al interior de los hornos de modo de que el fundido, que se produce en la reacción, no se disperse en toda la ampolla y reaccionen todos los componentes de la mezcla.

V. INTERCALACIÓN EN LOS TIOFOSFATOS BIMETÁLICOS

5.1. Intercalación de potasio

Para intercalar el ion potasio (K^+) en los diferentes tiofosfatos bimetálicos, se aplicó el procedimiento descrito por Clément y col. [35,43,48]. La reacción consiste en una reacción por transferencia catiónica (Sección II.2.2.2). Se utiliza la sal KCl (Merck p.a. 99%) en las reacciones de intercalación. La intercalación requiere la presencia de EDTA (Fluka 98%) a pH~10 (tampón $K_2CO_3/KHCO_3$) en los compuestos bimetálicos que contienen cadmio y hierro, debido a que actúa como agente complejante de estos iones facilitando la reacción. La intercalación de potasio se realizó, en general, tratando unos 200 mg de matriz con 20 mL de una solución acuosa de KCl 3 M para reacciones con las matrices (2,2) y KCl 6 M para las matrices (2,3). La mezcla se mantiene en agitación entre 2-4 días cuando se trata de fases (2,2) (el tiempo disminuye a horas cuando se agrega EDTA) y de 4-5 días para las fases (2,3). Una vez realizada la reacción, el sólido es separado por

centrifugación y lavado con agua sucesivas veces para eliminar el exceso de KCl. Finalmente, se lava con alcohol (metanol u etanol) y se seca al aire. Las reacciones con matrices de la familia (2,2) se realizan a temperatura ambiente. Las reacciones con las fases (2,3) se realizan a temperatura ambiente y a temperatura de aprox. 80 °C.

5.2. Intercalación de sodio

Para las reacciones de intercalación de sodio se utilizó el procedimiento descrito por E. Manova y col. [59], el cual utiliza el método por transferencia electrónica para la intercalación de sodio (Sección II.2.2.1). La reacción consiste en tratar 100 mg de la matriz con 20 mL de una solución 0.5 M de Na₂S (Riedel de Haën, 60-62%) en atmósfera de argón por 24 h. El sólido obtenido es lavado con una solución 0.1 M de NaCl y secado al vacío.

5.3. Intercalación de polióxido de etileno (POE)

El método experimental seguido es semejante al aplicado en las matrices V₂O₅.1.5H₂O [60] y MPS₃ [14]. En un experimento típico 500 mg del polímero POE (Across, Masa molar promedio 10⁵ u.m.a.) se disuelven en 50 mL de una mezcla 1:4 de agua:acetonitrilo. Enseguida, se introduce 200 mg de matriz la cual se encuentra intercalada con Li⁺ o K⁺. La mezcla se mantiene en agitación por un mínimo de 5 días a temperatura ambiente. El sólido obtenido es separado por centrifugación, se lava con acetonitrilo sucesivas veces y se seca al aire.

5.4. Intercalación de polianilina (PANI)

La polianilina es sintetizada en el laboratorio, siguiendo el procedimiento descrito por Syed y Dinesan [61]. Una solución acuosa de persulfato de amonio fue adicionada lentamente a una solución de anilina en ácido clorhídrico 1.0 M. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación por una hora. El precipitado fue removido por filtración, lavado repetidas veces con ácido clorhídrico 1.0 M y secado bajo vacío dinámico por 48 horas. El material obtenido fue identificado como cloruro de polianilina con una masa molar promedio de 56300 determinado por cromatografía de exclusión de pesos moleculares.

El procedimiento utilizado en la inserción del polímero conjugado PANI en los compuestos bimetálicos es el informado para las matrices MoS_2 y MPS_3 [16,62]. El método consiste en sonicar por alrededor de unos 40 min el compuesto previamente intercalado con potasio (200 mg), en una solución 1:1 N-metilformamida:agua (20 mL), de modo de lograr una dispersión de la matriz. Por otra parte, se dispersa PANI (100 mg) en una solución 1:1 N-metilformamida: agua (sonicación por 40 min.). Finalmente, se mezclan las dos dispersiones, se sonicar por 30 min adicionales, se deja en agitación por 5 días y se deja en reposo por un día para que ocurra la floculación del intercalado. El sólido obtenido se separa por centrifugación, se lava con N-metilformamida para eliminar el exceso de PANI y posteriormente se seca al vacío.

5.5. Intercalación de 2-[4-(dimetilamino)estiril]-1-etilpiridinio (DAES)

La intercalación de yoduro de 2-[4-(dimetilamino)estiril]-1-etilpiridinio (DAES^+I^- , Aldrich, 98%) se realiza de modo semejante al reportado para la intercalación de DAMS en las fases laminares MPS_3 descrito por T. Coradin et al.

[17]. El procedimiento se realiza en dos pasos. En un primer paso se inserta una especie pequeña (para los experimentos realizados se utilizó K^+). En un segundo paso, el producto obtenido en el primer paso (200 mg) se trata con una solución de DAES en metanol (0.6 g de DAES en 12 mL de metanol) en una ampolla de vidrio sellada al vacío y calentada a aprox. 130 °C por 5 días. El residuo obtenido es separado por centrifugación y lavado sucesivas veces con metanol, hasta que el líquido de lavado es transparente y posteriormente se seca al vacío.

VI. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

6.1. Difracción de rayos-X

Los diagramas de DRX (método de polvo) se obtienen a temperatura ambiente, en un aparato Siemens D 5000 equipado con un ánodo de cobre, utilizando un filtro de níquel y un monocromador de grafito. El voltaje y la corriente del filamento generador son de 40 kV y 25 mA, respectivamente. La indexación de los DRX de polvo se realizó utilizando rutinas de refinamiento Powder Pattern Lattice Parameter (PPLP) del programa NRCVAX.

6.2. Análisis por energía dispersiva de rayos-X

Las muestras fueron analizadas con un sistema de microanálisis electrónico CAMECA SU30 (condiciones: 20 kV/15 nA), obteniéndose imágenes de electrones secundarios y retrodifundidos. En algunas zonas puntuales se obtuvo espectros de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX). Las muestras en forma de polvo cristalino fueron cubiertas con grafito u oro. Los análisis de microsonda electrónica se llevaron a cabo mediante muestreos puntual y promedio, con el fin de evaluar la homogeneidad de las muestras. En otros casos, se utilizó un equipo JEOL 6400 Scanning Electron Microscopy

(SEM), equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX) Oxford Link Isis.

6.3. Análisis elemental

Se realizaron determinaciones por espectrometría de emisión con fuente de plasma (ICP) en muestras diluidas previamente disueltas en agua regia. La cantidad de material orgánico en los intercalados fue estimada del contenido de carbono, nitrógeno y oxígeno obtenidos del análisis elemental.

6.4. Espectroscopía infrarroja

Los espectros infrarrojos fueron registrados en un BRUKER VECTOR 22 con transformada de Fourier en el rango de los 4000 a 200 cm^{-1} .

Para los espectros entre los 4000-450 cm^{-1} se usaron pastillas de KBr que contienen una pequeña cantidad del compuesto. En cambio, para las medidas realizadas entre los 500-200 cm^{-1} se utilizó óxido de polietileno para la dilución de las muestras.

6.5. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

Los análisis térmicos de las muestras se llevaron a cabo en un analizador con registro simultáneo de temperatura usando un equipo NETZSCH STA 409C. Las muestras se calentaron en atmósfera de argón en crisoles de cerámica, con una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. y sensibilidad de 60 μA , desde temperatura ambiente hasta 950 $^{\circ}\text{C}$.

6.6. Medidas eléctricas

Estas medidas fueron efectuadas en los compuestos pastillados a una presión aprox. 1500 atm. Los contactos fueron realizados empleando pintura de plata. La corriente fue registrada con un electrómetro programable Keithley 617. La resistencia eléctrica fue medida en corriente continua en un rango de temperaturas que va desde temperatura ambiente hasta 400 °C, en vacío (10^{-3} Torr).

Las medidas de corriente continua (cc) fueron realizadas en las muestras pastilladas (13 mm de diámetro y 0.1-0.3 mm de grosor) recubiertas con oro y colocadas entre dos electrodos de platino. Las medidas se efectuaron en el rango de frecuencia de 0.1 Hz a 10 MHz usando un Solartron SI 12560 con un nivel de señal que va desde los 0.2 a 1 V.

6.7. Medidas magnéticas

Las medidas de susceptibilidad magnética (χ) fueron realizadas en muestras policristalinas entre los 2 K y temperatura ambiente bajo una intensidad de campo magnético de 1 kG usando un equipo SHE VTS-906 SQUID. Las medidas de magnetización fueron realizadas en el equipo mencionado anteriormente utilizando muestras policristalinas a una temperatura de 5 K.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS TIOFOSFATOS BIMETÁLICOS

- VII. SÍNTESIS DE LOS TIOFOSFATOS BIMETÁLICOS
- VIII. CARACTERIZACIÓN DE LOS TIOFOSFATOS (2,1)
- IX. CARACTERIZACIÓN DE LOS TIOFOSFATOS (2,2)
- X. CARACTERIZACIÓN DE LOS TIOFOSFATOS (2,3)
- XI. CARACTERIZACIÓN DE LOS TIOFOSFATOS (2,4)

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS TIOFOSFATOS BIMETÁLICOS

VII. SÍNTESIS DE LOS TIOFOSFATOS BIMETÁLICOS

7.1. Método Cerámico

Los calcogenofosfatos bimetálicos se sintetizaron por reacción directa de los elementos en polvo en las cantidades estequiométricas deseadas siguiendo el método descrito en la parte de Técnicas y Métodos Experimentales IV.4.1. Para obtener material policristalino se utilizó el método de transporte de vapor (utilizando I_2 como agente transportador). La excepción la constituyeron las fases con litio en donde este metal se introduce como Li_2S y se utilizó azufre como agente transportador. En la Tabla 11 se resumen las temperaturas, tiempos empleados y color de los productos obtenidos. También se sintetizaron las fases límites de modo de comparar el color y las características físicas de los nuevos compuestos.

Tabla 11. Condiciones para la síntesis por el método cerámico de las fases $M^{+2}_xM^{+2}_yPS_3$ y MPS_3 .

Fase	1ª etapa		2ª etapa		Color del producto obtenido
	Temp. (°C)	Tiempo (días)	Temp. (°C)	Tiempo (días)	
$Cd_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$	750	5	730	6	Verde claro
$Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS_3$	750	6	730	8	Negro
$Cd_{0.5}Ni_{0.5}PS_3$	750	9	730	5	Rojo
$Cd_{0.95}Ni_{0.05}PS_3$	600	9	600	5	Rojo
$Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$	740	6	730	6	Negro
$Fe_{0.5}Ni_{0.5}PS_3$	740	5	730	5	Negro
$Mn_{0.5}Ni_{0.5}PS_3$	750	4	730	5	Negro
$Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$	750	5	730	6	Rojo
$CdPS_3$	750	5	750	4	Amarillo pálido
$FePS_3$	750	5	750	4	Negro
$MnPS_3$	750	5	750	5	Verde
$NiPS_3$	750	5	750	4	Negro

Tabla 11. Continuación.

 Condiciones para la síntesis por el método cerámico de las fases $M^{+2}_xIn^{+3}_yPS_3$ y $In_{0.67}PS_3$.

Fase	1ª etapa		2ª etapa		Color de la fase Obtenida
	Temp. (°C)	Tiempo (días)	Temp. (°C)	Tiempo (días)	
$Cd_{0.5}In_{0.33}PS_3$	750	7	600	6	Amarillo claro
$Fe_{0.5}In_{0.33}PS_3$	600	5	600	6	Negro
$Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$	750	7	730	5	Verde oliva
$Ni_{0.5}In_{0.33}PS_3$	700	5	600	6	Negro / Rojo
$Ni_{0.1}In_{0.66}PS_3$	700	5	600	6	Rojo
$In_{0.67}PS_3$	650	7	600	6	Amarillo

 Condiciones para la síntesis por el método cerámico de las fases $M_{0.5}LiPS_3$ y Li_2PS_3 .

Fase	1ª etapa		2ª etapa		Color de la fase Obtenida
	Temp. (°C)	Tiempo (días)	Temp. (°C)	Tiempo (días)	
$Cd_{0.5}LiPS_3$	750	3	600	4	Amarillo verdoso
$Fe_{0.5}LiPS_3$	750	3	600	5	Negro
$Mn_{0.5}LiPS_3$	750	3	600	5	Verde
$Ni_{0.5}LiPS_3$	750	3	600	5	Negro
Li_2PS_3	750	3	600	4	Blanco

 Condiciones para la síntesis por el método cerámico de las fases $M_{0.5}Ge_{0.25}PS_3$ y $Ge_{0.5}PS_3$.

Fase	1ª etapa		2ª etapa		Color de la fase Obtenida
	Temp. (°C)	Tiempo (días)	Temp. (°C)	Tiempo (días)	
$Cd_{0.5}Ge_{0.25}PS_3$	600	7	650	5	Amarillo
$Fe_{0.5}Ge_{0.25}PS_3$	600	6	650	5	Negro
$Mn_{0.5}Ge_{0.25}PS_3$	600	5	650	5	Verde oscuro
$Ni_{0.5}Ge_{0.25}PS_3$	600	5	650	5	Negro / Rojo
$Ge_{0.5}PS_3$	600	7	600	4	Amarillo

El estudio de homogeneidad de los productos de la síntesis cerámica se llevó a cabo mediante la técnica de SEM-EDX. En general, para los sólidos obtenidos de las familias (2,1), (2,2) y (2,3) los análisis puntuales y promedio mostraron la existencia de M y M' repartidos de manera uniforme en todo el sólido. La excepción, lo constituyeron la mezcla entre los metales Cd-Ni de la familia (2,2) y entre los pares de metales Ni-In de la familia (2,3), los cuales se obtuvieron heterogéneos en las proporciones 50-50% y 50-33% respectivamente. Sin embargo, variando la proporción de estos cationes es posible obtener el compuesto bimetálico con una composición homogénea. En

ambos casos se logra un compuesto homogéneo cuando la cantidad de níquel no es superior a un 20%.

El estudio mediante la técnica de SEM-EDX sobre los compuestos de la familia (2,4) mostró, en todos los ensayos realizados, una heterogeneidad en la dispersión de los metales M y M' involucrados. El análisis de los productos para esta familia corresponden en composición a una mezcla de GeS_2 , MPS_3 y una pequeña fracción de $\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.25}\text{PS}_3$ (M = Mn, Cd, Fe, Ni).

7.2. Método Mezcla Fundente

Los compuestos con germanio se sintetizaron por reacción de M/Ge/ P_2S_5 /S (M = Cd, Fe, Mn). Se agregan las cantidades estequiométricas de M y Ge y un exceso de P_2S_5 (el doble de la cantidad necesaria). Se sigue el procedimiento descrito en la parte de Técnicas y Métodos Experimentales IV. 4.2. En la Tabla 12 se indican las condiciones empleadas. El calentamiento se realizó a una velocidad de 10 °C/Hr hasta alcanzar los 400 °C. El enfriamiento de las ampollas de reacción se realizó lentamente con el fin de favorecer la cristalización.

Tabla 12. Condiciones para la síntesis de las fases $\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.25}\text{PS}_3$ y $\text{Ge}_{0.5}\text{PS}_3$ utilizando el método de mezcla fundente.

Fase	Temp. (°C)	Tiempo (semanas)	Color de la fase Obtenida
$\text{Cd}_{0.5}\text{Ge}_{0.25}\text{PS}_3$	400	1	Amarillo
$\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.25}\text{PS}_3$	400	1	Negro
$\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.25}\text{PS}_3$	400	1	Verde oscuro
$\text{Ni}_{0.5}\text{Ge}_{0.25}\text{PS}_3$	400	1	Negro / Rojo
$\text{Ge}_{0.5}\text{PS}_3$	400	1	Amarillo

Se realizaron síntesis con diferentes tiempos de calentamiento. En un caso se calentaron las ampollas de reacción durante 4 días. En otro caso se calentaron las ampollas por 11 días. Los resultados obtenidos en ambos casos no difieren a los obtenidos por tratamientos térmicos durante 7 días (Tabla 12).

Al realizar cambios en la proporción de los reactivos M/Ge/P₂S₅/S (M = Cd, Fe, Mn) se obtuvo los mismos productos que las síntesis anteriores.

El estudio de la homogeneidad de los productos obtenidos, por medidas EDX, indica que se obtienen mezclas en todos los casos ensayados. Al igual que en los productos obtenidos por síntesis cerámica, se obtiene una mezcla de sulfuro de germanio, compuesto monometálico MPS₃ con una pequeña fracción del compuesto bimetálico deseado. Sin embargo, en este caso la proporción de la mezcla varió en el sentido que mostró una mayor cantidad de compuesto monometálico pero siempre mostrando una mezcla heterogénea, que para los propósitos de esta tesis no resultaron adecuados para continuar su estudio.

VIII. CARACTERIZACIÓN DE LOS TIOFOSFATOS BIMETÁLICOS (2,1)

8.1. Análisis composicional

Los análisis SEM-EDX e ICP realizados sobre los compuestos de esta familia mostraron que los compuestos obtenidos son fases puras, homogéneas y policristalinas. En la Tabla 13 se entregan las estequiometrías teóricas y experimentales. En esta tabla se puede observar que existe un acuerdo razonable entre los valores teóricos y experimentales.

Tabla 13. Resultados de los análisis elementales obtenidos para los compuestos bimetálicos (2,1).

Fe _{0,5} LiPS ₃				
	Fe	Li	P	S
% Teó.	17.2	4.3	19.1	59.4
% Exp.	17.3	4.0	18.8	58.9

Mn _{0,5} LiPS ₃				
	Mn	Li	P	S
% Teó.	17.0	4.3	19.2	59.5
% Exp.	17.1	4.2	19.0	58.6

Ni _{0,5} LiPS ₃				
	Ni	Li	P	S
% Teó.	17.9	4.2	19.0	58.9
% Exp.	17.7	4.1	19.2	57.7

Cd _{0,5} LiPS ₃				
	Cd	Li	P	S
% Teó.	29.5	3.6	16.3	50.6
% Exp.	29.2	3.7	16.2	49.8

Las estequiometrías entregadas en la Tabla 13 corresponden a medidas realizadas sobre el material deshidratado. Las muestras expuestas al ambiente

incorporan hasta un 20% de agua (porcentaje determinado por medidas termogravimétricas).

8.2. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

Las fases bimetálicas deshidratadas (2,1) presentan curvas ATG y ATD similares entre sí. Esta semejanza también se observa cuando las fases se encuentran hidratadas. En la Figura 13 se muestra, como ejemplos representativos, las curvas ATD/TG para $Ni_{0.5}LiPS_3$ deshidratado e hidratado. En general, las fases deshidratadas, muestran una ligera pérdida de peso de alrededor de un 5% que se puede asociar a una pérdida de azufre o agua. Luego muestra una gran pérdida de peso que comienza alrededor de los 600 °C, la cual tiene asociada una señal endotérmica que se puede relacionar con la descomposición de la matriz. Los análisis realizados por DRX de los residuos indican la presencia de MS y M_xS_y .

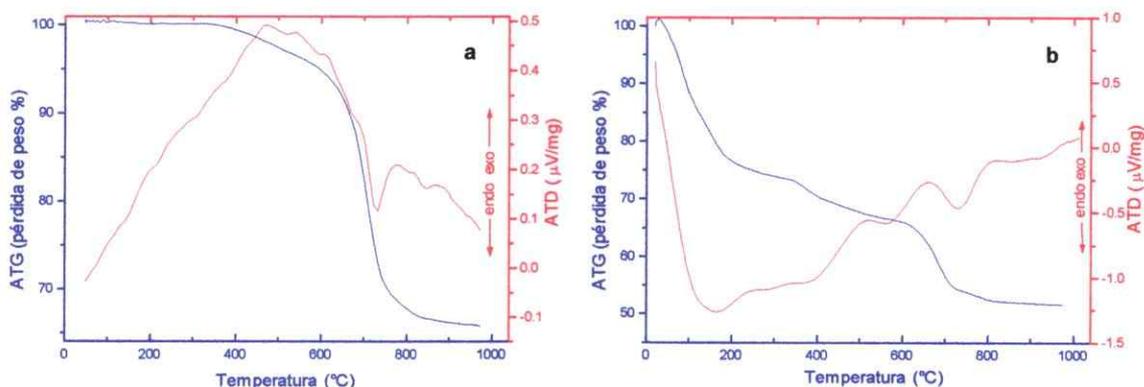


Figura 13. Curvas del análisis térmico para (a) $Ni_{0.5}LiPS_3$ y (b) $Ni_{0.5}LiPS_3(H_2O)_{1.9}$.

Las fases hidratadas muestran dos pérdidas de peso importantes cada una de las cuales tiene asociada una señal endotérmica. La primera pérdida de peso se puede asociar a la pérdida de moléculas de agua y la segunda pérdida de peso, alrededor de los 600 °C, se puede asociar a la descomposición del sólido a sulfuros.

8.3. Caracterización estructural

Los diagramas de difracción de rayos X (DRX) de las muestras deshidratadas $M^{+2}Li^{+1}PS_3$ son similares entre sí y a la vez semejantes a las obtenidas para las fases límites MPS_3 ($M = Mn, Cd, Fe, Ni$). En la Figura 14 se muestra como ejemplo los DRX para $Fe_{0.5}LiPS_3$ deshidratado y $FePS_3$ respectivamente. En esta figura se observa claramente la similitud de los DRX de ambos compuestos, indicando que las fases bimetálicas son isoestructurales a los compuestos monometálicos. Por lo tanto, los compuestos bimetálicos

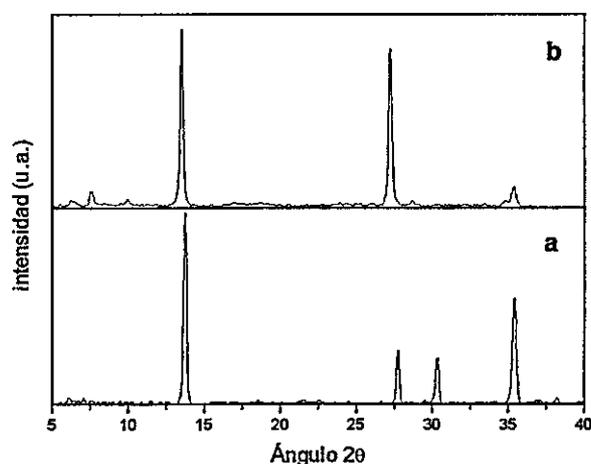


Figura 14. Diagramas de difracción de rayos-X de (a) $FePS_3$ y (b) $Fe_{0.5}LiPS_3$ deshidratado.

$M_{0.5}LiPS_3$ ($M = Mn, Cd, Fe, Ni$) corresponden a compuestos laminares que presentan una distancia interlaminar de aproximadamente 6.5 \AA . Sin embargo, estos compuestos presentan un aumento de la distancia interlaminar cuando son expuesto a un ambiente húmedo. En la Figura 15 se muestran diferentes DRX para el proceso de hidratación de $Fe_{0.5}LiPS_3$. Este proceso de hidratación ocurre en dos pasos. Primero ocurre una separación interlaminar de 9.5 \AA , producto de una hidratación parcial de los iones litio que se encuentran en el espacio interlaminar con moléculas de agua. Luego, continúa esta hidratación hasta alcanzar una separación de las láminas de 12.5 \AA , correspondientes a una hidratación completa del ion litio con moléculas de agua, desapareciendo las señales a 6.4 y 9.5 \AA correspondientes al compuesto deshidratado y

parcialmente hidratado. En la Figura 16 se muestra un esquema del proceso de hidratación del compuesto bimetálico.

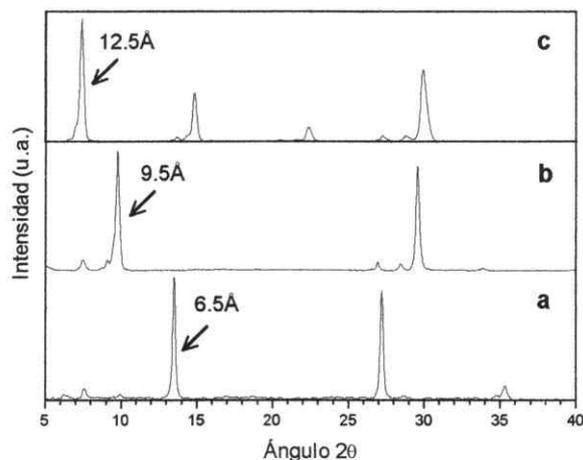


Figura 15. Diagramas de difracción de rayos-X de (a) $Fe_{0.5}LiPS_3$, (b) $Fe_{0.5}LiPS_3(H_2O)_{0.8}$ y (c) $Fe_{0.5}LiPS_3(H_2O)_{1.8}$.

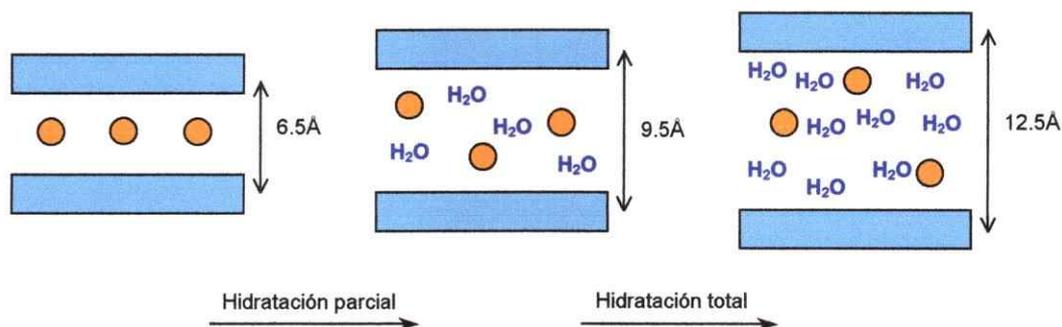


Figura 16. Esquema para la hidratación de los compuestos de la fase (2,1).

8.4. Espectroscopía infrarroja

Los espectros de FTIR, realizados sobre las muestras deshidratadas $M_{0.5}^{+2}Li^{+1}PS_3$ son similares a las fases límites MPS_3 [63], con una banda fuerte alrededor de los 570 cm^{-1} asignada a los modos de estiramiento asimétrico del grupo PS_3 . En la Figura 17 se observa que el FTIR para $Ni_{0.5}LiPS_3$ deshidratado y $NiPS_3$ son similares. Sin embargo, cuando el compuesto se comienza a hidratar, aparecen en el espectro FTIR (Figura 17c) bandas atribuibles a moléculas de

agua (una banda ancha entre $3600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ y una banda a 1626 cm^{-1}) [38] y las dos señales (605 y 558 cm^{-1}) correspondientes al desdoblamiento del estiramiento asimétrico del grupo PS_3 [64]. Lo anterior indica la presencia de los iones litio hidratado en el espacio interlamilar de estas fases.

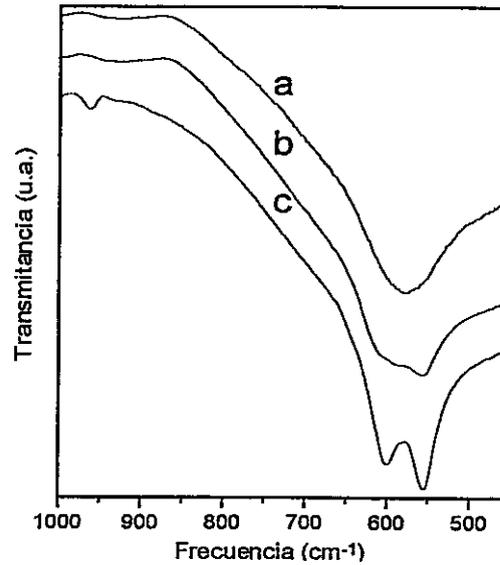


Figura 17. Espectro infrarrojo de (a) FePS_3 , (b) $\text{Fe}_{0.5}\text{LiPS}_3$ y (c) $\text{Fe}_{0.5}\text{LiPS}_3(\text{H}_2\text{O})_{1.8}$

IX. CARACTERIZACIÓN DE LOS TIOFOSFATOS BIMETÁLICOS (2,2)

9.1. Análisis composicional

Las medidas realizadas por SEM-EDX puntual, sobre cristales de las diferentes fases obtenidas, comprueban que las muestras son homogéneas, con excepción de $Cd_{0.5}Ni_{0.5}PS_3$. También se realizaron medidas por ICP y en todos los casos se obtiene la estequiometría esperada para las fases sintetizadas. Los contenidos teóricos y experimentales de los constituyentes de estos calcogénofosfatos bimetálicos se recogen en la Tabla 14.

Tabla 14. Resultados de los análisis elementales obtenidos para los compuestos bimetálicos (2,2).

$Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS_3$				
	Cd	Fe	P	S
% Teó.	26.6	13.2	14.7	45.5
% Exp.	27.0	13.1	14.9	44.6

$Fe_{0.5}Ni_{0.5}PS_3$				
	Fe	Ni	P	S
% Teó.	15.1	15.9	16.8	52.2
% Exp.	15.0	15.1	16.9	50.9

$Cd_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$				
	Cd	Mn	P	S
% Teó.	26.7	13.0	14.7	45.6
% Exp.	27.0	12.5	14.9	43.4

$Mn_{0.5}Ni_{0.5}PS_3$				
	Mn	Ni	P	S
% Teó.	14.9	15.9	16.8	52.4
% Exp.	14.7	16.0	17.0	51.2

$Cd_{0.95}Ni_{0.05}PS_3$				
	Cd	Ni	P	S
% Teó.	45.1	1.2	13.1	40.6
% Exp.	45.0	0.9	13.1	39.7

$Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$				
	Mn	Ni	P	S
% Teó.	24.0	6.4	16.9	52.7
% Exp.	24.3	6.1	17.1	51.6

$Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$				
	Fe	Mn	P	S
% Teó.	15.3	15.1	17.0	52.6
% Exp.	14.7	15.2	17.1	51.7

Los resultados de la tabla anterior indican que los compuestos de la familia (2,2) son posibles de obtener en la proporción 50%-50% en los respectivos metales, con excepción del compuesto con cadmio y níquel que se obtiene en la proporción 95%-5% respectivamente.

La estequiometría $\text{Cd}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PS}_3$ no se obtiene como una fase homogénea, sino como una mezcla de los compuestos CdPS_3 , NiPS_3 y $\text{Cd}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PS}_3$ ($x < 0.2$).

En general, se puede obtener la solución sólida de los compuestos en todo el rango de estequiometría, así se informa en literatura para el compuesto bimetálico entre cadmio e hierro las siguientes estequiometrías: $\text{Cd}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PS}_3$, $\text{Cd}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PS}_3$, $\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PS}_3$, $\text{Cd}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PS}_3$, $\text{Cd}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PS}_3$ [8,26]. Lo mismo se ha encontrado para el resto de la familia (2,2). Para el caso del compuesto bimetálico entre níquel y cadmio (preparado en esta tesis) solamente se obtienen soluciones sólidas para las siguientes estequiometrías: $\text{Cd}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{PS}_3$, $\text{Cd}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$, $\text{Cd}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{PS}_3$ y $\text{Cd}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{PS}_3$.

9.2. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

Para las fases (2,2) las curvas ATG/TD resultaron similares entre sí y semejantes a las correspondientes curvas de la matriz laminar MPS_3 . En la Figura 18 se muestran las curvas ATG/TG correspondientes a $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ y las fases límites CdPS_3 y MnPS_3 .

Las curvas ATG para los compuestos bimetálicos muestran que la descomposición térmica se produce en una etapa, estas fases son estables hasta aprox. 650-700 °C. La excepción lo constituye la fase $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$ que presenta dos pérdidas de peso, la primera aproximadamente a 420 °C, y la segunda a 800 °C (Figura 19). El análisis de los residuos por DRX indican la presencia de MS y M_xS_y .

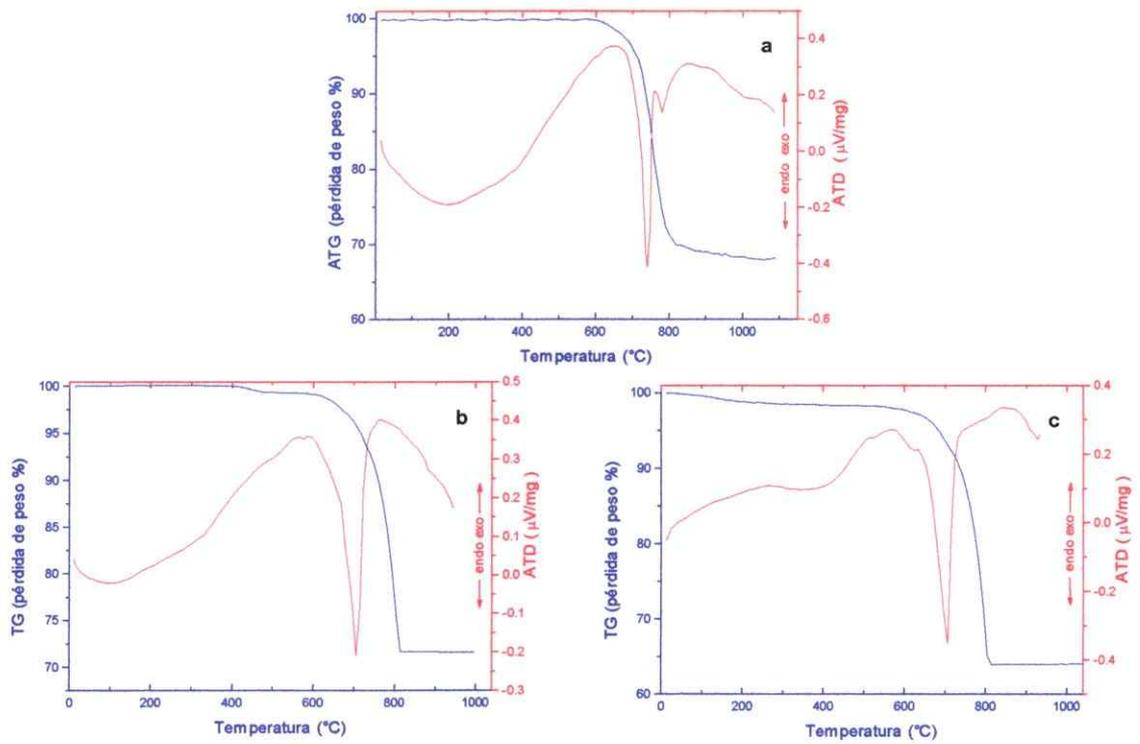


Figura 18. Curvas del análisis térmico de (a) $Cd_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$ (b) $CdPS_3$ y (c) $MnPS_3$.

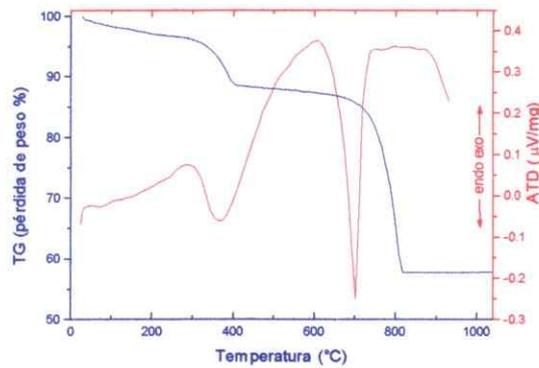


Figura 19. Curvas del análisis térmico de $Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$.

9.3. Caracterización estructural

La caracterización estructural se realizó por comparación de los difractogramas de rayos X de polvo cristalino (DRX), con los de las fases límites sintetizadas y con los estimados para estos últimos materiales en la base de datos JCPDS-ICDD. De acuerdo a lo anterior las matrices obtenidas para las diferentes familias son fases laminares, con una distancia interplanar de aproximadamente 6.5 Å y cuyos DRX resultan ser intermedios a las fases límites (Figura 20). La excepción lo constituyen las fases $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$ y $\text{Cd}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PS}_3$

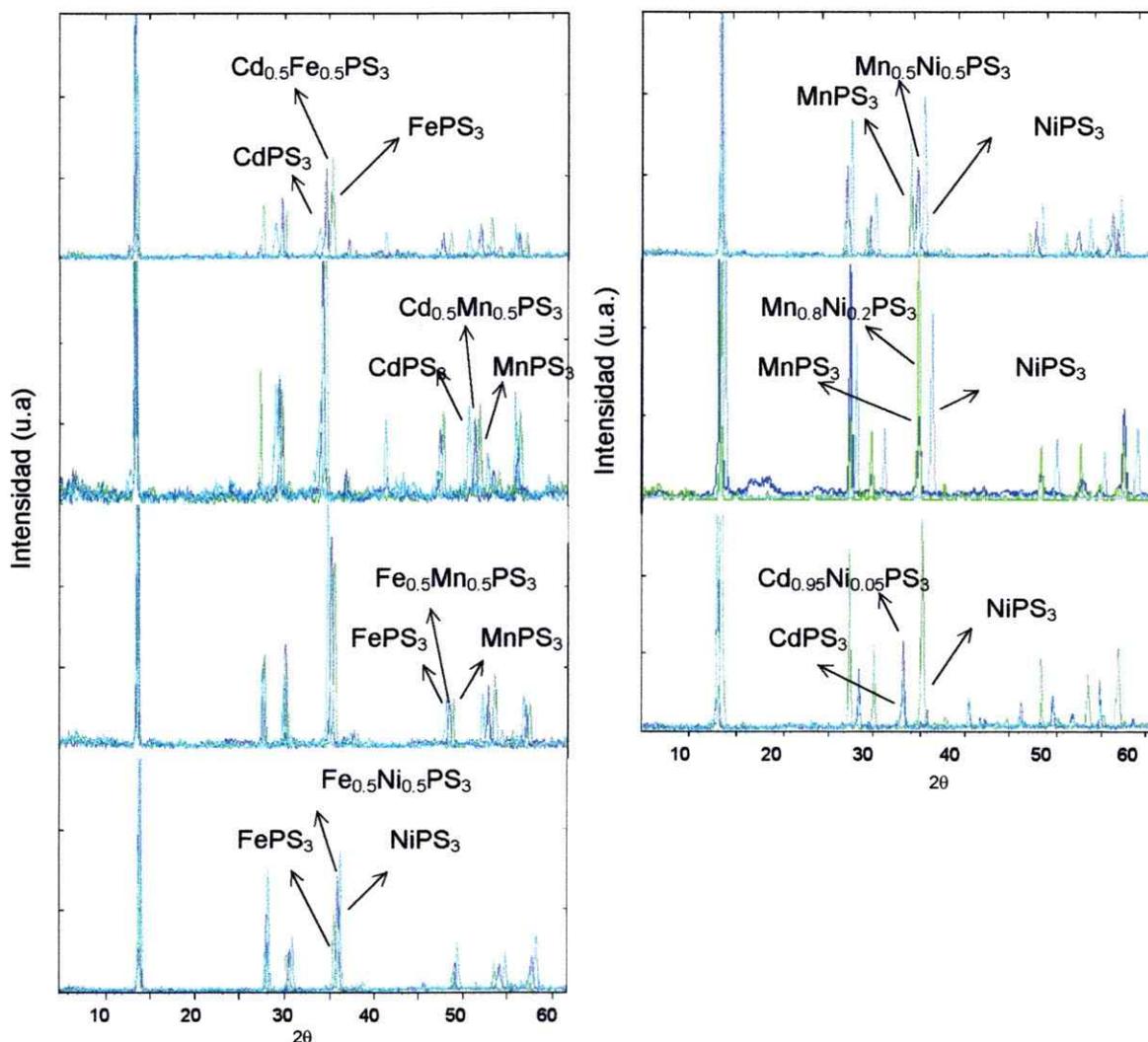


Figura 20. Diagramas de difracción de rayos-X de los compuestos bimetálicos (2,2).

cuyos diagramas coinciden con la fase límites del metal que se encuentra en una proporción mayor, es decir, MnPS_3 y CdPS_3 respectivamente.

La indexación y los valores calculados de las distancias d se entregan en la Tabla 15. Todas las reflexiones pueden ser indexadas en el grupo espacial $C2/m$. Los valores de parámetros y volumen de celda de los compuestos bimetálicos se encuentran entre los correspondientes de las fases límites (Tabla 16). La excepción lo constituyen las fases $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$ y $\text{Cd}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PS}_3$ cuyos valores de d y parámetros de red corresponden a los valores de las fases límites MnPS_3 y CdPS_3 respectivamente.

Tabla 15. Valores de hkl para los compuestos bimetálicos (2,2).

$\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$				$\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PS}_3$			
H k l	d obs	d calc	I rel	h k l	d obs	d calc	I rel
0 0 1	6.445	6.520	100	0 0 1	6.500	6.500	100
1 3 0	3.019	3.028	61	0 0 2	3.246	3.249	7
1 3 1	2.593	2.596	91	1 3 0	3.001	3.001	18
2 0 1	2.409	2.410	11	1 3 1	2.576	2.578	35
2 0 2	1.907	1.909	23	2 0 1	2.398	2.397	6
0 6 0	1.769	1.770	29	2 0 2	1.899	1.901	15
3 3 0	1.705	1.707	14	0 6 0	1.752	1.754	8
0 0 4	1.627	1.629	21	0 0 4	1.623	1.624	10
4 0 0	1.460	1.461	13	4 0 0	1.449	1.450	4
1 3 5	1.134	1.135	11				

$\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$				$\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PS}_3$			
h k l	d obs	d calc	I rel	h k l	d obs	d calc	I rel
0 0 1	6.479	6.470	100	0 0 1	6.390	6.390	100
0 0 2	3.232	3.234	26	0 0 2	3.193	3.195	25
1 3 0	2.976	2.976	30	1 3 0	2.909	2.911	13
1 3 1	2.558	2.558	60	1 3 1	2.507	2.509	36
2 0 2	1.887	1.888	12	2 0 2	1.857	1.859	9
0 6 0	1.737	1.739	18	0 6 0	1.699	1.701	9
0 0 4	1.616	1.617	13	0 0 4	1.597	1.598	11
1 3 5	1.124	1.125	6	1 3 5	1.109	1.110	5

Tabla 16. Parámetros de celda calculados para los compuestos bimetálicos (2,2).

Compuestos	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (deg)	V (Å ³)
$\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$	6.13	10.62	6.83	107.5	424.1
$\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PS}_3$	6.07	10.52	6.80	107.3	414.6
$\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$	6.03	10.43	6.78	107.3	407.1
$\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PS}_3$	5.89	10.20	6.69	107.1	384.2
CdPS_3	6.218	10.763	6.867	107.58	438.11
MnPS_3	6.076	10.524	6.796	107.35	414.79
NiPS_3	5.812	10.070	6.632	106.98	371.23
FePS_3	5.947	10.300	6.722	107.16	393.42

9.4. Espectroscopía infrarroja

La caracterización se realizó por medio de medidas en la zona infrarroja en el rango de los 1400-450 cm^{-1} . Los compuestos de la fase (2,2) presentan la banda asignada al estiramiento asimétrico de los grupos PS_3 , al igual que los compuestos límites, alrededor de los 570 cm^{-1} [63]. Sin embargo, los valores de frecuencia son intermedios respecto a las fases límites de que derivan (Tabla 17). La excepción ocurre para los compuestos bimetálicos $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$ y $\text{Cd}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PS}_3$ que presentan corrimientos hacia frecuencias altas, las cuales se pueden asociar al cambio de color, el cual es bastante diferente comparados con los compuestos límites respectivos. Este corrimiento indicaría que se trata de los compuestos bimetálicos y no de los compuestos límites.

Tabla 17. Frecuencia de vibración del grupo asimétrico PS_3 en las fases bimetálicas (2,2) y fases límites.

Compuestos $\text{M}^{+2}\text{M}^{+2}\text{PS}_3$	Estiramiento asimétrico del grupo PS_3 (cm^{-1})	Compuestos Límites	Estiramiento asimétrico Del grupo PS_3 (cm^{-1})
$\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$	568	NiPS_3	575
$\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PS}_3$	565	FePS_3	571
$\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$	572	MnPS_3	573
$\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PS}_3$	572	CdPS_3	564
$\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$	581		
$\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PS}_3$	575		
$\text{Cd}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PS}_3$	594		

En la Figura 21 se muestra, a manera de ejemplo, el espectro FTIR para el compuesto $\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PS}_3$ comparado con las fases límites respectivas.

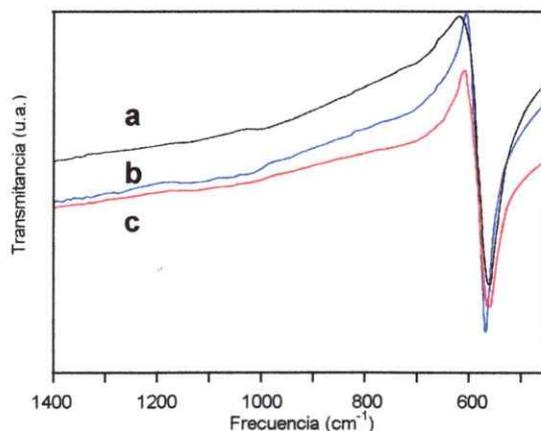


Figura 21. Espectro infrarrojo para los compuestos (a) CdPS_3 , (b) FePS_3 y (c) $\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PS}_3$.

9.5. Propiedades eléctricas

Las fases MPS_3 con $M = Cd, Fe, Mn, Ni$ son semiconductoras, las fases con $M = Cd, Mn$ presentan una conductividad bastante más baja respecto de las fases con $M = Fe, Ni$. Los sólidos bimetálicos mantuvieron estas tendencias, es decir aquellas que contienen Mn y Cd son compuestos que muestran baja conductividad. Se realizaron medidas eléctricas en los compuestos: $Cd_{0,5}Fe_{0,5}PS_3$, $Cd_{0,5}Mn_{0,5}PS_3$, $Fe_{0,5}Mn_{0,5}PS_3$, $Fe_{0,5}Ni_{0,5}PS_3$. Los compuestos estudiados presentan un comportamiento de semiconductor cuyas conductividades dependen del metal de transición. El logaritmo de la conductividad vs $1/T$ muestran un comportamiento de Arrhenius en el rango de temperatura en estudio (Figura 22),

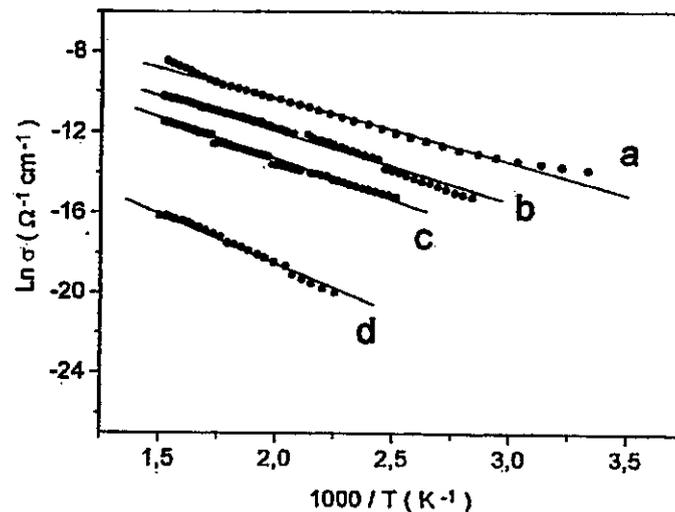


Figura 22. Logaritmo de la conductividad versus el recíproco de la temperatura para (a) $Fe_{0,5}Ni_{0,5}S_3$, (b) $Fe_{0,5}Mn_{0,5}PS_3$, (c) $Cd_{0,5}Fe_{0,5}PS_3$ y (d) $Cd_{0,5}Mn_{0,5}PS_3$.

Las correspondientes energías de activación están dadas en la Tabla 18.

Tabla 18. Valores de energía de activación para los compuestos bimetálicos (2,2).

Compuesto	E_a (eV)
$Cd_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$	0.42
$Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS_3$	0.34
$Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$	0.30
$Fe_{0.5}Ni_{0.5}PS_3$	0.27

La conductividad a temperatura ambiente de las fases $Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS_3$, $Cd_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$, $Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$, $Fe_{0.5}Ni_{0.5}PS_3$ se encuentra entre los valores que poseen las fases límites de $CdPS_3$, $FePS_3$, $MnPS_3$ y $NiPS_3$ (Tabla 19). Así, la conductividad eléctrica de las fases mixtas es consistente con una sustitución parcial de iones +2 con diferentes metales de transición.

Tabla 19. Valores de conductividad eléctrica para los compuestos bimetálicos (2,2) y fases límites.

Compuesto	σ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
$Cd_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$	1.0×10^{-11}
$Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS_3$	6.5×10^{-9}
$Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$	4.3×10^{-8}
$Fe_{0.5}Ni_{0.5}PS_3$	3.4×10^{-7}
$CdPS_3$	9.6×10^{-12}
$MnPS_3$	2.9×10^{-10}
$NiPS_3$	1.0×10^{-9}
$FePS_3$	5.0×10^{-5}

9.6. Propiedades magnéticas

Se realizaron medidas magnéticas de: $Cd_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$, $Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS_3$, $Cd_{0.95}Ni_{0.05}PS_3$, $Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$, $Fe_{0.5}Ni_{0.5}PS_3$, $Mn_{0.5}Ni_{0.5}PS_3$ y $Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$. La dependencia con la temperatura del inverso de la susceptibilidad magnética muestra, en general, un comportamiento antiferromagnético.

En la Figura 23 se muestran las curvas $1/\chi$ vs T de los compuestos bimetálicos junto con las curvas de los compuestos monometálicos (no se incluye la curva de $CdPS_3$ por ser diamagnético).

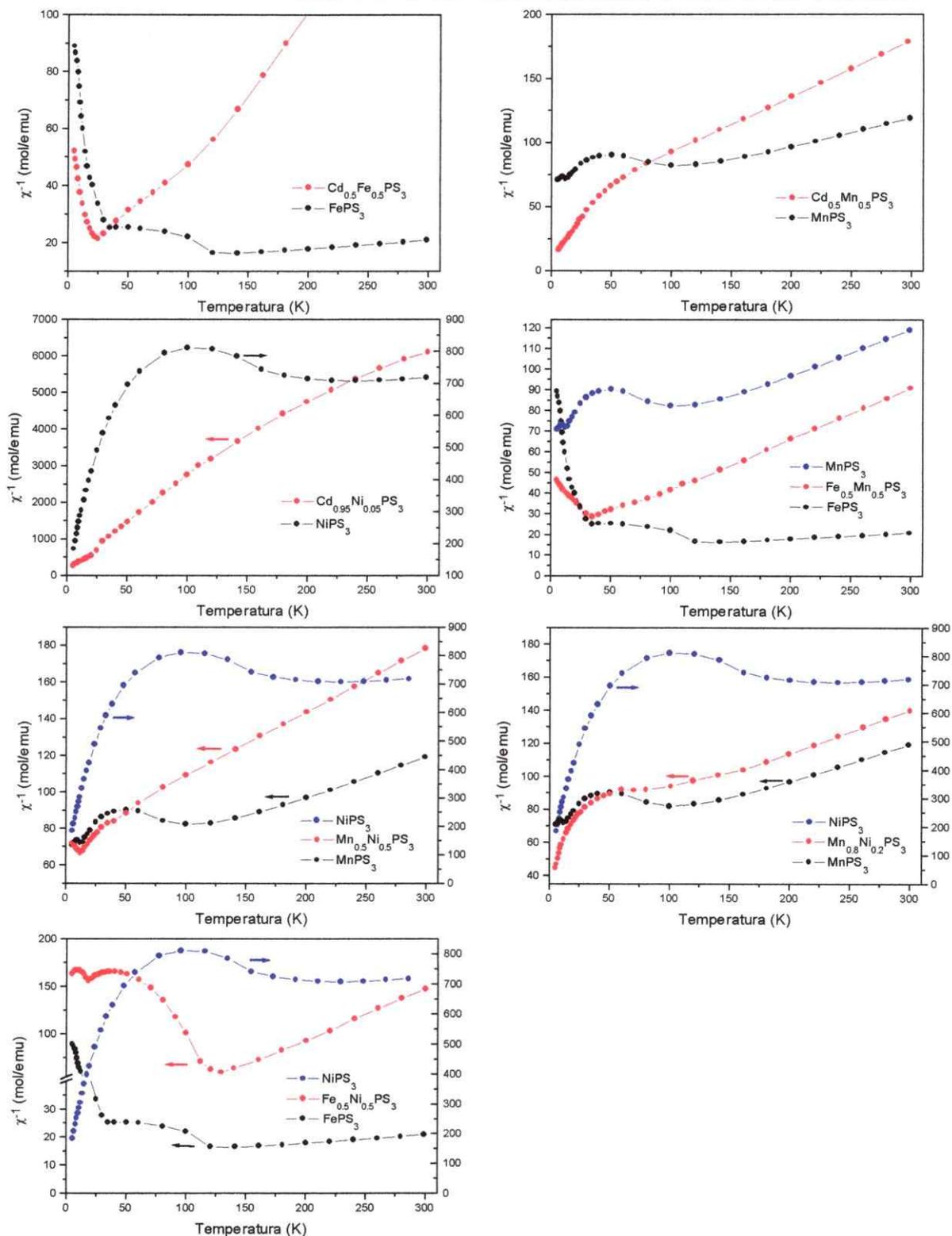


Figura 23. Curvas del inverso de la susceptibilidad magnética versus la temperatura para los compuestos bimetálicos (2,2) comparados con las curvas de los compuestos monometálicos.

Los compuestos: $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$, $\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PS}_3$, $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$ y $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PS}_3$ presentan curvas que se ubican entre las correspondientes fases límites y los compuestos: $\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PS}_3$ y $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ muestran curvas que, en la región paramagnética, se encuentran ubicadas sobre las curvas de FePS_3 y MnPS_3 respectivamente.

El compuesto monometálico MnPS_3 presenta interacciones antiferromagnéticas, caracterizadas por un valor negativo de θ y un valor T_{max} (Tabla 20); los compuestos bimetálicos que contienen manganeso $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ y $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ también muestran un valor negativo de θ , sin embargo, éstas interacciones se encuentra atenuadas comparadas con MnPS_3 . El compuesto monometálico NiPS_3 presenta interacciones antiferromagnéticas y en aquellos compuestos bimetálicos que contienen níquel: $\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PS}_3$ y $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$ también se observan una disminución de las interacciones magnéticas reflejado en el aumento del valor de θ comparado con el compuesto monometálico de níquel. Por otra parte, la presencia simultánea de interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas en FePS_3 , caracterizadas por un valor positivo de θ y T_N , se mantienen en $\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PS}_3$ y $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PS}_3$ pero estas interacciones se ven igualmente atenuadas (Tabla 20).

Tabla 20. Parámetros magnéticos para los compuestos bimetálicos (2,2) y fases límites.

Compuestos	θ (K)	μ_{ef} (MB/mol)	μ_{teo} (MB/mol)	T_{max} (K)
$\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PS}_3$	37	3.60	3.46 ^a	25
$\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$	-106	4.25	4.18 ^a	-
$\text{Cd}_{0.99}\text{Ni}_{0.03}\text{PS}_3$	-7	0.51	0.49 ^b	-
$\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$	-67	5.71	5.43 ^a	35
$\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PS}_3$	-210	4.78	4.64 ^a	12
$\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$	-237	5.55	5.44 ^c	-
$\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PS}_3$	26	3.87	4.00 ^a	18
NiPS_3 ^d	-254	2.97	2.83	130
FePS_3 ^d	53	5.23	4.94	270
MnPS_3 ^d	-160	5.97	5.90	130
CdPS_3	Diamagnético, $\chi_{300\text{K}} \sim -1 \times 10^{-4}$ emu/mol.			

^a Calculado considerando un 50% M' + 50%M, ^b Calculado considerando un 99% Cd + 3%Ni,

^c Calculado considerando un 80% Mn + 20%Ni, ^d Referencia 12 (medidas realizadas a temperaturas mayores a 50 K).

El compuesto $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PS}_3$ muestra dos máximos en las curvas de susceptibilidad situadas a 18 y 130 K las cuales se pueden atribuir a dos sub-redes magnéticas independientes. La transición a menor temperatura (18 K) se puede relacionar a una sub-red de Fe puesto que es del mismo orden que en otras fases bimetálicas de Fe (25 y 35 K), mientras que la transición a mayor temperatura (130 K) se puede asociar a una sub-red de Ni.

En la Tabla 20 se indican los parámetros magnéticos observados para los compuestos bimetálicos (2,2) comparados con los resultados reportados para los compuestos monometálicos MPS_3 . Los momentos magnéticos calculados están de acuerdo con los valores publicados para los compuestos límites MPS_3 explicándose por la existencia del metal de transición en un estado de oxidación +2. En el caso de Fe^{+2} , Mn^{+2} y Ni^{+2} los momentos magnéticos observados corresponden a un momento de espín $\mu_{\text{teo}} = 2[S(S+1)]^{1/2}$, considerando una configuración de alto espín. En el caso de las fases bimetálicas, los momentos magnéticos observados corresponden a los calculados con un 50% M'-50% M para: $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$, $\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PS}_3$, $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$, $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PS}_3$, $\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PS}_3$; un 80% Mn-20% Ni para $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$ y un 3% Ni para $\text{Cd}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PS}_3$, considerando que los cationes se encuentran en un estado de oxidación +2 y en una configuración de alto espín (μ para CdPS_3 se considera 0).

X. CARACTERIZACIÓN DE LOS CALCOGENOFOSFATOS (2,3)

10.1. Análisis composicional

Se realizaron medidas por EDX puntual, sobre varios cristales de los diferentes compuestos, y se comprueba que las muestras son homogéneas. También se realizaron medidas por ICP y en todos los casos se obtiene la estequiometría esperada para las fases sintetizadas. Los contenidos teóricos y experimentales de los constituyentes de estos calcogenofosfatos bimetálicos se recogen en la Tabla 21.

Tabla 21 . Resultados de los análisis elementales obtenidos para los compuestos bimetálicos (2,3).

$Cd_{0.5}In_{0.33}PS_3$					$Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$				
	Cd	In	P	S		Mn	In	P	S
% Teó.	25.4	17.1	14.0	43.5	% Teó.	14.4	19.7	16.1	50.0
% Exp.	25.6	16.9	14.1	43.3	% Exp.	14.8	19.0	16.3	49.6

$Fe_{0.5}In_{0.33}PS_3$					$Ni_{0.1}In_{0.6}PS_3$				
	Fe	In	P	S		Ni	In	P	S
% Teó.	14.5	19.6	16.0	49.8	% Teó.	2.9	34.1	15.3	47.7
% Exp.	14.7	19.3	16.2	48.9	% Exp.	2.6	34.2	15.8	46.9

La familia (2,3) se obtuvo en la relación 50% M (M = Mn, Cd, Fe) y 33% In, el 17% restante corresponde a vacancias catiónicas en la red. Para el compuesto con níquel e indio no se consiguió obtener los porcentajes mencionados anteriormente, solo se obtuvo una muestra homogénea a bajos contenidos de níquel $Ni_{0.1}In_{0.6}PS_3$.

En la mayoría de los sistemas, es posible obtener soluciones sólidas en todo el rango de estequiometría. Por ejemplo, se pueden obtener las siguientes estequiometrías para mezclas entre manganeso e indio: $Mn_{0.1}In_{0.6}PS_3$, $Mn_{0.3}In_{0.47}PS_3$, $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$, $Mn_{0.7}In_{0.2}PS_3$, $Mn_{0.9}In_{0.07}PS_3$. La excepción lo constituye el compuesto bimetálico entre Ni e In el cual se forma como una fase homogénea con un contenido de níquel no mayor al 20%.

10.2. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

Las curvas ATG y ATD para las fases (2,3) son semejantes entre sí, en la Figura 24 se muestra como ejemplo las curvas ATG/TD para $\text{Cd}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$. Los compuestos (2,3) son estables hasta aprox. 600 °C en donde comienzan a mostrar pérdida de peso. Se obtienen como productos de las descomposiciones los sulfuros de los metales.

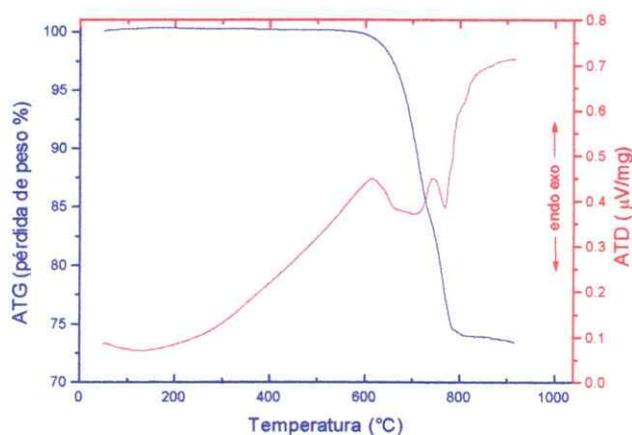


Figura 24. Curvas del análisis térmico de $\text{Cd}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$.

Los compuestos (2,3) resultaron un poco menos estables con la temperatura, comparados con la familia (2,2); esto se puede atribuir a la presencia de espacios vacíos en las láminas (Figura 2b).

10.3. Caracterización estructural

Al comparar los diagramas de difracción de rayos-X de polvo cristalino (DRX), con los de las fases límites sintetizadas, las fases obtenidas corresponden a fases laminares, con un DRX intermedio comparado con el de las fases límites. En la Figura 25 se muestran los DRX de estos compuestos.

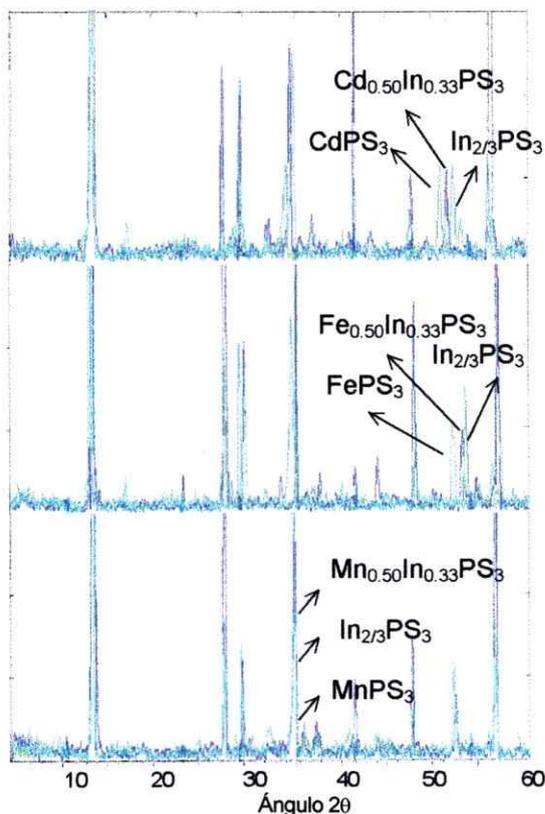


Figura 25. Diagrama de difracción de rayos-X de los compuestos bimetálicos (2,3).

10.4. Espectroscopía Infrarroja

Los compuestos monometálicos MPS_3 con $\text{M} = \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$ cristalizan en el grupo espacial C2/m y presentan dos unidades fórmula por celda unitaria. Es posible describir esta estructura laminar como compuesta de grupos PS_3 ($d(\text{P-S}) \sim 2.0 \text{ \AA}$) definiendo una pirámide con base triangular que interactúa por los enlaces P-P de longitud de enlace 2.2 \AA . De este modo el espectro infrarrojo para estos compuestos es interpretado en términos de los modos internos del grupo PS_3 y la combinación de los movimientos rotacionales en fase y fuera de fase del mismo [63,65]. En general estos compuestos muestran una señal para el movimiento de este grupo PS_3 .

El compuesto $\text{In}_{2/3}\text{PS}_3$, aunque también es un compuesto laminar similar a los MPS_3 , cristaliza en el grupo espacial $\text{P2}_1/a$ y su estructura cristalina presenta vacancias en la red, constituyendo una subred de átomos de indio y de vacancias. La multiplicidad de la celda unitaria para este caso es 12 [64]. Este aumento de multiplicidad se ve reflejado en el espectro infrarrojo del compuesto, debido a que se reconocen dos tipos de grupos PS_3 en la estructura, lo cual lleva a una separación de las señales asociadas a este grupo si lo comparamos con el espectro de los MPS_3

Los compuestos bimetálicos (2,3) presentan un aumento de las bandas si se las compara con las fases límites MPS_3 con $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cd}$ y Fe , esto se asocia a una disminución de la simetría en estas fases, debido a la presencia de indio en la red (Figura 26).

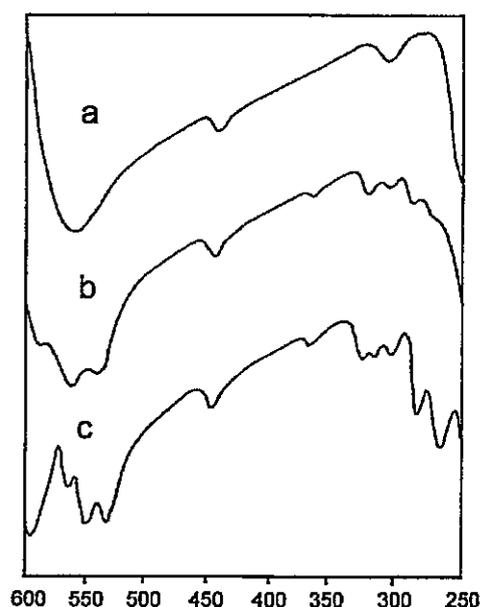


Figura 26. Espectro infrarrojo de los compuestos (a) CdPS_3 , (b) $\text{Cd}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$ y (c) $\text{In}_{0.67}\text{PS}_3$.

La asignación de las bandas para los compuestos $\text{M}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$ son, al igual que en los compuestos monometálicos MPS_3 , en términos de los modos internos del grupo PS_3 y la combinación de los movimientos rotacionales en fase y fuera de fase del grupo [63,64]. En la Tabla 22 se entregan los valores

de número de onda y la respectiva asignación de las señales presentes en las fases.

Tabla 22. Bandas en el infrarrojo en número de onda (cm^{-1}) de las fases $M_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$ y MPS_3 en estado sólido a temperatura ambiente ($M = \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Mn}$).

CdPS_3	FePS_3	MnPS_3	$\text{In}_{2/3}\text{PS}_3$	$\text{Cd}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$	$\text{Fe}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$	$\text{Mn}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$	Tipo de mov. aprox.
562 f	572 f	572 f	595 f 583 h 565 md 551 md 536 md	590 d 561 f 542 d	600 d 562 f 541 d	590 d 570 f 545 d	$\nu_d(\text{PS}_3)$
448 d	444 d	448 d	451 m	449 m	445 m	449 m	Comb. $T'_z(\text{PS}_3)$ ($\nu(\text{P-P})$)
			371 d	372 md	375 md	371 md	$\nu_s(\text{PS}_3)$
307 w	301 w	306 w	329 d 320 d 307 d	326 d 310 md	323 md 305 d	325 d 310 d	$\delta_s(\text{PS}_3)$
250 f	256 f	252 f	287 f 267 f 253 f	290 md 277 md 250 f	287 md 278 md 250 f	290 md 277 md 254 f	$\delta_d(\text{PS}_3)$

(f: fuerte, m:media, d: débil, md:muy débil, h:hombro)

La banda de estiramiento degenerado $\nu_d(\text{PS}_3)$ que aparece a 560 cm^{-1} en las fases límites MPS_3 , se descompone en tres componentes a 590, 560 y 540 cm^{-1} . La banda de deformación simétrica $\delta_s(\text{PS}_3)$ a 300 cm^{-1} se desdobra en dos bandas a 320 y 310 cm^{-1} . La vibración a $\delta_d(\text{PS}_3)$ a 255 cm^{-1} se desdobra en tres componentes a 290, 270 y 254 cm^{-1} . La banda en el infrarrojo medio a 450 cm^{-1} , correspondientes a los modos $T'_z(\text{PS}_3)$ o $\nu(\text{P-P})$ no se ve afectada en los compuestos bimetálicos.

El espectro IR de la fase $\text{In}_{0.67}\text{PS}_3$ presenta varias bandas debido a los espacios vacíos presentes en la red con dos familias de entidades $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ [64]. En cambio, las fases bimetálicas muestran menos bandas que la fase límite $\text{In}_{0.67}\text{PS}_3$. El modo de deformación simétrico $\nu_s(\text{PS}_3)$ que aparece a 370 cm^{-1} en la fase $\text{In}_{0.67}\text{PS}_3$ permanece inalterada en la fase bimetálica. Todo lo anterior indica que las fases bimetálicas muestran un aumento en la simetría comparada con el compuesto monometálico de indio.

Las medidas de DRX e IR pueden ser explicados para los compuestos bimetálicos como una sustitución parcial del cation M^{+2} por In^{+3} que trae como consecuencia defectos en la red, pero que retiene la estructura cristalina de los MPS_3 ($M = Cd, Fe, Mn$).

10.5. Propiedades eléctricas

Las medidas de impedancia compleja, a temperatura ambiente, muestran un solo arco de impedancia para $Fe_{0.5}In_{0.33}PS_3$. Los compuestos $Cd_{0.5}In_{0.33}PS_3$ y $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ no presentan diagrama de Nyquist y resultaron ser muestras bastantes resistivas.

El diagrama de Nyquist para la fase $Fe_{0.5}In_{0.33}PS_3$ (Figura 27) puede ser interpretado en términos de un circuito equivalente, como se puede observar en la misma figura. El arco de impedancia se puede asociar a un mecanismo de transporte intergranular.

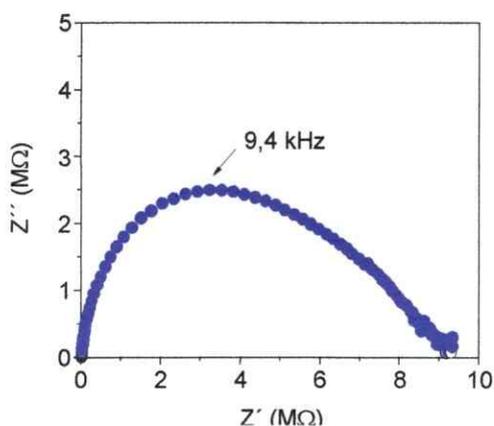


Figura 27. Espectro de impedancia compleja de $Fe_{0.5}In_{0.33}PS_3$.

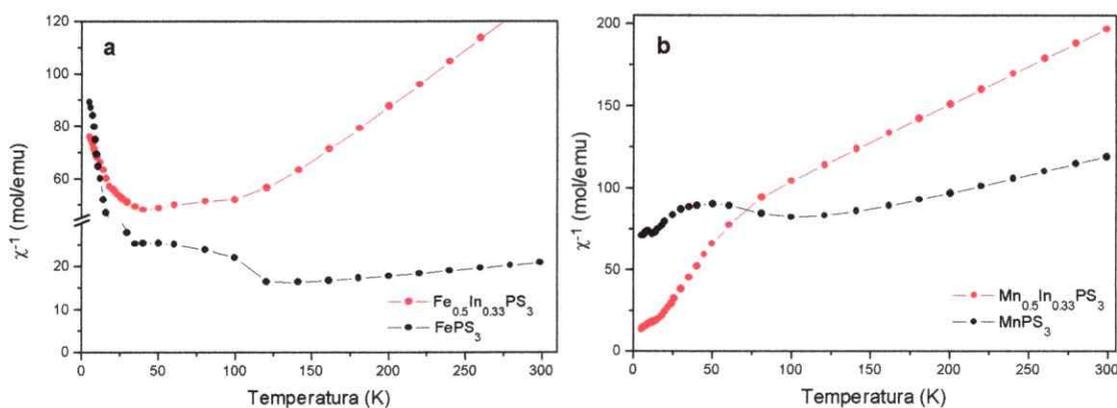
Las medidas de corriente continua (cc) para las tres muestras y las fases límites se encuentran resumidas en la Tabla 23. La fase límite $FePS_3$ es la más conductora de las tres fases y esta tendencia se mantiene en las fases bimetálicas.

Tabla 23. Valores de conductividad c.c. a temperatura ambiente de los compuestos (2,3) y fases límites.

Compuestos	σ (S cm ⁻¹)
Cd _{0.5} In _{0.33} PS ₃	2.5 × 10 ⁻¹⁰
Fe _{0.5} In _{0.33} PS ₃	3.0 × 10 ⁻⁸
Mn _{0.5} In _{0.33} PS ₃	5.7 × 10 ⁻¹¹
CdPS ₃	9.6 × 10 ⁻¹²
FePS ₃	5.0 × 10 ⁻⁶
MnPS ₃	2.9 × 10 ⁻¹⁰

10.6. Propiedades magnéticas

Los compuestos límites FePS₃, MnPS₃ y NiPS₃ presentan una conducta antiferromagnética. El compuesto CdPS₃ es diamagnético y el compuesto In_{2/3}PS₃ presenta un paramagnetismo independiente de la temperatura. Los compuestos bimetálicos Fe_{0.5}In_{0.33}PS₃ y Mn_{0.5}In_{0.33}PS₃ mantienen la conducta antiferromagnética de los compuestos límites de FePS₃ y MnPS₃ respectivamente (Figura 28). Sin embargo, a pesar que se observa un comportamiento antiferromagnético, las interacciones magnéticas se encuentran atenuadas en el compuesto bimetálico. Lo anterior se explica por la presencia de indio y de espacios vacíos en las láminas, los cuales actúan como separadores de los centros magnéticos disminuyendo su interacción.


Figura 28. Curvas del inverso de la susceptibilidad magnética versus la temperatura de (a) Fe_{0.5}In_{0.33}PS₃ y (b) Mn_{0.5}In_{0.33}PS₃ comparados con las curvas de los compuestos monometálicos.

El compuesto $\text{Cd}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$ presenta diamagnetismo (Figura 29a) y el compuesto $\text{Ni}_{0.1}\text{In}_{0.66}\text{PS}_3$ presenta paramagnetismo derivado de la gran cantidad del catión diamagnético (cadmio) en el compuesto (Figura 29b).

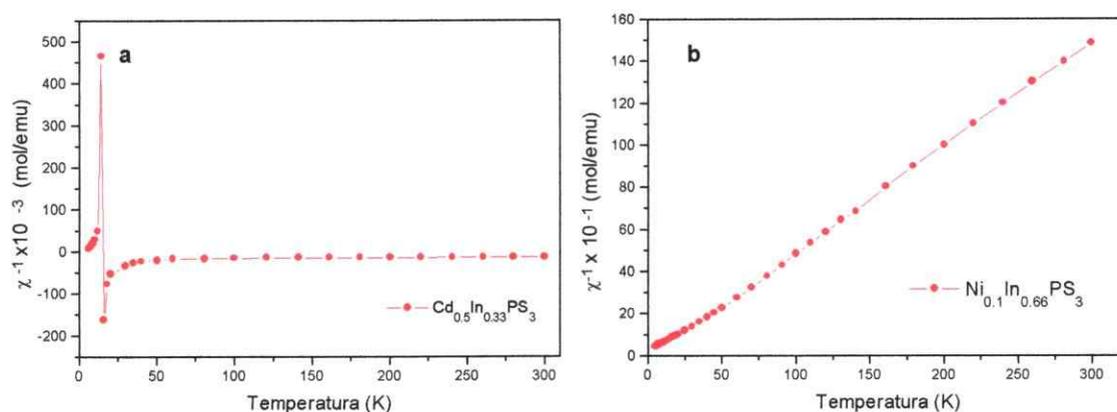


Figura 29. Curvas del inverso de la susceptibilidad magnética versus la temperatura de (a) $\text{Cd}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$ y (b) $\text{Ni}_{0.1}\text{In}_{0.66}\text{PS}_3$.

La Tabla 28 reúne los parámetros magnéticos, evaluados a $T \geq 160^\circ\text{C}$ en la región paramagnética, para los compuestos bimetálicos y los valores informados para los compuestos monometálicos.

Tabla 24. Parámetros magnéticos para los compuestos bimetálicos (2,3) y fases límites.

Compuestos	θ (K)	μ_{ef} (MB/mol)	μ_{teo} (MB/mol)	T_{max} (K)
$\text{Cd}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$	Diamagnetismo, $\chi_{300\text{K}} \sim -1 \times 10^{-7}$ emu/mol.			
$\text{Fe}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$	0.6	4.28	3.46	40
$\text{Mn}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$	-124	4.15	4.19	-
CdPS_3	Diamagnetismo, $\chi_{300\text{K}} \sim -1 \times 10^{-4}$ emu/mol.			
FePS_3^{b}	53	5.23	4.94	130
MnPS_3^{b}	-160	5.97	5.90	120
$\text{In}_{2/3}\text{PS}_3$	Paramagnetismo independiente de la temperatura			

^a Calculado para 50% M + 33%In. ^b Referencia 12 (medidas realizadas a temperaturas mayores a 50 K).

Los momentos magnéticos corresponden a los momentos de espín, ($\mu_{\text{teo}} = 2[S(S+1)]^{1/2}$) en los compuestos MnPS_3 y $\text{Mn}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$. Los momentos magnéticos para la fase FePS_3 y la fase bimetálica $\text{Fe}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$ muestran un valor mayor al momento de espín para Fe^{+2} en alto espín (4.94 MB), lo cual sugiere una contribución espín órbita importante.

XI. CARACTERIZACIÓN DE LOS CALCOGENOFOSFATOS MIXTOS (2,4)

11.1. Análisis composicional

El análisis químico puntual por EDX de zonas diferentes de distintos cristales seleccionados por SEM indica que, por regla general, se obtuvo mezclas de fases que contienen las fases cuaternarias deseadas (en muy poca cantidad) y las fases ternarias ($M_2P_2S_6$ y $Ge_{0.5}P_2S_6$; $M = Mn, Cd, Fe$).

El método de síntesis utilizado es un factor importante para la obtención de las fases cuaternarias (Tabla 25). Por el método cerámico se obtienen estequiometrías en donde la cantidad de germanio incorporado se encuentra cercano a lo esperado pero dentro de una mezcla de diferentes compuestos. En cambio, cuando se realiza la síntesis por el método de la mezcla fundente solamente se incorpora una pequeña cantidad de germanio formando compuestos dopados y también dentro de una mezcla heterogénea de productos. En general, se obtienen mezcla de fases por los métodos utilizados; en la Figura 30 se muestra como ejemplo el producto obtenido al intentar sintetizar por el método cerámico $CdGe_{0.5}PS_3$.

Tabla 25. Composiciones de los productos obtenidos por síntesis cerámica y mezcla fundente de los compuestos bimetálicos (2,4).

COMPOSICIÓN ESPERADA	COMPOSICIÓN OBTENIDA	
	SÍNTESIS CERÁMICA	MEZCLA FUNDENTE
$CdGe_{0.5}P_2S_6$	$Cd_{0.90}Ge_{0.46}P_{2.00}S_{5.80}$ $Cd_{0.95}Ge_{0.06}P_{2.00}S_{5.87}$ $Cd_{1.94}P_{2.00}S_{5.82}$	$Cd_{0.94}Ge_{0.05}P_{2.00}S_{5.82}$ $Cd_{1.95}P_{2.00}S_{5.81}$ GeS_2
$FeGe_{0.5}P_2S_6$	$Fe_{0.94}Ge_{0.40}P_{2.00}S_{5.83}$ $Fe_{0.93}Ge_{0.08}P_{2.00}S_{5.86}$ $Fe_{1.96}P_{2.00}S_{5.83}$	$Fe_{0.92}Ge_{0.07}P_{2.00}S_{5.85}$ $Fe_{1.95}P_{2.00}S_{5.83}$ GeS_2
$MnGe_{0.5}P_2S_6$	$Mn_{0.92}Ge_{0.39}P_{2.00}S_{5.79}$ $Mn_{1.92}Ge_{0.08}P_{2.00}S_{5.84}$ $Mn_{0.99}P_{2.00}S_{5.85}$	$Mn_{1.94}Ge_{0.08}P_{2.00}S_{5.84}$ $Mn_{0.95}P_{2.00}S_{5.88}$ GeS_2

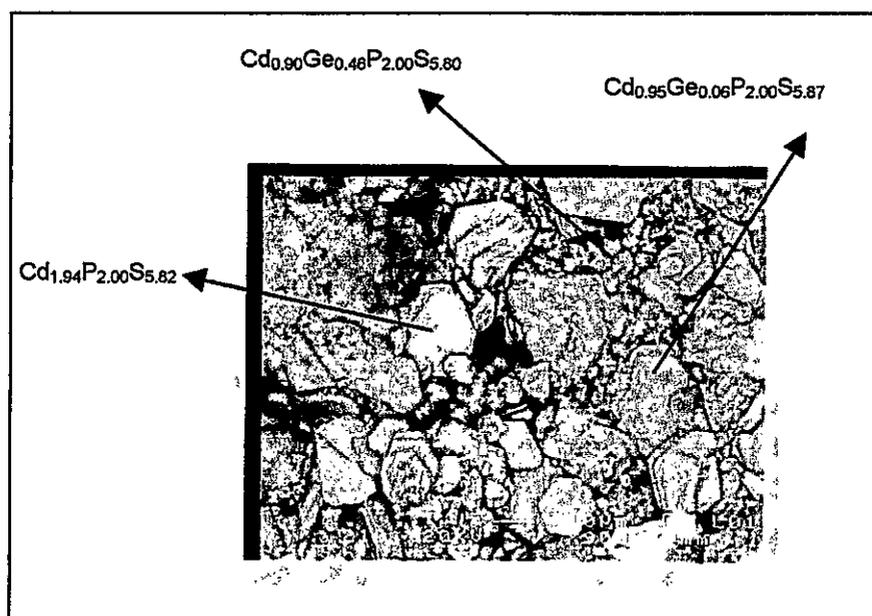


Figura 30. Imagen obtenida por SEM del producto obtenido por síntesis cerámica del sistema Cd-Ge-P-S. Se indican las estequiometrías de cristales seleccionados.

INTERCALACIÓN EN LOS TIOFOSFATOS BIMETÁLICOS Y CARACTERIZACIÓN

- XII. INTERCALACIÓN DE POTASIO
- XIII. INTERCALACIÓN DE POLIÓXIDO DE ETILENO (POE)
- XIV. INTERCALACIÓN DE POLIANILINA (PANI)
- XV. INTERCALACIÓN DE 2-[4-(DIMETILAMINO)ESTIRIL]-1-
ETILPIRIDINIO (DAES)

INTERCALACIÓN EN LOS TIOFOSFATOS BIMETÁLICOS Y CARACTERIZACIÓN

XII. INTERCALACIÓN DE POTASIO

12.1. Intercalación de potasio en tiofosfatos (2,2)

La intercalación de potasio en estos compuestos, se realizó por una reacción de transferencia catiónica, según el procedimiento descrito en la parte de Técnicas y Métodos Experimentales V.5.1. En general, la matriz anfitriona se agita con una solución concentrada de KCl. Dependiendo de los metales de la fase (2,2) se utiliza una solución de EDTA como agente complejante a pH 10 (buffer $K_2CO_3/KHCO_3$).

La evidencia de la intercalación directa del ion potasio, K^+ , en los compuestos bimetÁLicos, se obtiene a partir de los datos de DRX y análisis elemental de los productos de reacción. En efecto, en los DRX se observa un incremento en el espacio interlaminar de la matriz (Δd), al ser tratados con la especie huésped, lo que se explica por la presencia del ion potasio en el espacio interlaminar [35,48]. Además, el contenido de potasio deducido del análisis químico en las matrices evidencia la presencia de este catión en los compuestos preparados.

Los diagramas de DRX y espectros FTIR de la matriz $Cd_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$ y de los productos de reacción con potasio se muestran en la Figura 31 y 32 respectivamente. La Figura 31b muestra el DRX del producto obtenido de la reacción de intercalación de potasio sin utilizar EDTA; en esta figura es posible observar el desplazamiento de la señal de 6.4 Å a 9.4 Å debido a la expansión laminar producida por la inserción de potasio al interior del cristal. Las medidas

de FTIR (Figura 32b) confirman este hecho debido a que se observa el desdoblamiento de la señal del estiramiento asimétrico del grupo PS_3 que aparece alrededor de los 560 cm^{-1} en la matriz sin intercalar (Figura 32a) [63]. En las Figuras 31c y 32c se entrega el DRX y FTIR del producto de la reacción al utilizar EDTA en el medio de reacción. El DRX presentan dos señales, una a 8.6 \AA y otra a 11.6 \AA , atribuibles a una mezcla de compuestos con diferentes

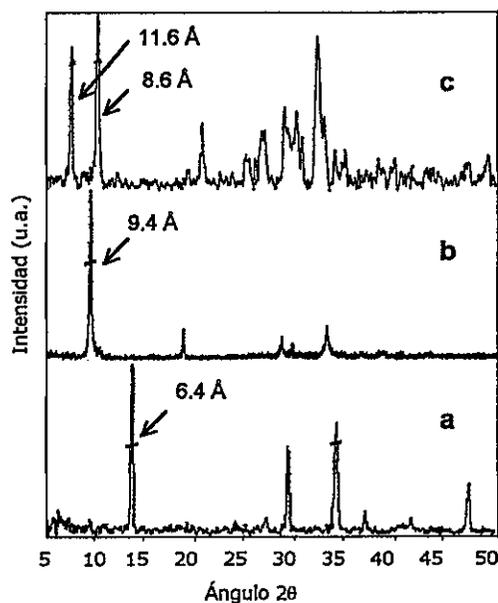


Figura 31. Diagramas DRX de (a) $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ y productos de reacción con potasio (b) sin EDTA y (c) con EDTA.

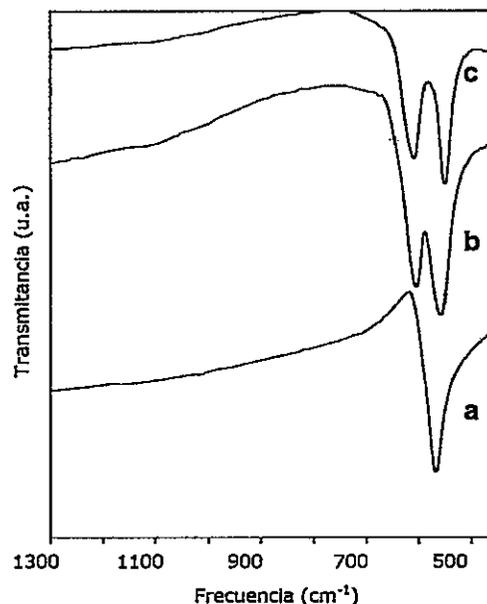


Figura 32. Espectros FTIR de (a) $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ y productos de reacción con potasio (b) sin EDTA y (c) con EDTA.

grados de intercalación de potasio. Los DRX no indican la presencia de sulfatos o fosfatos. Por otro lado, las medidas FTIR no muestran la banda ancha alrededor de los 1050 cm^{-1} indicativo de la presencia de sulfatos.

Los productos obtenidos en las reacciones con la matriz $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$, con y sin EDTA muestran ser diferentes como lo indican los análisis elementales (Tabla 26). Aunque en ambos casos se produce la inserción de potasio, la cantidad de manganeso que abandona la red para incorporar potasio es diferente. El producto obtenido usando EDTA muestra una gran pérdida de Mn^{+2} intralaminar, tanto es así, que se obtiene finalmente una pequeña cantidad de producto. Además, la aparición de señales en el DRX, que si bien no son debidas

a sulfatos u óxidos de los metales involucrados, muestran pérdida de cristalinidad del producto debido a la gran dispersión y microdisolución del compuesto durante la reacción. Esto no ocurre en la reacción en que no se utiliza EDTA, en donde se produce un intercalado bastante más cristalino que el anterior, sin mayores pérdidas de la matriz original y con una única expansión interlaminar.

Tabla 26. Condiciones de reacción para la intercalación de potasio en $Cd_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$ y estequiometría de los productos obtenidos.

Matriz	Huésped	EDTA	Tiempo de Reacción	Intercalación	Producto
$Cd_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$ (verde)	K^+	No	2 días	Si	$K_{0.31}Cd_{0.49}Mn_{0.34}PS_3$ (verde claro)
	K^+	Si	8 horas	Si	$K_{0.91}Cd_{0.50}Mn_{0.03}PS_3$ (blanco)

Las medidas de DRX y FTIR de los productos de reacción de potasio con la matriz $Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS_3$ indican que no es posible intercalar potasio sin utilizar EDTA. Los DRX (Figuras 33a y b) y FTIR (Figuras 34a y b) corresponden a los obtenidos en la matriz original sin mostrar intercalación. En cambio, cuando se introduce EDTA en el medio de reacción se observa en el DRX (Figura 33c) el corrimiento de la señal que aparece a 6.4 \AA en dos señales. Además el FTIR (Figura 34c) muestra el desdoblamiento característico de la señal del estiramiento asimétrico del grupo PS_3 , hechos que apuntan a que se ha producido la inserción de potasio en la matriz $Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS_3$. Debe señalarse el parecido de los diagramas de difracción de rayos X del compuesto de intercalación de potasio obtenido en esta matriz con $Cd_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$ cuando se utiliza EDTA, Figuras 33c y 31c respectivamente. Tal como se señaló, la excesiva reactividad produce un compuesto menos cristalino y con diferentes grados de intercalación de potasio.

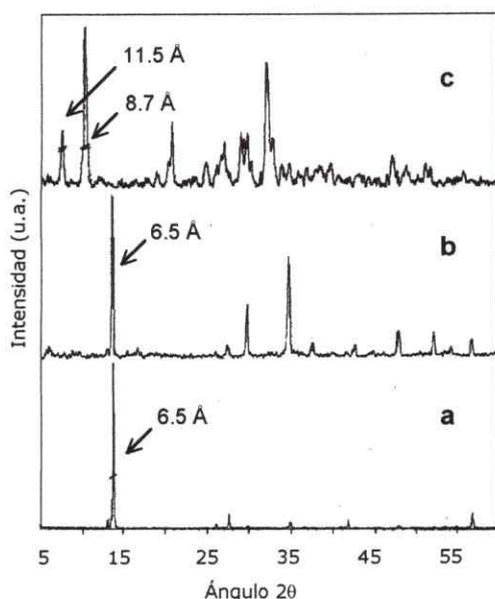


Figura 33. Diagramas DRX de (a) $Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS_3$ y los productos de reacción (b) sin EDTA y (c) con EDTA.

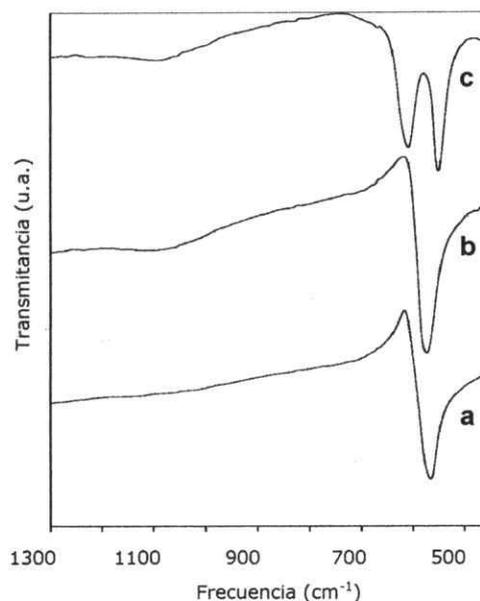


Figura 34. Espectros FTIR de (a) $Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS_3$ y los productos de reacción con potasio (b) sin EDTA y (c) con EDTA.

La estequiometría de los productos de reacción de $Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS_3$ con potasio con EDTA y sin EDTA se entrega en la Tabla 27.

Tabla 27. Condiciones de reacción para la intercalación de potasio en $Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS_3$ y estequiometría de los productos obtenidos.

Matriz	Huésped	EDTA	Tiempo de Reacción	Intercalación	Producto
$Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS_3$ (negro)	a) K^+	No	3 días	No	$Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS_3$ (negro)
	b) K^+	Si	2 días	Si	$K_{0.85}Cd_{0.48}Fe_{0.06}PS_3$ (blanco)

La reacción de intercalación utilizando la matriz $Cd_{0.95}Ni_{0.05}PS_3$ (matriz roja) produjo dos productos fácilmente distinguibles por su color, los cuales fueron separados y analizados. Los productos de la reacción (sólido rojo y blanco) se separaron mecánicamente por centrifugación. El sólido blanco permaneció en suspensión más tiempo que el sólido rojo. Los resultados de los análisis elementales y EDX de ambos productos indicaron que el compuesto rojo correspondía al intercalado de potasio en la matriz bimetalica (Tabla 28). En

cambio, el sólido blanco corresponde al compuesto monometálico de cadmio CdPS_3 intercalado con potasio.

Tabla 28. Condiciones de reacción para la intercalación de potasio en $\text{Cd}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PS}_3$ y estequiometría de los productos obtenidos.

Matriz	Huésped	EDTA	Tiempo de Reacción	Intercalación	Producto
$\text{Cd}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PS}_3$ (rojo)	K^+	No	3 días	No	$\text{Cd}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PS}_3$ (rojo)
	K^+	Si	1 día	Si	$\text{K}_{0.45}\text{Cd}_{0.73}\text{Ni}_{0.03}\text{PS}_3$ (rojo claro) $\text{K}_{0.91}\text{Cd}_{0.51}\text{PS}_3$ (blanco)

El DRX y FTIR sobre el intercalado del compuesto bimetálico (sólido rojo) se muestran en la Figura 35b y 36b respectivamente. Nuevamente se observa en el diagrama DRX el desplazamiento de la reflexión (001) a 9.4 \AA y en el espectro infrarrojo el desdoblamiento de la banda PS_3 indicativo de la presencia del ion potasio en el espacio interlaminar.

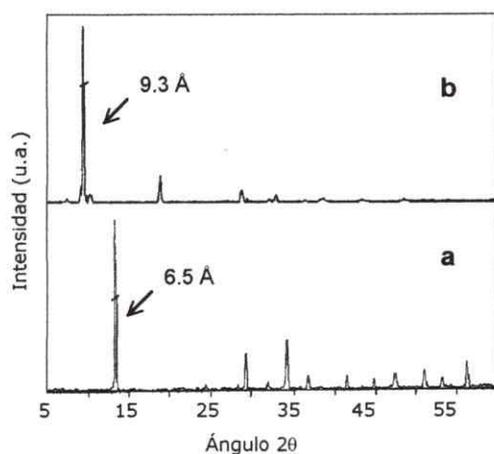


Figura 35. Diagramas DRX de (a) $\text{Cd}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PS}_3$ y (b) producto de reacción con potasio con EDTA.

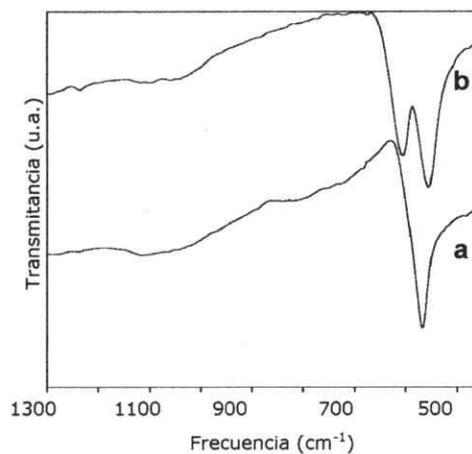


Figura 36. Espectros FTIR de (a) $\text{Cd}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PS}_3$ y (b) producto de reacción con potasio con EDTA.

Los diagramas DRX y espectros FTIR de la fase $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ y los productos de reacción con potasio se muestran en las Figuras 37 y 38 respectivamente. El producto de la reacción sin utilizar EDTA corresponde a la matriz original (Figuras 37b y 38b). Los tratamientos con EDTA a diferentes tiempos de reacción arrojaron resultados diferentes. El DRX de la reacción con EDTA por 3 días muestra una señal a los 9.3 \AA (Figura 37c), que se

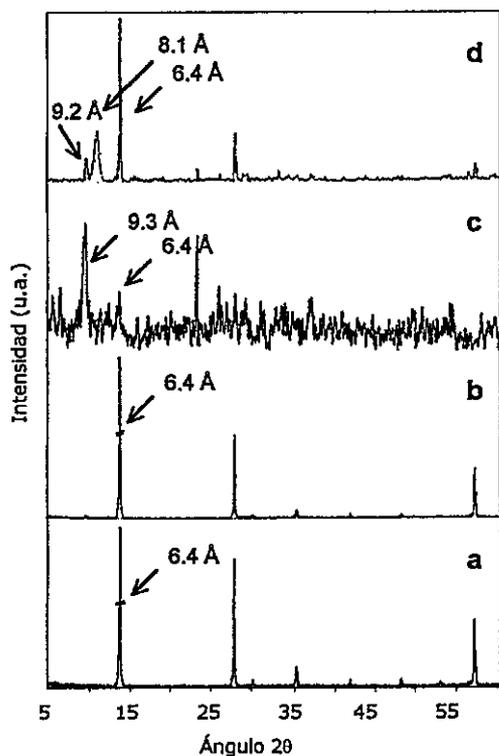


Figura 37. Diagramas DRX de (a) $Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$, productos de reacción (b) sin usar EDTA, (c) con EDTA por 3d, (d) con EDTA por 9h.

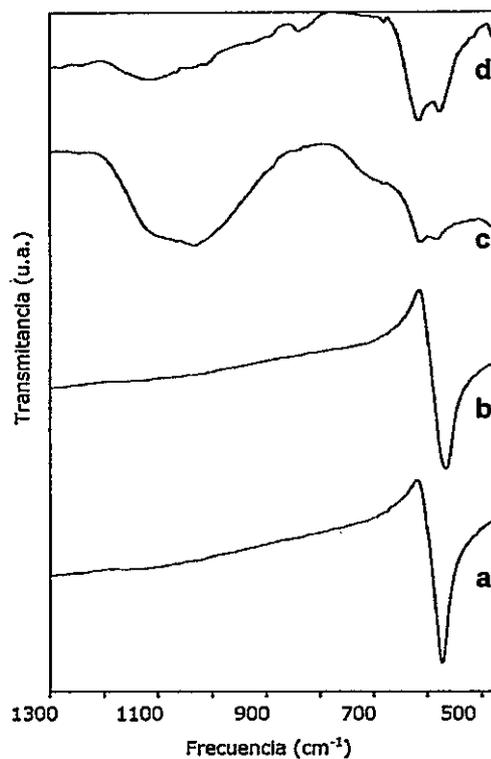


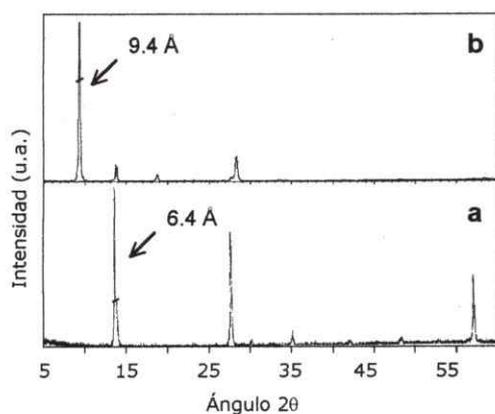
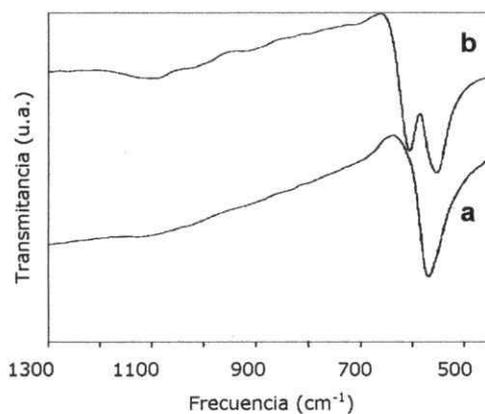
Figura 38. Espectros FTIR de (a) $Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$, productos de reacción (b) sin EDTA, (c) con EDTA por 3d, (d) con EDTA por 9h.

podría asociar al corrimiento de la reflexión (001) en un producto de poca cristalinidad. El FTIR indica que el producto obtenido corresponde en gran parte a sulfatos debido a la presencia de una banda ancha alrededor de los 1050 cm^{-1} . Efectivamente, el análisis por EDX indica la presencia de una mezcla de sulfatos de cadmio y hierro (Tabla 29). Un nuevo tratamiento de la matriz, por un período más breve (9 h), muestra un DRX con un producto más cristalino, pero con una intercalación incompleta (Figura 37d). El FTIR indica la presencia de potasio intercalado. Se realizaron diferentes intentos para aumentar la incorporación de potasio en la matriz. Sin embargo, esto no fue posible debido a la descomposición de la matriz cuando se aumenta el tiempo de reacción.

Tabla 29. Condiciones de reacción para la intercalación de potasio en $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ y estequiometría de los productos obtenidos.

Matriz	Huésped	EDTA	Tiempo de Reacción	Intercalación	Producto
$\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ (negro)	K^+	No	3 d	No	$\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ (negro)
	K^+	Si	3 d	Si	$\text{FeSO}_4, \text{MnSO}_4$
	K^+	Si	9 h	Si	$\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3,$ $\text{K}_{0.22}\text{Fe}_{0.49}\text{Mn}_{0.38}\text{PS}_3$
	K^+	Si	4 d	No	$\text{FeS}, \text{Fe}_x\text{S}_y$

La reacción de intercalación de potasio utilizando como matriz $\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PS}_3$ no produjo la intercalación del catión alcalino. Sin embargo, cuando la proporción de los metales en el compuesto bimetálico cambia, como en $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$, es posible la intercalación del ion K^+ . El DRX de la matriz $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.5}\text{PS}_3$ tratada con potasio indica la incorporación del ion por el desplazamiento de la reflexión (001) (Figura 39b) y el FTIR muestra una señal desdoblada alrededor de los 570 cm^{-1} (Figura 40b).

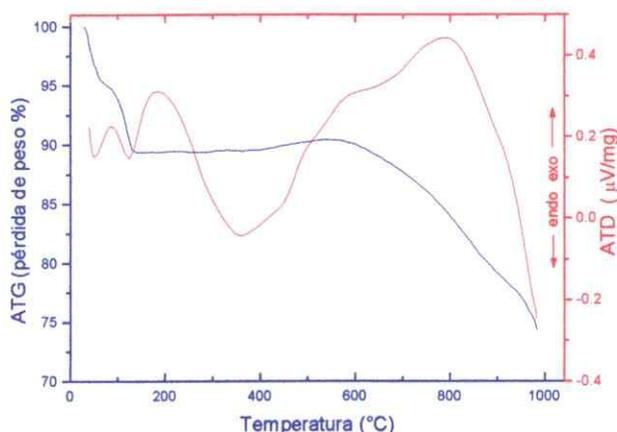
**Figura 39.** Diagramas DRX de (a) $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$ y (b) producto de reacción con potasio sin EDTA.**Figura 40.** Espectros FTIR de (a) $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$ y (b) producto de reacción con potasio sin EDTA.

En la Tabla 30 se indican las esquiometrías de los productos de reacción con potasio para $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$.

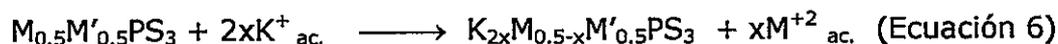
Tabla 30. Condiciones de reacción para la intercalación de potasio en $Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$ y estequiometría de los productos obtenidos.

Matriz	Huésped	EDTA	Tiempo de Reacción	Intercalación	Producto
$Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$ (negro)	K^+	No	4 d	Si	$K_{0.37}Mn_{0.63}Ni_{0.18}PS_3$ (rojo)

Medidas termogravimétricas de las matrices intercaladas con potasio, en general, indican que las moléculas de agua asociadas al ion potasio, son fácilmente removidas por calentamiento entre 50 y 150 °C. En la Figura 41 se muestran como ejemplo las curvas ATD/TG para el compuesto $K_{0.91}Cd_{0.50}Mn_{0.03}PS_3$. Una vez eliminadas las moléculas de agua las matrices muestran ser estables hasta aproximadamente los 600 °C en donde se descomponen en sulfuros MS , M_xS_y .

**Figura 41.** Curvas del análisis térmico de $K_{0.91}Cd_{0.50}Mn_{0.03}PS_3$.

Las reacciones realizadas para la intercalación de potasio en las matrices (2,2) corresponden al de los compuestos monometálicos MPS_3 en que parte de los cationes de la red son retirados de la matriz para incorporar potasio entre las láminas. En los compuestos bimetálicos intercalados con potasio solamente es *uno* de los *dos* metales el que abandona la red anfitriona. Una reacción general para la transferencia catiónica de potasio en los tiofosfatos (2,2) está dada por la ecuación 6



Para comprender cual es el metal que abandona la matriz bimetálica para permitir la incorporación del ion potasio se debe considerar la reactividad de las fases monometálicas frente al mismo ion. La fase $MnPS_3$ es la especie más reactiva frente a la intercalación por transferencia catiónica, la sigue en reactividad $CdPS_3$, pero necesita de un complejante como EDTA para la extracción del metal de la matriz. La fase $FePS_3$ aunque presenta este tipo de reacciones de intercalación no incorpora el ion potasio. Por último la fase $NiPS_3$ no intercala especies huésped por transferencia catiónica.

Los compuestos $Cd_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$ y $Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$ incorporan el ion potasio a expensas del retiro del ion manganeso de las matrices. Esto está de acuerdo al hecho de que la fase $MnPS_3$ es la más reactiva frente a la *transferencia catiónica*. La fase $Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$ incorpora potasio con la consiguiente salida de manganeso de la intralámina. Sin embargo, esto no ocurre en la fase $Mn_{0.5}Ni_{0.5}PS_3$, en donde no es posible la incorporación del ion potasio en las diferentes condiciones de reacción utilizadas.

En el compuesto $Cd_{0.95}Ni_{0.05}PS_3$ el ion cadmio abandona la matriz incorporando potasio entre sus láminas, lo cual es debido a que la matriz posee un alto contenido de cadmio, por lo que era de esperar que se comportara como el compuesto monometálico $CdPS_3$. Sin embargo, en el compuesto $Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS_3$ en donde se esperaba que el metal a ser retirado fuese cadmio, es el hierro quien abandona parcialmente la matriz.

El compuesto $Fe_{0.5}Ni_{0.5}PS_3$ no presenta reacción por transferencia catiónica con el ion potasio en las condiciones de reacción utilizadas, lo cual no sorprende debido a que las fases $FePS_3$ y $NiPS_3$ no incorporan potasio. Se realizaron intentos de incorporar el ion Na^+ a través de una reacción por *transferencia electrónica* como se realiza en $NiPS_3$ (Técnicas y Métodos

Experimentales V.5.2). Sin embargo, no fue posible la incorporación del ion sodio en las diferentes condiciones de reacción utilizadas (Tabla 31).

Tabla 31. Condiciones de reacción para la intercalación de sodio, por transferencia electrónica, en $Fe_{0.5}Ni_{0.5}PS_3$ y estequiometría de los productos obtenidos.

Compuesto	Huésped	Tiempo de reacción	Inclusión	Fase obtenida
$Fe_{0.5}Ni_{0.5}PS_3$ (negro)	Na^+	1 día, T amb.	No	Inicial
	Na^+	4 días, T amb.	No	Inicial
	Na^+	6 días, T amb.	No	Inicial
	Na^+	1 día, T = 80 °C	No	FeS, Fe_xS_y

12.2. Intercalación de potasio en tiofosfatos (2,3)

Para los compuestos monometálicos MPS_3 con $M = Cd, Fe, Mn, Ni$ se informan en literatura diferentes reacciones de intercalación frente a diversas especies huéspedes, siendo el tipo de reacción más utilizado el de transferencia catiónica. Para el compuesto $In_{0.67}PS_3$ no se informan en literatura reacciones de intercalación. Reacciones, en distintas condiciones, realizadas en el laboratorio con $In_{0.67}PS_3$ no mostraron reactividad frente a la intercalación por transferencia catiónica con potasio. Solamente se logró la descomposición de la matriz a In_2S_3 .

Las reacciones de intercalación con el ion potasio en los compuestos bimetálicos se realizan de manera similar a las utilizadas para las fases (2,2). Sin embargo, para esta familia se utiliza una solución de KCl 6 M y en algunos casos se aumentó la temperatura de reacción. Se procede según lo descrito en la parte de Técnicas y Métodos Experimentales V.5.1.

Los productos obtenidos para las reacciones de intercalación para la familia (2,3) muestran diferentes resultados si se realizan las reacciones a temperatura ambiente o si se aplica temperatura a la reacción (Tabla 32). Los compuestos $Cd_{0.5}In_{0.33}PS_3$ y $Fe_{0.5}In_{0.33}PS_3$ no son reactivos a la intercalación de potasio a temperatura ambiente. Al tratar la matriz $Cd_{0.5}In_{0.33}PS_3$ con el ion

potasio a mayor temperatura (80 °C), se obtiene como producto el compuesto monometálico de cadmio intercalado con potasio como lo indican los análisis de EDX del producto obtenido. Por lo tanto, la microdisolución de esta matriz es suficiente para provocar una redistribución de los metales involucrados. La reacción entre el potasio y la matriz $\text{Fe}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$ a una temperatura de 80 °C, provoca la descomposición de la matriz a FeS (no se logró la intercalación de potasio sin destruir la matriz original). El compuesto $\text{Mn}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$ logra la

Tabla 32. Condiciones de reacción para la intercalación de potasio en los compuestos (2,3) y productos obtenidos.

Compuesto	Huésped	Tiempo de reacción	Inclusión	Fase Obtenida
$\text{Cd}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$ (amarillo)	K^{+*}	4 días T ambiente	No	$\text{Cd}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$ (amarillo)
	K^{+*}	4 días T = 80 °C	Si	$\text{K}_{2x}\text{Cd}_{1-x}\text{PS}_3$
$\text{Fe}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$ (negro)	K^+	5 días T ambiente	No	$\text{Fe}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$ (negro)
	K^+	5 días T = 80 °C	No	FeS, Fe_xS_y
$\text{Mn}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$ (verde)	K^+	5 días T ambiente	Si	$\text{Mn}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$, $\text{K}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$
	K^+	5 días T = 80 °C (3 tratamientos)	Si	$\text{K}_{0.24}\text{Mn}_{0.36}\text{In}_{0.34}\text{PS}_3$

* Se utiliza EDTA

intercalación de potasio, sin embargo, es incompleta. En la Figura 42 se muestran los DRX de la matriz $\text{Mn}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$ y del producto de la reacción de intercalación con potasio. En este último compuesto se observan la señal a 9.3 Å debido a la intercalación de potasio y la señal a 6.5 Å de la matriz sin intercalar.

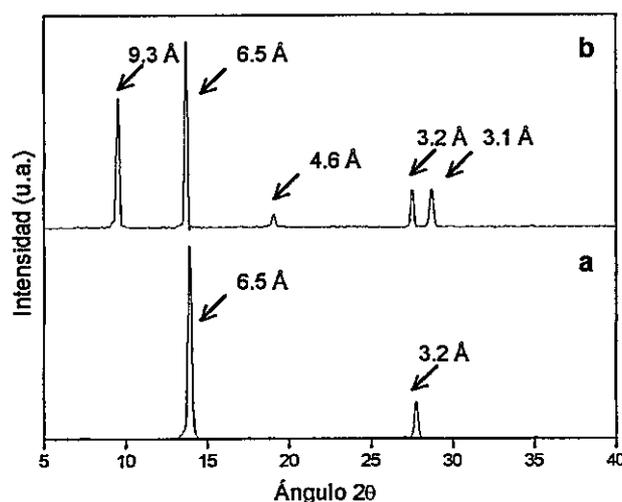


Figura 42. Diagrama de difracción de rayos-X de (a) $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ y (b) $K_{2x}Mn_{0.5-x}In_{0.33}PS_3$.

La intercalación de potasio en la matriz $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ puede mejorar si se realiza una intercalación sucesiva. Es decir, una vez obtenido y separado el sólido de una primera reacción, éste se trata nuevamente con una nueva solución de KCl y así otras dos o tres veces más. En los diagramas de DRX de la Figura 43 se puede observar como aumenta la intensidad de la reflexión (001) correspondiente al intercalado con potasio (señal a $d = 9.3 \text{ \AA}$) al tratar la matriz varias veces con KCl. Sin embargo, hay que tener bastante cuidado de no realizar la reacción mas de 3 veces porque se puede llegar a la descomposición a In_2S_3 . Esta descomposición pudo ser determinada por el color que presentó la mezcla de reacción. En general, si la reacción ocurre en el sentido de la inserción de la especie huésped, se observa una coloración verde-amarillo y cuando se descompone se torna de color rojo debido a la presencia de In_2S_3 .

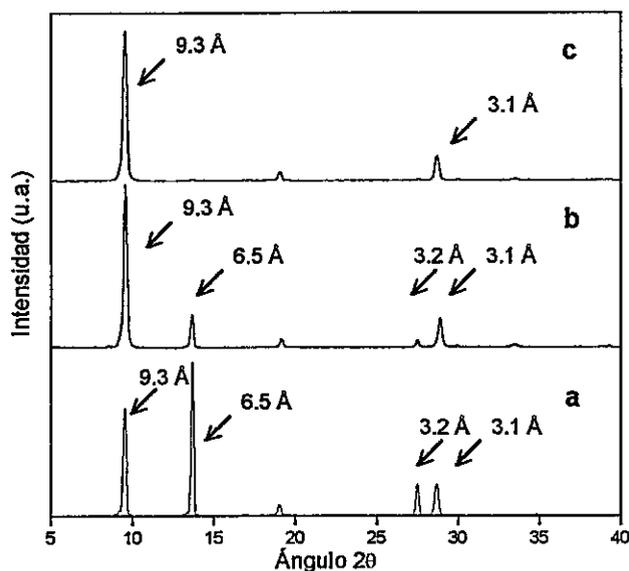


Figura 43. Diagramas de difracción de rayos-X de los productos obtenidos al (a) primer (b) segundo y (c) tercer tratamiento de la matriz $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ con potasio.

De las medidas de FTIR no es posible determinar la presencia del catión potasio en el espacio interlamilar, como ocurre en la familia (2,2) en donde se presenta *una* banda asignada al estiramiento asimétrico del grupo PS_3 la cual se desdobra al producirse la incorporación de potasio en el espacio interlamilar. Los espectros FTIR de la familia (2,3) muestran una serie de bandas asignables al estiramiento asimétrico del grupo PS_3 , debido a la existencia de vacancias en la red. Por lo tanto, no es posible distinguir nuevas bandas entre los FTIR de la matriz original y las matrices intercaladas. En la Figura 44 se muestra el FTIR de los compuestos $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ y $K_{0.24}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$ en donde no es posible distinguir cambios importantes.

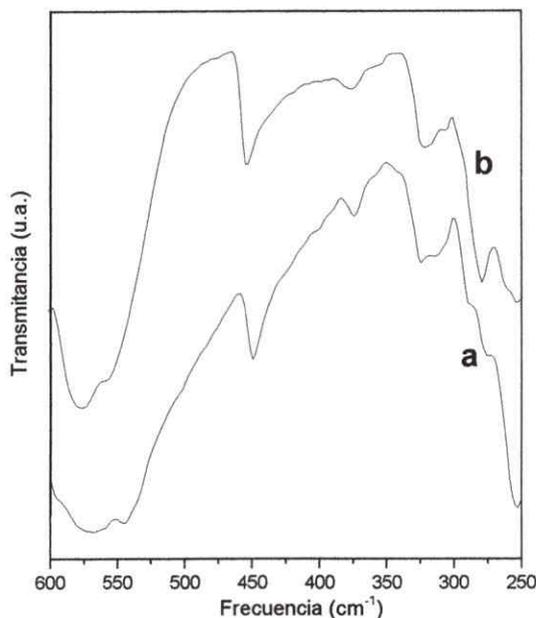


Figura 44. Espectro de FTIR de (a) $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ y (b) $K_{0.24}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$.

Las medidas de ATD/TG del compuesto de intercalación $K_{0.24}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$ (Figura 45) muestra una primera pérdida de peso alrededor de los 100 °C asignable a la pérdida de moléculas de agua, luego el compuesto muestra ser estable hasta los 600 °C en donde se descompone en sulfuros de manganeso y de indio, como lo indican los análisis de los DRX de los residuos.

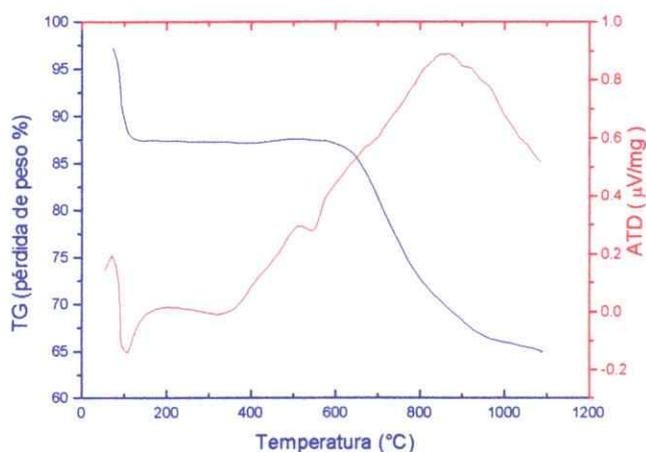


Figura 45. Curvas del análisis térmico de $K_{0.24}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$.

12.3. Propiedades magnéticas de los intercalados con potasio en tiofosfatos (2,2) y (2,3)

La Figura 46 muestra la dependencia del inverso de la susceptibilidad con la temperatura para los compuestos de intercalación con potasio comparadas con la matriz sin intercalar. Los compuestos $K_{0.91}Cd_{0.50}Mn_{0.03}PS_3$ y $K_{0.45}Cd_{0.75}Ni_{0.03}PS_3$ muestran un comportamiento paramagnético. Los compuestos $K_{0.37}Mn_{0.63}Ni_{0.18}PS_3$ y $K_{0.24}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$ muestran un antiferromagnetismo débil.

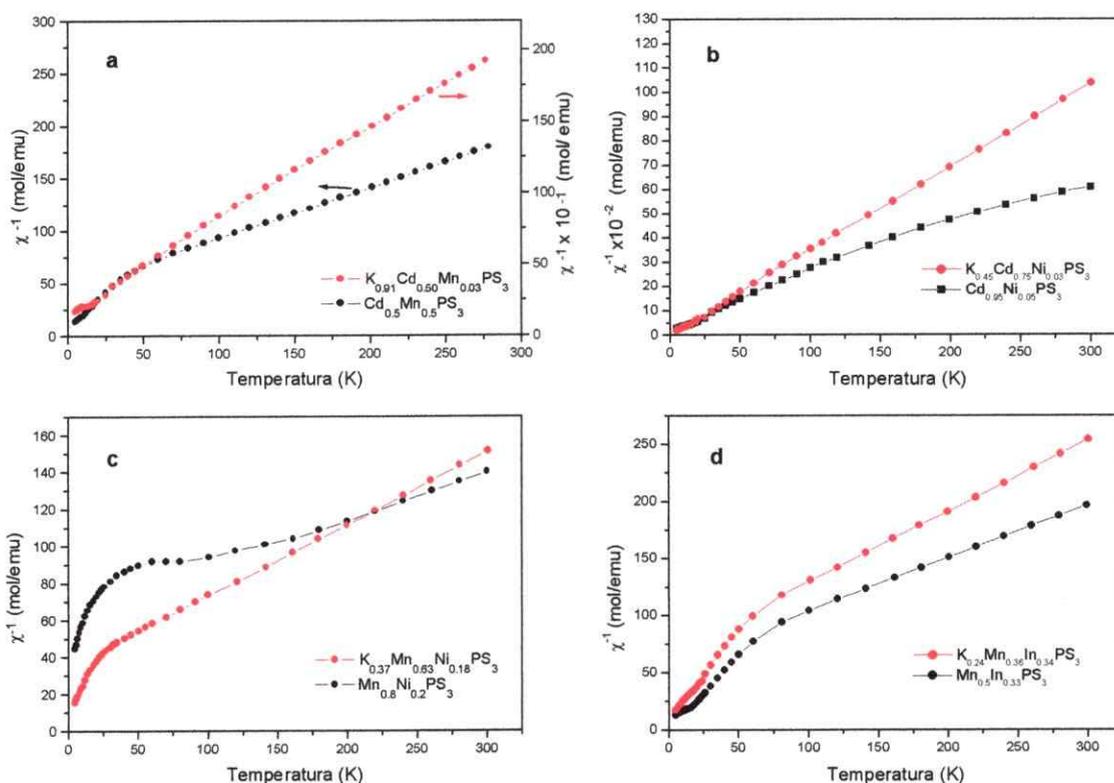


Figura 46. Inverso de la susceptibilidad magnética de (a) $K_{0.91}Cd_{0.50}Mn_{0.03}PS_3$, (b) $K_{0.45}Cd_{0.75}Ni_{0.03}PS_3$, (c) $K_{0.37}Mn_{0.63}Ni_{0.18}PS_3$ y (d) $K_{0.24}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$ comparadas con el compuesto sin intercalar.

Los momentos magnéticos experimentales para los intercalados corresponden bastante bien a los calculados asumiendo una configuración de alto espín para los metales involucrados en el compuesto bimetálico (Tabla 33).

Aunque el momento magnético para $K_{0.91}Cd_{0.50}Mn_{0.03}PS_3$ y $K_{0.45}Cd_{0.75}Ni_{0.03}PS_3$ es pequeño, los intercalados no resultan ser compuestos diamagnéticos como se podría esperar debido al alto contenido del catión diamagnético (Cd) en las matrices (Tabla 33).

Tabla 33. Parámetros magnéticos de los compuestos (2,2) y (2,3) intercalados con potasio.

Compuestos	θ (K)	μ_{ef} (MB/mol)	μ_{teo} (MB/mol*)
$K_{0.91}Cd_{0.50}Mn_{0.03}PS_3$	-41	1.15	1.03
$K_{0.45}Cd_{0.75}Ni_{0.03}PS_3$	-4	0.55	0.49
$K_{0.37}Mn_{0.63}Ni_{0.18}PS_3$	-85	4.52	4.85
$K_{0.24}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$	-108	3.59	3.02
$Cd_{0.50}Mn_{0.5}PS_3$	-106	4.25	4.18
$Cd_{0.99}Ni_{0.03}PS_3$	-7	0.51	0.49
$Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$	-237	5.55	5.44
$Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$	-124	4.15	4.19

* Calculado considerando la proporción de los metales en el compuesto.

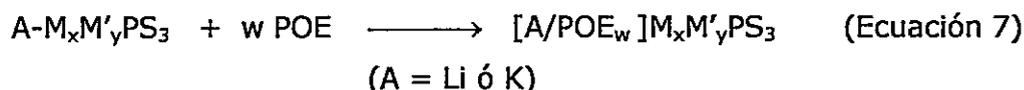
Los valores de la constante de Weiss para los compuestos $K_{0.37}Mn_{0.63}Ni_{0.18}PS_3$ ($\theta = -85$ K) y $K_{0.24}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$ ($\theta = -108$ K) determinados por la extrapolación de datos en la región paramagnética ($T > 150$ °C), son mayores al encontrado en los compuestos sin intercalar, indicando la pérdida de las interacciones magnéticas ($\theta = -237$ K para $Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$; $\theta = -124$ K para $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$). Este aumento se atribuye principalmente a dos factores: uno atribuido a la disminución de centros magnéticos, y otro asociado a la separación de estos centros. Ambos efectos se deben a la presencia de espacios vacíos en la red producto de la intercalación, lo cual provoca la pérdida de las interacciones magnéticas.

XIII. INTERCALACIÓN DE POLIÓXIDO DE ETILENO (POE)

13.1. Intercalación de POE en tiofosfatos $M_{0.5}LiPS_3$, (2,2) y (2,3)

La inserción de polímeros en sólidos inorgánicos podría, en principio, conducir a nuevos materiales que combinen las propiedades eléctricas y ópticas de la especie huésped con las propiedades mecánicas, de estabilidad térmica y propiedades electrónicas de la matriz anfitriona y obtener propiedades que no pueden ser alcanzadas por cada componente separadamente [66,67].

En cuanto a la intercalación de POE en los tiofosfatos (2,1), (2,2) y (2,3) se ha realizado según el procedimiento descrito en la parte de Técnica y Métodos Experimentales V.5.3. Se utiliza las fases intercaladas con litio: $FeLi_{0.5}PS_3$, $NiLi_{0.5}PS_3$ (compuestos 2,1) y potasio: $K_{0.37}Mn_{0.63}Ni_{0.18}PS_3$ (compuesto 2,2) y $K_{0.24}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$ (compuesto 2,3). Estas fases hidratadas, se tratan con soluciones de POE, llegando a la formación de los correspondientes compuestos de intercalación. La reacción se esquematiza a continuación (Ecuación 7).



Producto de que el polímero POE coordina los cationes interlaminares (Li^+ y K^+) a través de interacciones de tipo ion-dipolo se logra la incorporación de éste en el espacio interlaminar, provocando un aumento en la separación de las láminas del compuesto. En la Figura 47 se muestran medidas de DRX de los intercalados con POE en donde es posible observar el desplazamiento de la reflexión (001). El diagrama DRX muestra una expansión interlaminar en torno a los 14 Å en el compuesto (2,1) y a 15.6 Å en los compuestos (2,2) y (2,3), lo cual es indicativo de la presencia del polímero en el espacio interlaminar.

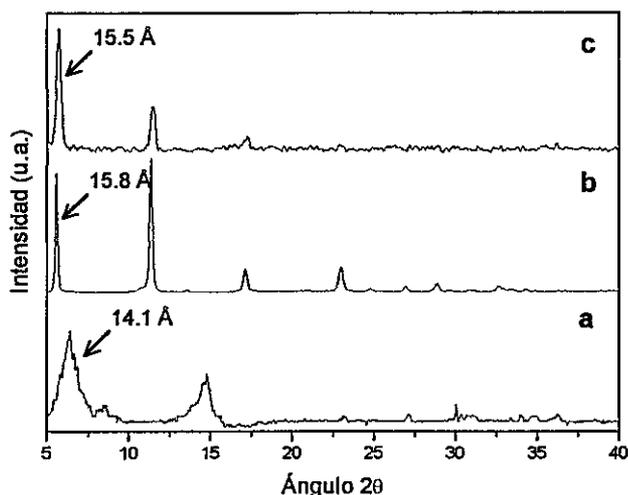


Figura 47. Diagramas de difracción de rayos-X de (a) $\text{Li}_{0.96}(\text{POE})_{0.63}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.77}$, (b) $\text{K}_{0.37}(\text{POE})_{1.06}\text{Mn}_{0.63}\text{Ni}_{0.18}\text{PS}_3$ y (c) $\text{K}_{0.24}(\text{POE})_{1.04}\text{Mn}_{0.36}\text{In}_{0.34}\text{PS}_3$.

Las curvas de análisis térmico de los diferentes intercalados muestran que los compuestos (2,1) presentan pérdida de peso bajo los 200 °C asociada con una señal endotérmica a los 105 °C. Luego el compuesto muestra una segunda pérdida de peso de aproximadamente un 20%. La primera pérdida de peso corresponde a la pérdida de moléculas de agua que no fueron completamente desplazadas por el polímero, la segunda pérdida de peso se asocia a la descomposición del polímero intercalado. En la Figura 48a se muestra como ejemplo las curvas ATG/TD de $\text{Li}_{0.96}(\text{POE})_{0.63}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.77}$. Las curvas del análisis térmico para los compuestos (2,2) y (2,3) son similares con pérdida de peso alrededor de los 250 °C producto de la descomposición de POE. En la Figura 48b se muestra las curvas ATG/TG de $\text{K}_{0.37}(\text{POE})_{1.06}\text{Mn}_{0.63}\text{Ni}_{0.18}\text{PS}_3$.

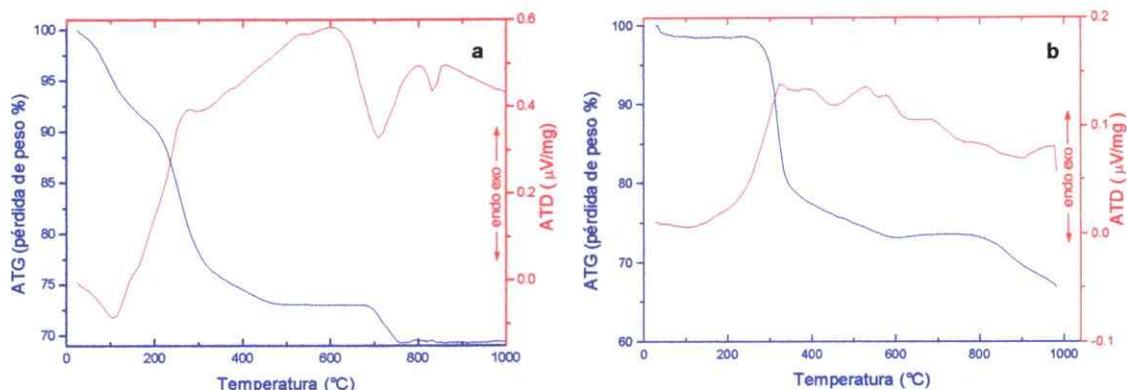


Figura 48. Curvas del análisis térmico de (a) $\text{Li}_{0.96}(\text{POE})_{0.63}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.77}$ y (b) $\text{K}_{0.37}(\text{POE})_{1.06}\text{Mn}_{0.63}\text{Ni}_{0.18}\text{PS}_3$.

En la Tabla 34 se resumen las distancias interlaminares antes y después de la intercalación de POE para las diferentes matrices. Además se indican las estequiometrías de los intercalados obtenidos a través de los análisis elementales y ATG/TD (Tabla 35).

Tabla 34. Distancias interlaminares de compuestos $\text{M}_{0.5}\text{LiPS}_3$, (2,2) y (2,3) antes y después de la intercalación de POE.

Compuesto anfitrión $\text{MM}'\text{PS}_3$		Compuestos de intercalación		Incremento del espacio interlaminar Δd (Å)
Matriz	Distancia interlaminar (Å)	Fórmula	Distancia interlaminar (Å)	
$\text{Fe}_{0.5}\text{LiPS}_3$	6.5	$\text{Li}_{0.94}(\text{POE})_{0.94}\text{Fe}_{0.48}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.92}$	14.2	7.7
$\text{Ni}_{0.5}\text{LiPS}_3$	6.5	$\text{Li}_{0.96}(\text{POE})_{0.63}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.77}$	14.1	7.6
$\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$	6.4	$\text{K}_{0.37}(\text{POE})_{1.06}\text{Mn}_{0.63}\text{Ni}_{0.18}\text{PS}_3$	15.8	9.4
$\text{Mn}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$	6.5	$\text{K}_{0.34}(\text{POE})_{1.04}\text{Mn}_{0.36}\text{In}_{0.34}\text{PS}_3$	15.5	9.0

Tabla 35. Resultados de los análisis elementales y ATG obtenidos para los compuestos intercalados con POE.

ATG % Δm		$\text{Li}_{0.96}(\text{H}_2\text{O})_{0.77}(\text{POE})_{0.63}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3$ Análisis elemental %p/p					
H_2O	POE	Li	Ni	P	S	C	H
8.5	16.9	3.3	13.9	15.3	47.0	7.5	1.2

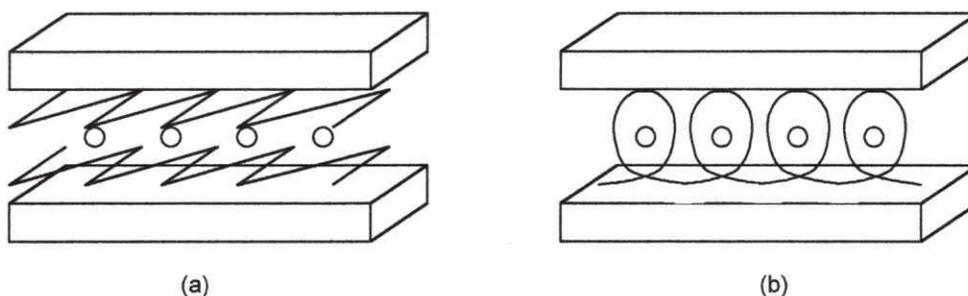
ATG % Δm		$\text{Li}_{0.94}(\text{H}_2\text{O})_{0.92}(\text{POE})_{0.94}\text{Fe}_{0.48}\text{PS}_3$ Análisis elemental %p/p					
H_2O	POE	Li	Fe	P	S	C	H
8.0	19.0	3.0	12.3	14.2	43.8	10.4	1.7

Tabla 35. (Continuación). Resultados de los análisis elementales y ATG obtenidos para los compuestos intercalados con POE.

K _{0.37} (POE) _{1.06} Mn _{0.63} Ni _{0.18} PS ₃							
ATG %Δm		Análisis elemental %p/p					
H ₂ O	POE	Mn	Ni	P	S	C	H
-	20.0	14.6	4.3	13.5	39.8	11.0	1.7

K _{0.34} (POE) _{1.04} Mn _{0.36} In _{0.34} PS ₃							
ATG %Δm		Análisis elemental %p/p					
H ₂ O	POE	Mn	In	P	S	C	H
-	19.0	8.0	15.9	12.7	38.9	10.1	1.6

El incremento de la separación interlaminar en los intercalados se encuentra entre los 7.6 Å y aprox. 9.4 Å; esto puede corresponder a un ordenamiento en zig-zag o un ordenamiento helicoidal de A-POE (A = Li, K) al interior de la matriz (Figura 49). Así la intercalación de POE en MoS₂ (Δd = 8.1 Å) [66] y CdPS₃ (Δd = 8.55 Å) [44] adopta un ordenamiento en zig-zag y en (PbS)_{1.18}(TiS₂)₂ (Δd = 8.1 Å) [68] y silicatos [69] es helicoidal.

**Figura 49.** Representación esquemática de modelos de intercalación de POE en matrices laminares: (a) disposición en zig-zag doble y (b) conformación helicoidal de las cadenas del polímero.

Medidas de FTIR de los intercalados (Figura 50) muestran algunas bandas características atribuidas a los grupos CH₂CH₂O. En general los intercalados con POE muestran el desdoblamiento de la banda del estiramiento asimétrico ν(PS₃) que ocurre aprox. a 570 cm⁻¹ en las fases monometálicas. El desdoblamiento indica la presencia de una especie intralaminar [63]. Las

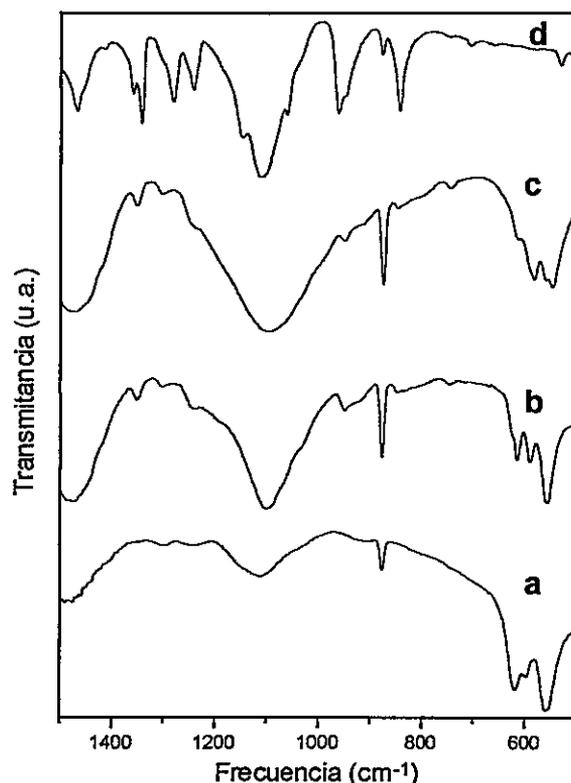


Figura 50. Espectro FTIR de (a) $K_{0.37}(POE)_{1.06}Mn_{0.63}Ni_{0.18}PS_{3r}$, (b) $K_{0.34}(POE)_{1.04}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_{3r}$, (c) $Li_{0.96}(POE)_{0.63}Ni_{0.48}PS_3(H_2O)_{0.77}$ y (d) POE.

señales observadas en la región de los $1500-800\text{ cm}^{-1}$ para una muestra pura de POE no se encuentran bien definidas en los intercalados, por lo que se hace difícil una correcta asignación de las señales presentes en el FTIR que podrían ser útiles para proponer una de las dos conformaciones posibles del polímero al interior de las matrices.

Las medidas de DRX y FTIR confirman la intercalación de POE en los compuestos bimetálicos (2,1), (2,2) y (2,3). Es razonable asumir que la coordinación de los oxígenos al litio es la fuerza que dirige el proceso de inserción.

13.2. Propiedades eléctricas de los tiofosfatos $M_{0.5}LiPS_3$ intercalados con POE

Las fases $M_{0.5}LiPS_3$ corresponden a compuestos de intercalación con cationes Li^+ ubicados en el espacio interlamilar. Las medidas de conductividad a corriente alterna en estas fases no son reproducibles, hay problemas de estabilización debido a que estos compuestos son bastante sensibles a la humedad. Los compuestos de intercalación con POE mostraron ser más estables, lográndose obtener medidas reproducibles.

Las medidas de conductividad a corriente alterna en los compuestos de intercalación $Li_{0.94}(POE)_{0.94}Fe_{0.48}PS_3(H_2O)_{0.92}$ y $Li_{0.96}(POE)_{0.63}Ni_{0.48}PS_3(H_2O)_{0.77}$ se obtienen en el rango de los 0.1 Hz a 10 MHz. En la Figura 51a se observa un arco de impedancia seguido de una cola para $Li_{0.94}(POE)_{0.94}Fe_{0.48}PS_3(H_2O)_{0.92}$. El arco de impedancia se puede asociar a un mecanismo de transporte intragranular ($C = 5.5 \times 10^{-11}$ F), la cola que presenta una pendiente ~ 1 , se puede asociar a un mecanismo de difusión. En $Li_{0.96}(POE)_{0.63}Ni_{0.48}PS_3(H_2O)_{0.77}$ se observa dos arcos (Figura 51b), el primer arco asociado a un mecanismo de transporte intragranular ($C = 3.3 \times 10^{-10}$ F) y un segundo arco asociado a un fenómeno controlado por la interfaz muestra/electrodo.

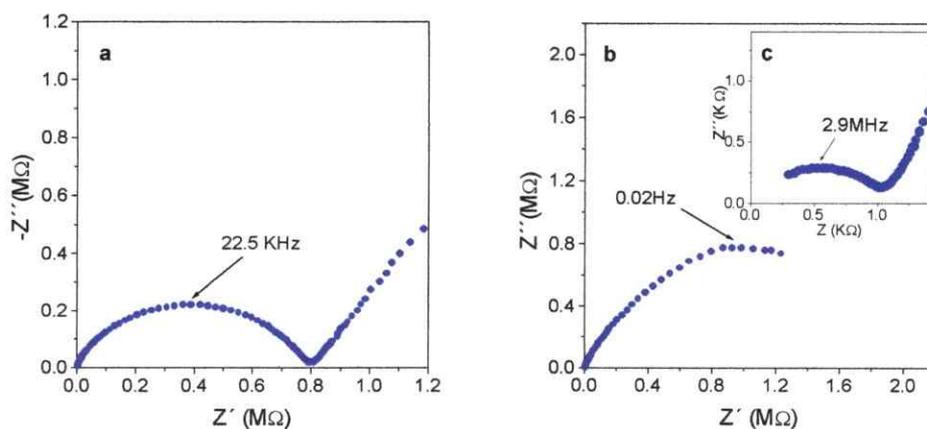


Figura 51. Gráfico de impedancia de (a) $Li_{0.94}(POE)_{0.94}Fe_{0.48}PS_3(H_2O)_{0.92}$ y (b) $Li_{0.96}(POE)_{0.63}Ni_{0.48}PS_3(H_2O)_{0.77}$.

La conductividad calculada por la extrapolación al eje real del semicírculo será indicada como la conductividad c.a. (σ_{ca}). En el caso de conducción mixta, σ_{ca} es la conductividad eléctrica total, es decir, la suma de la conductividad iónica y electrónica. Si la conductividad es solamente electrónica, entonces σ_{cc} es independiente de la cantidad de carga (Q) e igual a σ_{ca} . En el caso de una conducción mixta, la conductividad c.c. es menor que la conductividad c.a. y puede depender de la cantidad de carga Q debido a los cambios que ocurren en las regiones anódicas y catódicas.

En nuestro caso, los valores de σ_{ca} (2.3×10^{-6} S cm⁻¹) y σ_{cc} (2.8×10^{-6} S cm⁻¹) para $\text{Li}_{0.94}(\text{POE})_{0.94}\text{Fe}_{0.48}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.92}$ son del mismo orden de magnitud, por lo tanto la conductividad es principalmente de carácter electrónico en este compuesto. Por otra parte, en $\text{Li}_{0.96}(\text{POE})_{0.63}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.77}$ los valores de σ_{ca} 1.8×10^{-4} S cm⁻¹ y σ_{cc} 1.4×10^{-5} S cm⁻¹ difieren en un orden de magnitud, por lo que se asume una contribución electrónica e iónica a la conductividad del material.

Es interesante comparar los valores de conductividad del compuesto de intercalación con POE con la fase límite correspondiente. La conductividad eléctrica de NiPS_3 es 1.8×10^{-7} S cm⁻¹ a temperatura ambiente. La intercalación de POE aumenta la conductividad (asumiendo una contribución de carácter iónico) a un valor a temperatura ambiente de 1.4×10^{-5} S cm⁻¹. Por otro lado, el compuesto $\text{Li}_{0.94}(\text{POE})_{0.94}\text{Fe}_{0.48}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.92}$ presenta una conductividad 2.8×10^{-6} S cm⁻¹ similar al compuesto FePS_3 (3.0×10^{-6} S cm⁻¹). Estas diferencias se pueden atribuir a la diferente contribución iónica-electrónica a la conducción de los dos compuestos. En FePS_3 la contribución electrónica a la conducción es mayor que en NiPS_3 y esto se ve reflejado en los valores de conductividad en los intercalados con POE. En $\text{Li}_{0.96}(\text{POE})_{0.63}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.77}$ la contribución iónica a la conductividad global del material es importante, sin embargo para $\text{Li}_{0.94}(\text{POE})_{0.94}\text{Fe}_{0.48}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.92}$ esta contribución es despreciable comparada con la contribución electrónica.

13.3. Propiedades eléctricas de los tiofosfatos (2,2) y (2,3) intercalados con potasio y POE

En la Figura 52 se muestran los espectros de impedancia compleja de los compuestos de intercalación (2,2): $K_{0.37}Mn_{0.63}Ni_{0.18}PS_3$ y $K_{0.37}(POE)_{1.06}Mn_{0.63}Ni_{0.18}PS_3$. Para el compuesto intercalado con potasio se observa un arco seguido por otro no completo, debido a los límites del equipo. El intercalado con K-POE presenta un solo arco.

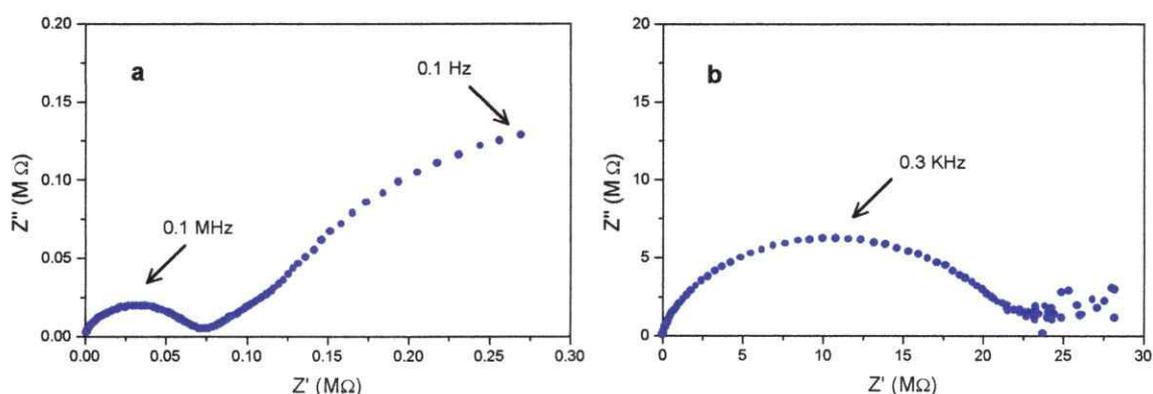


Figura 52. Gráfico de impedancia de (a) $K_{0.37}Mn_{0.63}Ni_{0.18}PS_3$ y (b) $K_{0.37}(POE)_{1.06}Mn_{0.63}Ni_{0.18}PS_3$.

La capacitancia determinada para los arcos a alta frecuencia se asocia al transporte intergranular de la señal eléctrica a través de las fronteras del grano, tanto para el intercalado con K como para el intercalado K-POE. El segundo arco que presenta el intercalado con potasio, se asocia a reacciones electroquímicas asociadas al electrodo ($C \sim 10^{-4} F$).

La conductividad calculada por la extrapolación al eje real del semicírculo a alta frecuencia (σ_{ac}) es de $1.2 \times 10^{-6} S cm^{-1}$ y de $1.5 \times 10^{-10} S cm^{-1}$ para $K_{0.37}Mn_{0.63}Ni_{0.18}PS_3$ y $K_{0.37}(POE)_{1.06}Mn_{0.63}Ni_{0.18}PS_3$ respectivamente.

La Figura 53 muestra los espectros de impedancia compleja obtenidos para los compuestos de intercalación en la fase (2,3): $K_{0.24}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$ y $K_{0.24}(POE)_{1.04}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$. En el compuesto intercalado con K se observa un

arco, mientras que en el intercalado con K-POE se observa un arco seguido por una cola. La capacitancia determinada para los arcos se asocia al transporte intergranular, $C = 6 \times 10^{-8}$ F para $K_{0.24}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$ y $C = 2 \times 10^{-10}$ F para $K_{0.24}(POE)_{1.04}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$.

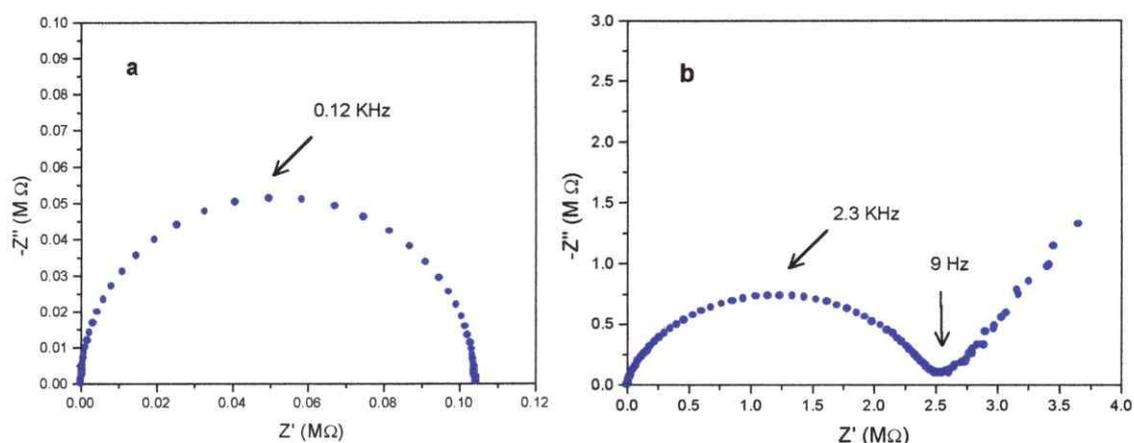


Figura 53. Gráfico de impedancia de (a) $K_{0.24}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$ y (b) $K_{0.24}(POE)_{1.04}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$.

Los valores de conductividad a corriente alterna σ_{ac} obtenidos para $K_{0.24}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$ y $K_{0.24}(POE)_{1.04}Mn_{0.36}In_{0.34}PS_3$ son de 1.7×10^{-6} S cm^{-1} y 8.1×10^{-8} S cm^{-1} respectivamente.

Los valores de conductividad σ_{ca} obtenidos para los compuestos intercalados con potasio en los compuestos (2,2) y (2,3) presentan valores mayores que aquellos que contienen POE. Esto sugiere una mayor retención del ion potasio al interior del POE lo cual provoca una mayor resistencia en la conductividad del material.

XIV. INTERCALACIÓN DE POLIANILINA (PANI)

14.1. Intercalación de PANI en tiofosfatos (2,2) y (2,3)

La inserción de especies macromoleculares en compuestos laminares inorgánicos genera nuevos nanocompositos con potenciales aplicaciones. En particular la inserción de polímeros conjugados proveen de materiales que presentan un aumento de la conductividad y que pueden presentar fotoconductividad [16,62].

La intercalación de PANI se realizó en el compuesto (2,2) $Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$ y (2,3) $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$. Las reacciones se realizan según el procedimiento descrito en la parte de Técnicas y Métodos Experimentales V.5.4. La incorporación del polímero se realiza a través de un intercambio catiónico, que para el caso corresponde al intercambio del ion potasio por $PANIH^+$. Por lo tanto, las matrices son previamente intercaladas con potasio y luego son tratadas con $PANIHCl$. La matriz intercalada con potasio, se trata con $PANIHCl$ en una mezcla N-metilformamida:agua; esta mezcla se sonica por 1 hora y se mantiene en agitación por 5 días a temperatura ambiente.

Medidas DRX de los intercalados con PANI (Figura 54) muestran una distancia interlaminar de 14.5 Å. Esto representa una expansión de las láminas del compuesto bimetálico de 8.1 Å, lo cual está de acuerdo con una incorporación de una monolamina de PANI en el espacio interlaminar.

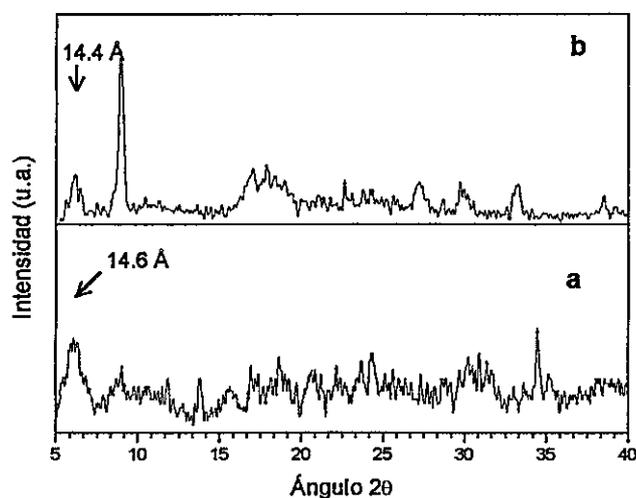


Figura 54. Diagrama de difracción de rayos-X de los intercalados con PANI: (a) $\text{PANI-Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$ y (b) $\text{PANI-Mn}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$.

La Figura 55 muestra los espectros FTIR del polímero intercalado en los diferentes compuestos y el espectro de la PANI. Los espectros de los intercalados muestran señales asignables a la PANI y las bandas a 557 y

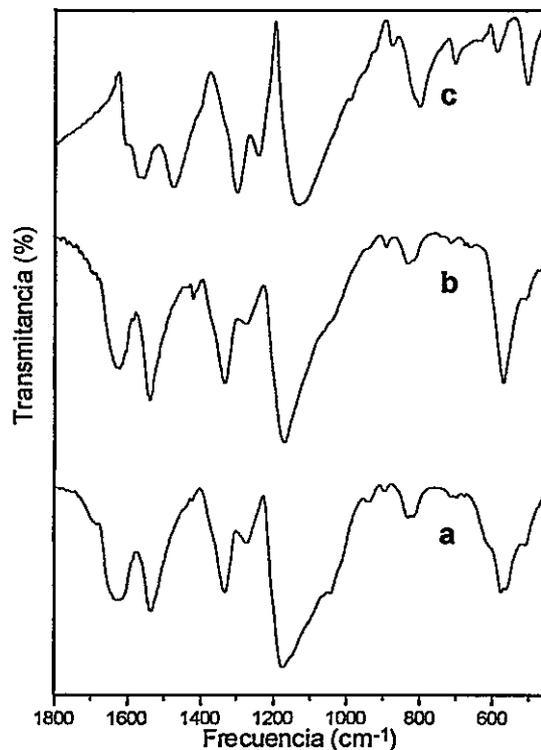


Figura 55. Espectro FTIR de (a) $\text{PANI-Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$ y (b) $\text{PANI-Mn}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$ y (c) PANI.

606 cm^{-1} relacionadas al estiramiento del grupo PS_3 (desdoblamiento de la señal presente en compuesto bimetálico puro 570 cm^{-1}), debido a la presencia de una especie huésped en el espacio interlaminar.

La región de los 1600-500 cm^{-1} es sensible a las vibraciones C-H y puede ser usada para identificar cambios en la estructura del polímero. En el espectro las bandas a 1558 y 1477 cm^{-1} que aparecen en la PANI son asignadas a las vibraciones de los anillos quinónicos y anillos aromáticos respectivamente, estas bandas aparecen levemente desplazadas a frecuencias menores, lo cual indicaría un modelo en que los anillos se acomodarían de manera helicoidal, con los anillos en diferentes orientaciones (Figura 56). Lo anterior también estaría de acuerdo con las medidas de DRX que indican un aumento de la distancia interlaminar de 6.8 Å consistente con la intercalación de PANI con conformación helicoidal [16,70].

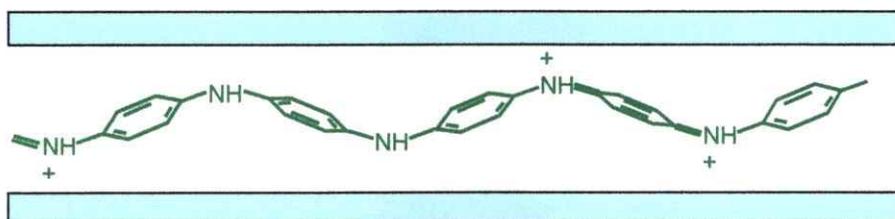


Figura 56. Esquema estructural de PANI intercalada en matrices laminares.



14.2. Propiedades magnéticas de los tiofosfatos (2,2) y (2,3) intercalados con PANI

En la Figura 57 se muestran las curvas del inverso de la susceptibilidad magnética versus la temperatura para los nanocompositos PANI-Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS₃ y PANI-Mn_{0.5}In_{0.33}PS₃.

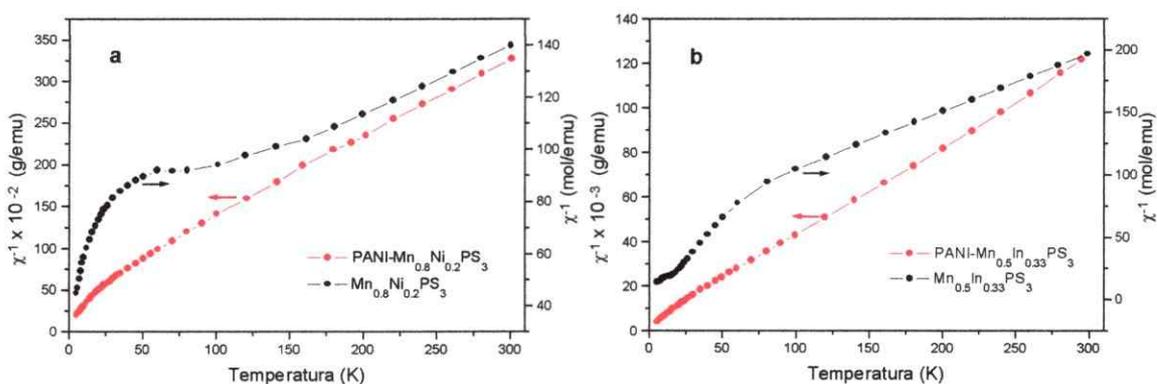


Figura 57. Inverso de la susceptibilidad magnética de (a) PANI-Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS₃ y (b) PANI-Mn_{0.5}In_{0.33}PS₃.

El intercalado PANI-Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS₃ presenta un comportamiento antiferromagnético bastante atenuado, mientras que PANI-Mn_{0.5}In_{0.33}PS₃ el comportamiento es paramagnético. La incorporación de PANI (paramagnética) en las matrices conduce a compuestos que presentan un comportamiento magnético atenuado comparado con los compuestos sin intercalar. Probablemente el carácter paramagnético de la PANI predominaría en el compuesto de intercalación frente al carácter antiferromagnético que presentan las fases sin intercalar.

XV. INTERCALACIÓN DE 2-[4-(DIMETILAMINO)ESTIRIL]-1-ETILPIRIDINIO (DAES)

15.1. Intercalación de DAES en tiofosfatos (2,2) y (2,3)

El diseño de nuevos materiales que exhiban propiedades ópticas por la inserción de especies fotoactivas en materiales laminares transparentes es un área de creciente interés. Así, se ha reportado la inserción de DAMS y DAZOP en MnPS_3 y CdPS_3 generando materiales activos para óptica no lineal [17,38].

La inserción de DAES se realizó en los compuestos: (2,2) $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$ y (2,3) $\text{Mn}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$ siguiendo la metodología descrita en la parte de Técnicas y Métodos Experimentales V.5.5. Una reacción típica consiste en tratar la matriz, previamente intercalada con potasio, con una solución de DAES en metanol. La mezcla es calentada a 130 °C en una ampolla de vidrio sellada al vacío por 4 días. El producto obtenido se lava varias veces con el solvente y se seca al aire.

En la Figura 58 se muestran los diagramas de difracción de rayos X de los intercalados con DAES en donde se puede apreciar una distancia interlamilar de ~13 Å. El incremento de la separación de las láminas de la matriz se puede explicar debido a la presencia de la especie huésped en la matriz.

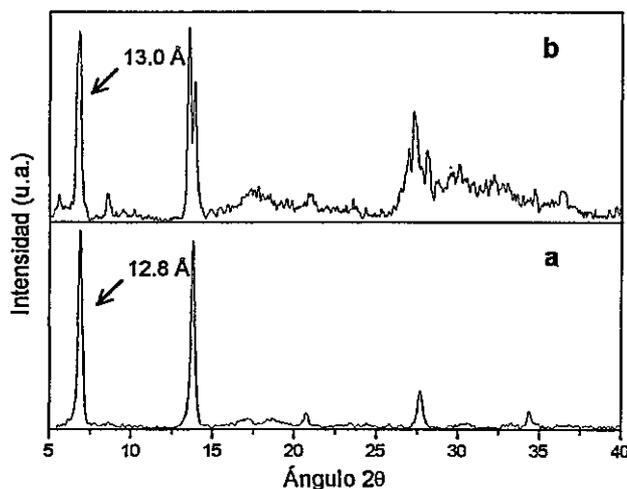


Figura 58. Diagramas DRX de (a) $\text{DAES-Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$ y (b) $\text{DAES-Mn}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$.

El diagrama de DRX de los intercalados muestra una buena cristalinidad del producto obtenido con DAES. Este es un factor importante debido a que las moléculas de DAES deben estar ordenadas para que aumenten las interacciones cooperativas, tales como las no-lineales. Por lo tanto es posible esperar que estos materiales presenten fenómenos de óptica no-lineal.

El incremento de $\sim 6.3 \text{ \AA}$ de la distancia interlaminar al introducir DAES en los compuestos $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$ y $\text{Mn}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$ sugiere que la especie cromófora es insertada de tal modo que sus anillos aromáticos se encuentran perpendiculares a las láminas como se esquematiza en la Figura 59.

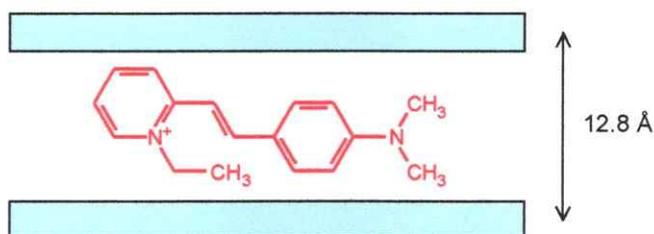


Figura 59. Esquema estructural de DAES intercalada en matrices laminares.

Comparando el espectro FTIR de los intercalados con el espectro que presenta la especie cromófora (Figura 60), se pueden asignar las numerosas bandas que aparecen en el rango de los $200\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ a la presencia de la especie cromófora en la matriz. Además es posible observar, en los compuestos de intercalación, la existencia de bandas fuertes en el rango de los $600\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$ atribuibles al estiramiento asimétrico del grupo PS_3 , vista como una degeneración de la banda que aparece a $\sim 570 \text{ cm}^{-1}$ en la matriz original.

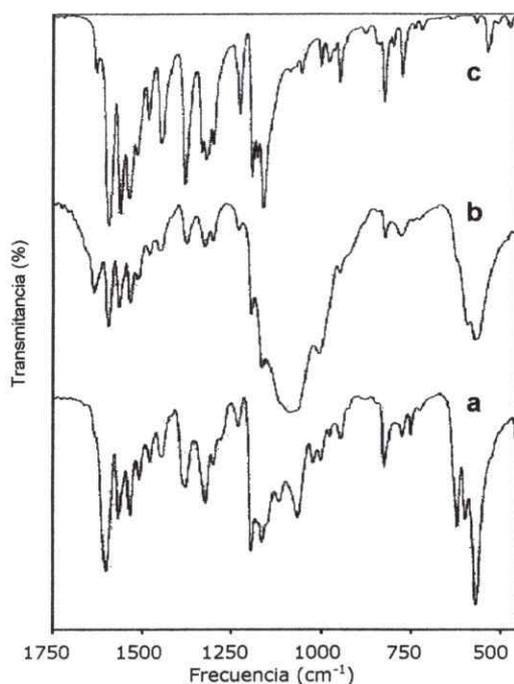


Figura 60. Espectro FTIR de (a) $DAES-Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$, (b) $DAES-Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ y (c) DAES.

Las medidas de ATD/TG (Figura 61) muestran que los compuestos son estables bajo argón hasta los 250 °C en donde se descompone el cromóforo (267 °C). No hay indicios que moléculas de agua se encuentren en el espacio interlaminar.

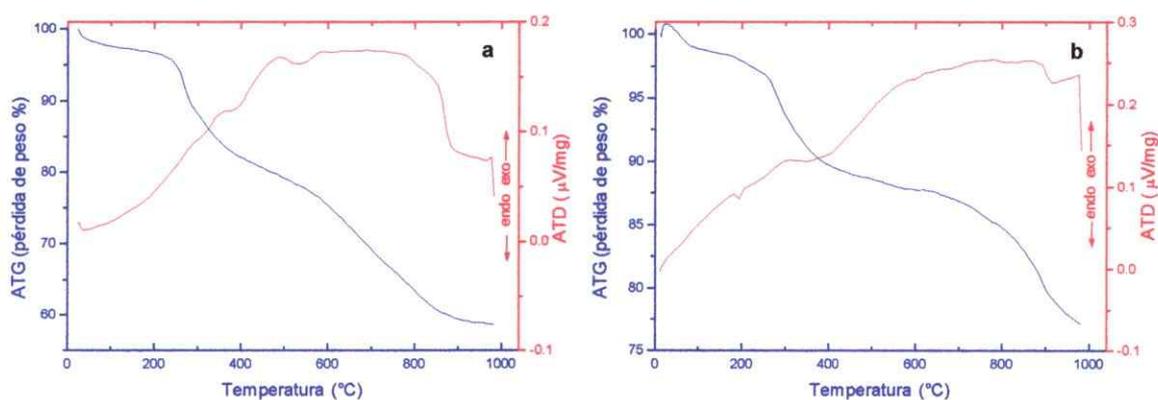


Figura 61. Curvas del análisis térmico de (a) $DAES-Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$ y (b) $DAES-Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$.

15.2. Propiedades magnéticas de los tiofosfatos (2,2) y (2,3) intercalados con DAES

El comportamiento magnético de los nanocompositos DAES-Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS₃ y DAES-Mn_{0.5}In_{0.33}PS₃ se muestra en la Figura 62. Por extrapolación de la región paramagnética se obtiene una constante de Weiss de -111 K para el compuesto DAES-Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS₃ indicando que existen interacciones antiferromagnéticas en el material. Sin embargo, estas interacciones se encuentran atenuadas comparadas con el compuesto sin intercalar ($\theta = -237$ K).

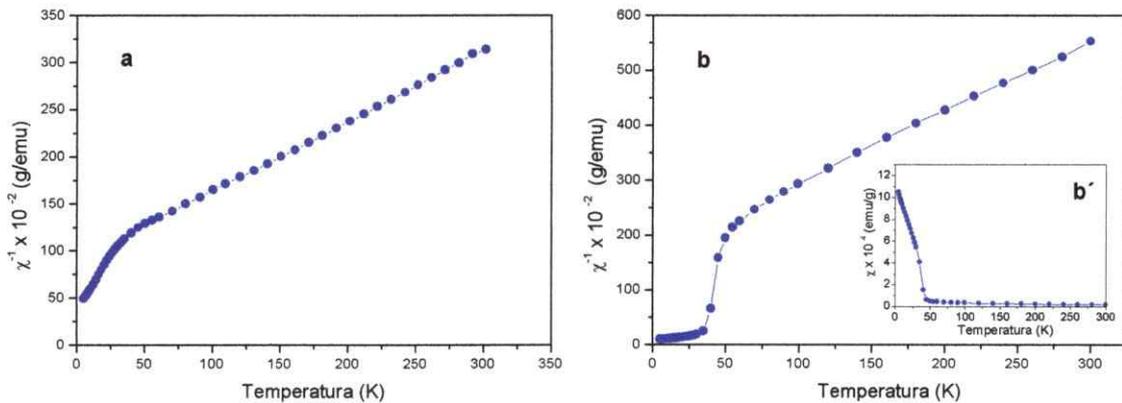


Figura 62. Inverso de la susceptibilidad magnética de (a) DAES-Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS₃ y (b) DAES-Mn_{0.5}In_{0.33}PS₃.

El compuesto DAES-Mn_{0.5}In_{0.33}PS₃ sufre un abrupto aumento de la susceptibilidad magnética bajo los 45 K (Figura 63b'), este fuerte salto de la susceptibilidad sugiere una magnetización espontánea bajo esta temperatura. La constante de Weiss es de -138 K. La dependencia de la magnetización con el campo magnético del intercalado se muestra en la Figura 63.

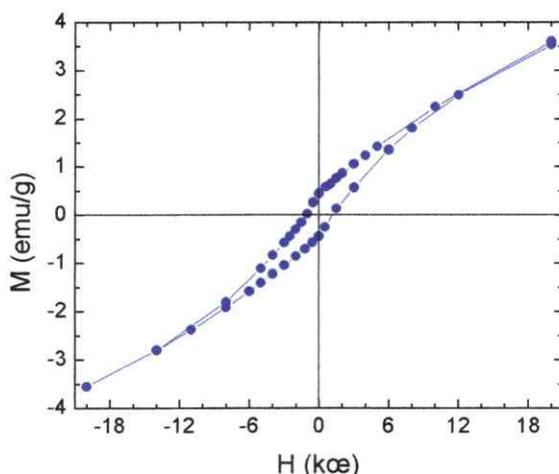


Figura 63. Dependencia de la magnetización versus el campo magnético aplicado para DAES- $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ a $T = 5$ K.

La fuerza coercitiva (H_c) y la magnetización remanente (M_r) se estiman en 1.26 Kœ y 0.46 emu/g respectivamente.

La intercalación de DAES en $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ involucra una modificación del balance de las interacciones antiferromagnéticas presentes en la matriz sin intercalar. En este caso se rompería el balance de los espines antiparalelos provocado por la presencia de la especie huésped influyendo fuertemente en el nuevo ordenamiento de los espines, provocando un débil ferromagnetismo y una magnetización espontánea [71]. Sin embargo, la influencia de la especie huésped no es tan fuerte en la matriz $Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$, lo cual se podría asociar a que en este material ambos metales presentan un carácter magnético, por lo cual la influencia de la especie huésped se hace menos importante.

DISCUSIÓN

DISCUSIÓN

Los compuestos que contienen el anión $(P_2S_6)^{-4}$ unidos a cationes metálicos son una familia de sólidos que exhiben una amplia variedad de interesantes propiedades físicas. Los diferentes cationes son acomodados en la red por el grupo $(P_2S_6)^{-4}$, utilizando la habilidad que presenta este anion de variar la longitud del enlace P-P y P-S, conduciendo a estructuras tridimensionales (3D) o bidimensionales (2D). También es posible realizar combinaciones apropiadas de cationes en diferentes estados de oxidación para formar compuestos bimetálicos tales como $A^{+1}B^{+3}P_2S_6$, $C^{+1}_{2x}D^{+2}_{2-x}P_2S_6$ y $D^{+2}E^{+2}P_2S_6$ con diferentes ordenamientos estructurales.

Los $M_2P_2S_6$ con $M = Cd, Fe, Mn, Ni$ constituyen una familia de compuestos laminares que contienen al anión $(P_2S_6)^{-4}$. Estos materiales poseen propiedades físicas anisotrópicas y la capacidad de intercalar diversas especies en el espacio interlaminar por transferencia catiónica, que corresponde a un tipo de reacción que no se ha informado para otra familia de compuestos laminares. Esta familia de compuestos se toma como base de referencia, para poder comparar las propiedades de los compuestos bimetálicos que se sintetizaron en esta tesis, debido a que estos últimos se pueden considerar como resultado de una modificación de la composición química de los $M_2P_2S_6$ (fases límites) al reemplazar parte de los cationes M^{+2} por los cationes propuestos.

El propósito de realizar combinaciones homocarga y heterocarga de diferentes cationes con el anión $(P_2S_6)^{-4}$ es obtener compuestos que presenten nuevos ordenamientos estructurales (1D, 2D, 3D) y como consecuencia presenten cambios drásticos en sus propiedades físicas.

Los compuestos bimetálicos se prepararon considerando la combinación de los cationes M^{+2} ($M = \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$) con los cationes $M^+ = \text{Li}^+$; $M'^{+2} = \text{Cd}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Mn}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$; $M^{+3} = \text{In}^{+3}$ y $M^{+4} = \text{Ge}^{+4}$ de manera de formar compuestos tipo $M^{+2}\text{Li}^+_2(\text{P}_2\text{S}_6)^{-4}$, $M^{+2}M'^{+2}(\text{P}_2\text{S}_6)^{-4}$, $M^{+2}\text{In}^{+3}_{0.66}(\text{P}_2\text{S}_6)^{-4}$ y $M^{+2}\text{Ge}^{+4}_{0.5}(\text{P}_2\text{S}_6)^{-4}$, los cuales se designan, por los estados de oxidación de los cationes involucrados, como fases (2,1), (2,2), (2,3) y (2,4) respectivamente.

El método de síntesis ensayado para la preparación de los compuestos bimetálicos es similar al desarrollado para los compuestos monometálicos, $M_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($M = \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$) con algunas diferencias en las temperaturas empleadas y tiempos de reacción. El análisis de los productos de las síntesis, mediante la técnica de SEM-EDX, indicaron que era posible obtener sólidos homogéneos solamente para las fases (2,1), (2,2) y (2,3). La fase (2,4) no se obtuvo pura aún usando distintos métodos de síntesis. La estabilización de los compuestos monometálicos es mayor a la estabilización de los compuestos bimetálicos para esta fase, impidiendo la formación de la fase (2,4) pura.

Los productos obtenidos para las fases (2,1), (2,2) y (2,3) conservan la estructura laminar de los compuestos monometálicos $M_2\text{P}_2\text{S}_6$ (fases límites), los cuales son considerados compuestos de referencia. Por lo tanto, la estructura para los compuestos bimetálicos se puede describir como octaedros MS_6 y P_2S_6 unidos por las aristas formando láminas. Los octaedros MS_6 y P_2S_6 contienen en su interior el metal y el par de átomos de fósforo respectivamente. El átomo metálico se ubica al centro del octaedro, definiendo un ángulo α entre el eje trigonal y el enlace M-S (Figura 64a). El par de átomos de fósforo se ubica, al interior del octaedro, en el eje trigonal como se muestra en la Figura 64b.

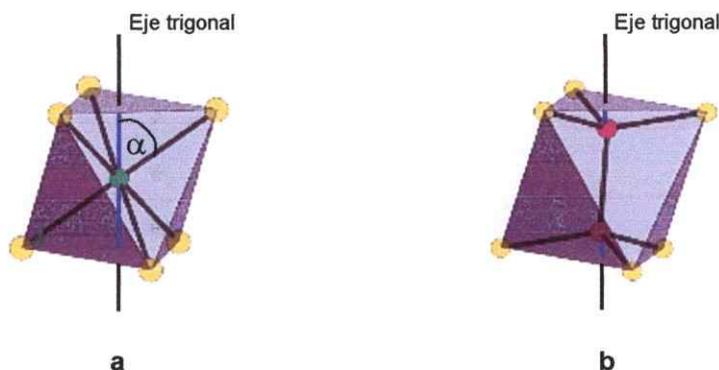


Figura 64. Estructura de los octaedros (a) MS_6 y (b) P_2S_6 .

El eje trigonal de los octaedros se encuentra perpendicular a las láminas como se muestra en la Figura 64. Las láminas se encuentran separadas por una distancia aproximadamente 6.4 \AA .

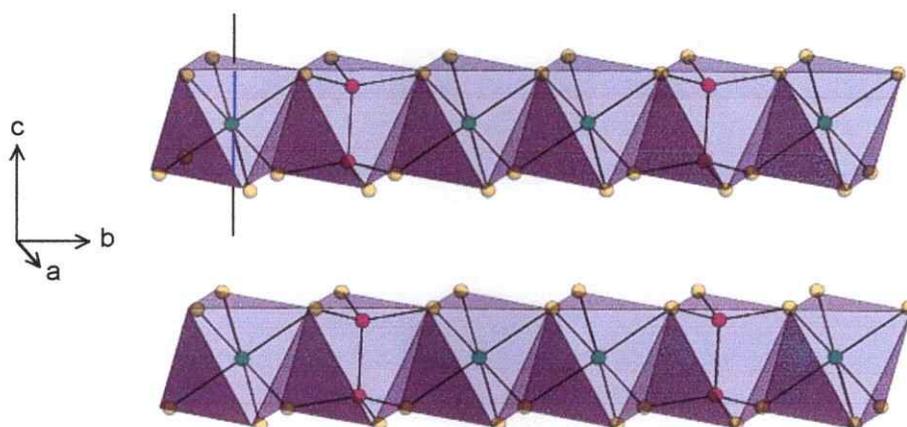


Figura 65. Estructura de los $M_2P_2S_6$ en donde se indica el eje trigonal.

Las diferentes combinaciones de metales en los compuestos bimetálicos se pueden explicar porque el octaedro P_2S_6 puede sufrir una elongación o contracción trigonal si la distancia P-P aumenta o disminuye. De este modo, la unidad P_2S_6 puede aumentar o disminuir la longitud de las aristas del octaedro para lograr unirse con el octaedro que contiene al metal. Por ejemplo, en los compuestos monometálicos se ha encontrado que la distancia del enlace P-P varía entre $2.1\text{-}2.2 \text{ \AA}$ siguiendo una tendencia con el tamaño del catión.

Mientras mayor es el tamaño del catión mayor es la distancia P-P (Tabla 36) [1,3,72].

Tabla 36. Radios iónicos, distancias P-P y M-S de compuestos monometálicos MPS_3 [1,3,72].

Compuesto	Radio iónico del metal M^{+n} (Å)*	Distancia P-P (Å)	Distancia M-S (Å)
CdPS ₃	0.88	2.222	2.720
MnPS ₃	0.79	2.187	2.625
FePS ₃	0.71	2.174	2.548
NiPS ₃	0.62	2.148	2.463
In _{2/3} PS ₃	0.82	2.228 2.217	2.657

*Radio calculado como la diferencia entre el valor del enlace M-S reportado en literatura y el valor de radio iónico del S^{2-} (1.84 Å).

En el caso de los compuestos bimetálicos sintetizados en esta tesis, el octaedro P_2S_6 debe unirse a dos octaedros MS_6 y $M'S_6$ distintos, dado por la presencia de los metales M y M' en las fases.

Si se considera los tamaños de los cationes involucrados en la familia (2,2) los compuestos se forman como fases homogéneas, con un 50% de cada metal en la subred catiónica, en las combinaciones Cd-Fe, Cd-Mn, Mn-Fe, Mn-Ni y Fe-Ni, en donde las diferencias de radios van desde 10 a 22%. Estas diferencias en el tamaño catiónico de los pares de metales involucrados en el compuesto bimetálico, son soportadas adecuadamente por el octaedro P_2S_6 debido a la flexibilidad que puede presentar la longitud del enlace P-P y P-S. Sin embargo, cuando la diferencia de los radios alcanza aprox. 30%, como es el caso del par Cd-Ni, la gran distorsión que debiera sufrir el octaedro P_2S_6 impide la formación de la fase bimetálica homogénea con un 50% en ambos metales. Es por ello que solamente es posible obtener una fase homogénea cuando los porcentajes entre Cd y Ni son inferiores a un 20% de Ni en la fase.

Los compuestos de la familia (2,3) forman fases homogéneas con un 50% del metal M^{+2} y 33% de In^{+3} (el 17% restante corresponde a espacios catiónicos vacíos) para los pares de metales Mn-In, Cd-In y Fe-In, cuyas diferencias de radio catiónico son de 2,5; 8 y 12% respectivamente. El par Ni-

In, cuya diferencia de radio es de 24%, no se logra obtener como fase pura. Solamente es posible obtener la fase con un 10% de Ni y un 66% de In.

La similitud estructural encontrada entre los compuestos bimetálicos sintetizados $MM'PS_3$ con los monometálicos MPS_3 (fases límites) se ve reflejada en los diagramas de difracción de rayos X, los cuales resultan ser similares. Por ejemplo, las dimensiones de la celda unitaria para las fases bimetálicas (2,2) y (2,3) son intermedias respecto de las fases monometálicas, lo cual estaría de acuerdo con la idea que el octaedro P_2S_6 debe unirse a los octaedros MS_6 y $M'S_6$ (tamaño dado por los cationes involucrados) adoptando una distorsión intermedia, por lo tanto, la celda unidad también adopta un tamaño intermedio. En el caso de los compuestos de las fases (2,1), los diagramas de difracción de rayos X corresponden prácticamente a las fases monometálicas MPS_3 ($M = Mn, Cd, Fe, Ni$), siendo diferentes al DRX de $Li_4P_2S_6$ (compuesto 3D). Hay que recordar que las fases (2,1) corresponden a compuestos de intercalación, con iones litio ocupando el espacio interlaminar.

La estrecha relación estructural existente entre los compuestos bimetálicos y monometálicos, hace que las propiedades físicas, tales como, la conductividad eléctrica y magnetismo presenten cierta similitud entre ellas.

Las medidas de conductividad eléctrica en los compuestos (2,2) y (2,3) resultan ser intermedias entre las fases límites MPS_3 correspondientes, indicando una modulación de los valores de conductividad. Este comportamiento puede ser explicado por la similitud de los estados electrónicos de las fases bimetálicas con las fases MPS_3 (Figura 8 de la Introducción). Los niveles de energía de la estructura de bandas no sufren mayores modificaciones en las bandas de valencia y de conducción; solamente se ven afectados los niveles de energía de los orbitales d de los metales por la distorsión que sufre el octaedro en la estructura y la naturaleza de los pares de metales involucrados en el compuesto bimetálico.

Las medidas de susceptibilidad magnética en los compuestos bimetálicos de las familias (2,2) y (2,3) indican una disminución de las interacciones de los centros magnéticos, lo cual se ve reflejado en los valores de θ obtenidos. Estas observaciones se pueden explicar considerando los pares de metales que forman el compuesto bimetálico y se pueden separar en dos casos:

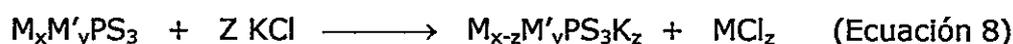
- 1) Uno de los metales es magnético y el otro no, como en el caso de los compuestos bimetálicos en que uno de los metales es Cd o In. La atenuación de las interacciones magnéticas se explica en estos compuestos bimetálicos debido a que estos iones (Cd diamagnético e In paramagnético independiente de la temperatura), actuarían como especies que producen una separación de los centros metálicos magnéticos disminuyendo las interacciones. Suponiendo que la distribución al interior de las láminas es al azar se evitaría cualquier ordenamiento de los cationes magnéticos mostrando solamente una disminución de las interacciones. El caso extremo lo constituye el compuesto, $\text{Ni}_{0.1}\text{In}_{0.6}\text{PS}_3$, en donde se observa un comportamiento paramagnético, lo cual se puede asociar al alto contenido de indio en el compuesto bimetálico.
- 2) En aquellos casos en que ambos cationes involucrados en el compuesto bimetálico presentan un carácter magnético, la disminución de las interacciones magnéticas se puede explicar considerando la estructura magnética y la orientación de los momentos magnéticos en los compuestos monometálicos:
 - Los momentos magnéticos en NiPS_3 se encuentran orientados en el plano laminar. En cambio, en MnPS_3 y FePS_3 se encuentran perpendicular a las láminas. Por lo tanto, en los compuestos bimetálicos con Fe-Ni y Mn-Ni se podría esperar que los momentos magnéticos se encuentren orientados perpendicularmente entre sí. Esta orientación en los momentos magnéticos provocaría que en el compuesto bimetálico el acoplamiento de los espines intralaminares no sea efectivo ocasionando

la disminución de las interacciones magnéticas, aun cuando las estructuras magnéticas de los compuestos monometálicos del cual deriva el compuesto bimetálico sean parecidas (Figura 11).

- En el caso del compuesto bimetálico que contiene Fe-Mn del cual se podría esperar que el acoplamiento magnético fuese efectivo, debido a que ambos metales por separado forman compuestos monometálicos que presentan momentos magnéticos perpendiculares a las láminas, se observa experimentalmente una disminución de las interacciones magnéticas respecto a MnPS_3 . Esto se podría atribuir a la diferencia en la estructura magnética que presentan los compuestos monometálicos FePS_3 y MnPS_3 (Figura 11). En el compuesto bimetálico no se lograría una estructura magnética ordenada de modo de obtener un acoplamiento adecuado de los espines de ambos metales.

Dadas las características topológicas (estructura bidimensional) de los compuestos sintetizados en el presente trabajo, se puede suponer *a priori* que estos materiales resultan aptos para la inclusión de especies *huéspedes*, en especial de cationes pequeños. Bajo esta premisa se realizaron reacciones de intercalación en los compuestos bimetálicos para la formación de una nueva familias de compuestos de intercalación.

Las reacciones de intercalación en los compuestos de las fases (2,2) y (2,3) fueron llevadas a cabo realizando una reacción similar a la descrita para los compuestos monometálicos MPS_3 , pudiendo esquematizarse según la ecuación 8



El proceso de inserción se rige por una reacción de *transferencia catiónica* que involucra la salida de cationes de la lámina para permitir la incorporación de

potasio en el espacio interlaminar. Como lo indican los análisis de los productos de reacción *uno* de los *dos* metales, que constituyen el compuesto bimetálico, abandona la matriz anfitrión para que ocurra la incorporación del ion potasio. El metal que es retirado de la red anfitriona es aquel que constituye el compuesto monometálico más reactivo frente a la intercalación.

La capacidad de tener reacciones de intercalación, por *transferencia catiónica*, de los compuestos de las familias (2,2) y (2,3) está de acuerdo con la conductividad eléctrica que presentan estas matrices anfitrionas, lo cual va unido a la capacidad de considerar el compuesto como una sal $M^{+n}(P_2S_6)^{-4}$. Así, compuestos con baja conductividad eléctrica, como son aquellos compuestos bimetálicos que presentan en su estructura los metales Cd o Mn, poseen un mayor carácter iónico y por lo tanto mayor capacidad de sufrir una microdisolución, lo cual ayuda a una mayor capacidad de presentar reacciones de intercalación por reacciones de transferencia catiónica.

La intercalación de potasio en los compuestos bimetálicos sigue las mismas tendencias encontradas en los compuestos monometálicos en el sentido que los compuestos que contienen Mn^{+2} y Cd^{+2} son más reactivos que aquellos que presentan Fe^{+2} o Ni^{+2} .

Al comparar la reactividad frente a la intercalación catiónica de potasio entre los compuestos (2,2) y (2,3) los primeros resultan más reactivos y capaces de formar un intercalado. En cambio, los segundos resultan menos reactivos, es así que solamente se logró intercalar potasio en $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$. Esta diferencia se puede atribuir principalmente a la estabilización que deben alcanzar los productos al formarse vacancias en la red. Hay que recordar que las reacciones de transferencia catiónica involucra la aparición de vacancias en la red (Sección III.3.2.). Los compuestos $M^{+2}In^{+3}PS_3$ ya presentan vacancias en la red, disminuyendo su estabilidad al producirse nuevos espacios, tanto es así que en caso de $Fe^{+2}_{0.5}In^{+3}_{0.33}PS_3$ la matriz se descompone a FeS. La

intercalación de potasio en la matriz $\text{Mn}^{2+}_{0.5}\text{In}^{3+}_{0.33}\text{PS}_3$ se logra en condiciones más drásticas que para los compuestos $\text{M}^{+2}_{0.5}\text{M}^{+2}_{0.5}\text{PS}_3$.

Aprovechando que los compuestos de las familias (2,2) y (2,3) forman compuestos de intercalación con el ion potasio, y que este ion puede ser fácilmente removido, incorporando especies catiónicas de mayor tamaño, se realizaron reacciones de *intercambio catiónico*, siguiendo un procedimiento semejante al empleado en los compuestos monometálicos (Sección III.3.3.). Así se logra la incorporación de cationes como el polímero PANI y el colorante orgánico DAES. La incorporación de especies coordinantes del catión potasio se consigue con la intercalación del polímero POE.

La intercalación de las diversas especies nombradas anteriormente, en los compuestos bimetálicos, persigue el propósito de modificar las propiedades físicas de la matriz anfitrión.

Las medidas de susceptibilidad magnética realizada sobre los intercalados de potasio en las matrices bimetálicas (2,2) y (2,3) muestran una disminución de las interacciones magnéticas, lo cual está de acuerdo con la aparición de espacios vacíos en la red producto de la reacción de intercalación. Estos espacios vacíos en la red hacen que las interacciones magnéticas, presentes en el compuesto sin intercalar, se vean atenuadas por la separación de los centros magnéticos y a la menor cantidad de éstos.

Las medidas de impedancia compleja de las fases (2,2) y (2,3) indican un aumento de la conductividad global del sistema respecto de los compuestos sin intercalar. Este aumento se atribuye a la alta movilidad de los cationes potasio en el espacio interlamilar, el cual contribuye al aumento de la conductividad del material. Posterior a este resultado y con el propósito de aumentar la conductividad del material se intercaló POE, pensando que éste actuaría como canal aumentando la movilidad de K^+ (Figura 49). Sin embargo, los resultados indicaron que la conductividad del material disminuye al intercalar POE. Esto se

puede explicar por la disminución de la movilidad del cation al interior del polímero producto de la fuerte coordinación K^+ -POE.

Los compuestos $M_{0.5}LiPS_3$ corresponden a compuestos de intercalación con iones litio ocupando el espacio interlaminar. Este ion litio en presencia de agua produjo la separación de las láminas del sólido; esto permitió realizar reacciones de intercalación en estos compuestos. Así, se intercaló el polímero de óxido de polietileno POE en $Ni_{0.5}LiPS_3$ logrando mejorar la conductividad eléctrica del material, debido a que el ion litio aumenta su movilidad en el interior de las cadenas de POE.

La intercalación de especies de mayor tamaño, como PANI y DAES, a través del intercambio catiónico, logra modificar las propiedades físicas del material. Así tenemos para los compuestos (2,2) y (2,3):

- 1) El antiferromagnetismo presente en los compuestos $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ y $Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$ se pierde en el primer compuesto (se obtiene un compuesto paramagnético) y disminuye en el segundo compuesto cuando se introduce PANI. El paramagnetismo que presenta el polímero sería lo suficiente para provocar la disminución y/o pérdida del débil antiferromagnetismo que presentan las matrices sin intercalar.
- 2) Al introducir DAES en las mismas matrices anteriores, se obtienen resultados diferentes entre ambas. La incorporación de DAES en $Mn_{0.8}Ni_{0.2}PS_3$ disminuye las interacciones antiferromagnéticas. En cambio, la incorporación de DAES en $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ produce un compuesto de intercalación que presenta magnetización espontánea bajo los 45 K. Estos resultados se puede explicar de la siguiente manera:

El comportamiento magnético de $Mn_{0.5}In_{0.33}PS_3$ se asocia a la presencia de manganeso con los espines antiparalelos. Producto de la incorporación de DAES (previa incorporación de potasio y creación de espacios vacíos) se

produciría un desequilibrio de los espines antiparalelos a favor de una dirección lo cual provocaría la magnetización espontánea. En cambio en $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$ se encuentran dos metales magnéticos, que forman de manera separada fases límites MPS_3 antiferromagnéticas. Sin embargo, estas fases límites presentan momentos magnéticos, que en el caso de MnPS_3 son perpendiculares a las láminas y en NiPS_3 son paralelas a las láminas. Por lo tanto, se puede esperar que el compuesto bimetálico presente una distribución azarosa de los momentos magnéticos tanto paralelos a las láminas del compuesto como perpendicular a él. Entonces al introducir DAES en el espacio interlaminar éste no es capaz de orientar los espines en una dirección preferencial y provocaría que solamente se observe un comportamiento antiferromagnético.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De los resultados experimentales obtenidos en la presente Tesis Doctoral se pueden establecer las siguientes conclusiones:

La utilización de la síntesis cerámica a alta temperatura, permite la formación de las fases bimetálicas (2,1), (2,2) y (2,3), puras, homogéneas y cristalinas. No se logra la formación de las fases (2,4) puras; se obtuvieron mezclas de fases, aún cambiando el método de síntesis.

Las fases (2,1), (2,2) y (2,3) conservan la estructura laminar de las fases límites de las cuales derivan, constituyendo soluciones sólidas las dos últimas fases y compuestos de intercalación las fases (2,1). La naturaleza y carga que presenta el ion M' en los compuestos no produce cambios drásticos en la estructura cristalina.

Las propiedades físicas (magnéticas, conductividad) para las fases (2,2) y (2,3) resultaron ser intermedias a las propiedades de las correspondientes fases límites.

Los compuestos (2,2): $\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PS}_3$, $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$, $\text{Cd}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PS}_3$, $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ y $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PS}_3$, y el compuesto (2,3): $\text{Mn}_{0.5}\text{In}_{0.33}\text{PS}_3$, presentan la capacidad de intercalar el ion K^+ por vía química, utilizando reacciones de *transferencia catiónica*. La fórmula general de los productos obtenidos está dada por $\text{MM}'_{1-x}\text{PS}_3(\text{K})_{2x}(\text{H}_2\text{O})_y$.

Los compuestos (2,2) y (2,3) intercalados con el ion K^+ presentaron *intercambio catiónico* del ion K^+ por especies cationicas de mayor tamaño como el polímero PANI y colorante orgánico DAES. La intercalación de estas especies modifica las propiedades físicas del material anfitrión.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. R. Mercier, J.P. Malugani, B. Fahys, J. Douglade et G. Robert
"Synthese, Structure Cristalline et Analyse Vibratoire de l'hexathiohypodiphosphate de Lithium $Li_4P_2S_6$ "
J. Solid State Chem. 43, 151-162 (1982)
2. W. Klöngen, G. Eulenberger und H. Hahn
"Über Hexachalkogeno-hypodiphosphate vom Typ $M_2P_2X_6$ "
Naturwissenschaften 57, 88 (1970)
3. R. Diehl and C.-D. Carpentier
"The Structural Chemistry of Indium Phosphorus Chalcogenides"
Acta Crystallogr. B 34, 1097-1105 (1978)
4. Von M.Z. Jandali, G. Eulenberger und H. Hahn.
"Synthese und Kristallstruktur von TiP_2S_6 "
Z. Anorg. Allg. Chem. 470, 39-44 (1980)
5. D.R. Lott, T. Fincher, G.C. Lebet, D.A. Cleary and G.L. Breneman
"Synthesis and Crystal Structure of ZrP_2S_6 and ZrP_2S_7 "
J. Solid State Chem. 143, 239-245 (1999)
6. W. Carrillo-Cabrera, J. Sassmannshausen and H.G. von Schnering
"Crystal Structure of Dipotassium iron thiohypodiphosphate, $K_2FeP_2S_6$ "
Z. Kristall. 202, 150-151 (1992)
7. F. Menzel, W. Brockner, W. Carrillo-Cabrera and G. Schnering
"Crystal Structure and Vibrational Spectrum of Dipotassium Manganese (II) Hexathiodiphosphate (IV), $K_2Mn[P_2S_6]$ "
Z. Anorg. Allg. Chem. 620, 1081-1086 (1994)
8. S. Lee, P. Colombet, G. Ouvrard and R. Brec
"General Trends Observed in the Substituted Thiophosphate Family. Synthesis and Structure of $AgScP_2S_6$ and $CdFeP_2S_6$ "
Inorg. Chem. 27, 1291-1294 (1988)
9. R. Brec.
"Review on Structural and Chemical Properties of Transition Metal Phosphorous Trisulphides MPS_3 "
Solid State Ionics 22, 3-30 (1986)

10. Y. Mathey, R. Clément, J.P. Audiere, O. Poizat and C. Sourisseau
"Structural, Vibrational and Conduction Properties of a New Class of Layer-Type MPS₃ Compounds: Mn^{II}_{1-x}M^I_{2x}PS₃ (M^I = Cu, Ag)"
Solid State Ionics 9/10, 459-466 (1983)
11. J. Rouxel and R. Brec
"Low-Dimensional Chalcogenides as Secondary Cathodic Materials: Some Geometric and Electronic Aspects"
Ann. Rev. Mater. Sci. 16, 137-162 (1986)
12. P.A. Joy and S. Vasudevan
"Magnetism in the Layered Transition-Metal Thiophosphates MPS₃ (M = Mn, Fe, and Ni)"
Phys. Rev. B 46, 5425-5433 (1992)
13. R. Clément, M. Doeuff and C. Gledel
"Extended Lamellar Solids Viewed as Coordination Compounds: The Unique Reactivity of the MPS₃ Series"
J. Chim. Phys. 85, 1053-1057 (1988)
14. I. Lagadic, A. Léaustic and R. Clément
"Intercalation of Polyethers into the MPS₃ (M = Mn, Cd) Host Lattice"
J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1396-1397 (1992)
15. N. Sukpirom, C.O. Oriakhi and M.M. Lerner
"Preparation of Layered Nanocomposites of PEO with MnPS₃, CdPS₃, and MoS₃ by Melt Intercalation"
Mater. Res. Bull. 35, 325-130 (2000)
16. V. Manríquez, A. Galdámez, J. Ponce, I. Brito and J. Kasaneva
"Intercalation of Polyaniline in the Layered Materials MPS₃ M = Mn, Cd"
Mater. Res. Bull. 34, 123-130 (1999)
17. T. Coradin, R. Clément, P.G. Lacroix and K. Nakatani
"From Intercalation to Aggregation: Nonlinear Optical Properties of Stilbazolium Chromophores-MPS₃ Layered Hybrid Materials"
Chem. Mater. 8, 2153-2158 (1996)
18. R. Clément, A. Léaustic, Kimberly and A.H. Francis
"Luminiscence Properties of Nd³⁺, Sm³⁺ and Eu³⁺ intercalated CdPS₃"
J. Luminiscence 60/61, 355-358 (1994)
19. R. Clément, L. Lomas and J.P. Audiere
"Intercalation Chemistry of Layered FePS₃. An Approach toward Insulating Magnets below 90 K"
Chem. Mater. 2, 641-643 (1990)

20. J. Qin, C. Yang, K. Yakushi, Y. Nakazawa and K. Ichimura
"Synthesis and Properties of a New Ferromagnetic 2,2'-Bipyridine-MnPS₃ Intercalation Compound"
Solid State Commun. 100, 427-431 (1996)
21. H. Hahn und W. Klingen
"Über Sulfid- und Selenidphosphide des Eisens, Kobalts und Nickels"
Naturwissenschaften 52, 494 (1965)
22. W. Klingen, G. Eulenberger und H. Hahn
"Über Hexathio- Hexaselenohypodiphosphate vom Typ M^{II}₂P₂X₆"
Naturwissenschaften 55, 229-230 (1968)
23. B.E. Taylor, J. Steger and A. Wold
"Preparation and Properties of Some Transition Metal Phosphorus Trisulfide Compounds"
J. Solid State Chem. 7, 461-467 (1973)
24. R. Nitsche and P. Wild
"Crystal Growth of Metal-Phosphorus-Sulfur Compounds by Vapor Transport"
Mater. Res. Bull. 5, 419-424 (1970)
25. J-P. Odile, J.J. Steger and A. Wold
"Preparation and Properties of the Solid Solution Series Zn_{1-x}Fe_xPS₃ (0 ≤ x ≤ 1)"
Inorg. Chem. 14, 2400-2402 (1975)
26. A. Bhowmick, B. Bal, S. Ganguly, M. Bhattacharya and M.L. Kundu
"Investigation of the Layered Compound Cd_{0.5}Fe_{0.5}PS₃"
J. Phys. Chem. Solids 53, 1279-1284 (1992)
27. K.Moriya, K. Iwauchi, M. Ushida, A. Nakagawa, K. Watanabe, S. Sano, S. Motojima, and Y. Akagi
"Dielectric Studies of Ferroelectric Phase Transitions in Pb_{2x}Sn_{2(1-x)}P₂S₆ Single Crystals"
J. Phys. Soc. Jpn. 64, 1775-1784 (1995)
28. Y. Mathey, H. Mercier, A. Michalowicz and A. Leblanc
"Metal Vacancies and Partial Disorder in the Layers of Cu_{0.5}Cr_{0.5}PS₃: An EXAFS Reinvestigation of the Structure"
J. Phys. Chem. Solids 46, 1025-1029 (1985)
29. E. Durand, G. Ouvrard, M. Evain and R. Brec
"Split Model Description of the Copper Site Distribution in the New Layered (2D) Cu^IV^{II}P₂S₆ Phase"
Inorg. Chem. 29, 4916-4920 (1990)
30. Y.M. Vysochanskii, V.A. Stephanovich, A.A. Molnar, V.B. Cajipe, and X. Bourdon
"Raman Spectroscopy Study of the Ferrielectric-Paraelectric Transition in Layered CuInP₂S₆"
Phys. Rew. B 58, 9119-9124 (1998)

31. M.G. Kanatzidis
"New Directions in Synthetic Solid State Chemistry: Chalcophosphate Fluxes for Discovery of New Multinary Solids"
Curr. Opinion Solid State and Mater. Sci. 2, 139-149 (1997)
32. J. A. Aitken, S. Brown, K. Chondroudis, S. Jobic, R. Brec and M.G. Kanatzidis
" β -Bi₄(P₂Se₆)₃: A New Ternary Selenophosphate Obtained in a P₂Se₅ Flux"
Inorg. Chem. 38, 4795-4800 (1999)
33. Y. Mathey, A. Michilowicz, P. Toffoli, and G. Vlaic
"Resolution of a Structural Disorder through Apparently Inconsistent X-ray Diffraction and EXAFS Data: Structure of the New Layered System Mn_{1-x}Cu_{2x}PS₃ (x = 0.13)"
Inorg. Chem. 23, 897-902 (1984)
34. R. Brec, D.M. Schleich, G. Ouvrard, A. Louisy and J. Rouxel
"Physical Properties of Lithium Intercalation Compounds of the Layered Transition Chalcogenophosphates"
Inorg. Chem. 18, 1814-1818 (1979)
35. R. Clément, O. Garnier and J. Jegoudez
"Coordination Chemistry of the Lamellar MPS₃ Materials: Metal-Ligand Cleavage as the Source of an Unusual "Cation-Transfer" Intercalation Process"
Inorg. Chem. 25, 1404-1409 (1986)
36. V. Manriquez, A. Galdamez, A. Villanueva, P. Aranda, J.C. Galván and E. Ruiz-Hitzky
"Insertion of In(III) and Ga(III) into MPS₃ (M = Mn, Cd) Layered Materials"
Mater. Res. Bull. 34, 673-683 (1999)
37. R. Clément and M.L.H. Green
"Organometallic Intercalates of some Lamellar Metal Phosphorus Trisulphides"
J.C.S. Dalton Trans. 10, 1566-1568 (1979)
38. I. Lagadic, P.G. Lacroix, and R. Clément
"Layered MPS₃ (M = Mn, Cd) Thin Film as Host Matrixes for Nonlinear Optical Material Processing"
Chem. Mater. 9, 2004-2012 (1997)
39. S. Bernard, A. Léaustic, E. Rivière, P. Yu and R. Clément
"Interplay between Magnetism and Photochromism in Spiropyran-MnPS₃ Intercalation Compounds"
Chem. Mater. 13, 3709-3716 (2001)
40. A. Léaustic, J.P. Audière, D. Cointereau, R. Clément, L. Lomas, F. Varret, and H. Constant-Machado
"High-T_C Magnets in a Series of Substituted Pyridinium-FePS₃ Layered Intercalates"
Chem. Mater. 8, 1954-1961 (1996)

41. L. Lomas, P. Lacroix, J.P. Audière and R. Clément
"Tetrathiafulvalene-FePS₃ Layered Intercalation Compound: A New Type of Organic-Inorganic Metal"
J. Mater. Chem. 1, 475-476 (1991)
42. S.J. Price, D. O'Hare, R.J. Francis, A. Fogg and S. O'Brien
"Formation of Surfactant Intercalates of MnPS₃ as Observed by Real Time In Situ Powder X-Ray Diffraction"
Chem. Commun. 2453-2454 (1996)
43. R. Clément
"Intercalation of Potentially Reactive Transition-Metal Complexes in the Lamellar MnPS₃ Host Lattice"
J. Am. Chem. Soc. 103, 6998-7000 (1981)
44. P. Jeevanandam and S. Vasudevan
"Intercalation of Alkali Metal-Polyethylene Oxide Polymer Electrolytes in Layered CdPS₃"
Chem. Mater. 10, 1276-1285 (1998)
45. P. Jeevanandam and S. Vasudevan
"Conductivity of a Confined Polymer Electrolyte: Lithium- Polypropylene Glicol Intercalated in Layered CdPS₃"
J. Phys. Chem. B 102, 4753-4758 (1998)
46. P.L. McDaniel, G. Liu, and J. Jonas
"Deuterium NMR Investigation of the Dynamics of Pyridine-Intercalated CdPS₃"
J. Phys. Chem. 92, 5055-5058 (1988)
47. M. Doeuff, C. Cartier, and R. Clément
"Phosphorus Vacancies and Intercalation in Lamellar NiPS₃"
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 629-630 (1988)
48. R. Clément
"A Novel Route to Intercalation into Layered MnPS₃"
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 647-648 (1980)
49. L.F. Nazar and A.J. Jacobson
"Intercalation of a Large Iron Sulfur Cation Into TaS₂ by Ion Exchange with a Dispersion of the Disulphide"
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 570-572 (1986)
50. V. Grasso, F. Neri, S. Santangelo, L. Silipigni and M. Piacentini
"Electronic Transport Properties of NiPS₃"
Phys. Rev. B 37, 4419-4424 (1988)
51. K. Ichimura, and M. Sano
"Electrical Conductivity of Layered Transition-Metal Phosphorus Trisulfides Crystals "
Synth. Metals 45, 203-211 (1991)

52. V. Grasso, F. Neri, S. Patanè, L. Silipigni and M. Piacentini
"Conduction Process in the Layered Semiconduction Compound FePS₃"
Phys. Rev. B **42**, 1690-1695 (1990)
53. A. Carnabuci, V. Grasso, L. Silipigni and G. Salvato
"In-Layer Conductivity and Photoconductivity in MnPSe₃, CdPSe₃, and CdPS₃"
J. Appl. Phys. **90**, 4526-4531 (2001)
54. K. Kurosawa, S. Saito and Y. Yamaguchi
"Neutron Diffraction Study on MnPS₃ and FePS₃"
J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 3919-3926 (1983)
55. D.J. Goossens and T.J. Hicks
"Investigation of the Temperature/Field/Composition Magnetic Phase Diagram of Mn_{1-x}Mg_xPS₃"
J. Magn. Magn. Mater. **177/181**, 721-722 (1998)
56. R. Clément, J.J. Girerd, and I. Morgenstern-Badarau
"Dramatic Modification of the Magnetic Properties of Lamellar MnPS₃ upon Intercalation"
Inorg. Chem. **19**, 2852-2854 (1980)
57. C. Yang, X. Chen, J. Qin, K. Yakushi, Y. Nakazawa, and K. Ichimura
"Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of Intercalation Compound of 1,10 Phenanthroline with Layered MnPS₃"
J. Solid State Chem. **150**, 281-285 (2000)
58. P.G. Lacroix, R. Clément, K. Nakatani, J. Zyss, and I. Ledoux
"Stilbazolium-MPS₃ Nanocomposites with Large Second-Order Optical Nonlinearity and Permanent Magnetization"
Science **263**, 658-660 (1994)
59. E. Manova, C. Severac, A. Andreev and R. Clément
"NiPS₃ Intercalates as Catalysts for the Oxidation of Sulfide Ions: Synthesis, Catalytic Activity, and XPS Study"
J. Catal. **169**, 503-509 (1997)
60. E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda and B. Casal
"New Polyoxyethylene Intercalation Materials in Vanadium Oxide Xerogel"
J. Mater. Chem. **2**, 581-582 (1992)
61. A. A. Syed and M.K. Dinesan.
"Review: Polyaniline-A Novel Polymeric Material"
Talanta **38**, 815-837 (1991)
62. M. Kanatzidis, R. Bissessur, D.C. DeGroot, J.L. Schindler and C.R. Kannewurf
"New Intercalation Compounds of Conjugated Polymers. Encapsulation of Polyaniline in MoS₂"
Chem. Mater. **5**, 595-596 (1993)

63. Y. Mathey, R. Clément, C. Sourisseau, and G. Lucazeau
"Vibrational Study of Layered MPX_3 Compounds and of Some Intercalates with $Co(\eta^5-C_5H_5)_2^+$ or $Cr(\eta^6-C_6H_6)_2^+$ "
Inorg. Chem. **19**, 2773-2779 (1980)
64. C. Sourisseau, J.P. Forgerit, and Y. Mathey
"Vibrational Study of the $[P_2S_6^{4-}]$ Anion, of Some MPS_3 Layered Compounds ($M = Fe, Co, Ni, In_{2/3}$), and of Their Intercalates with $[Co(\eta^5-C_5H_5)_2^+]$ Cations"
J. Solid State Chem. **49**, 134-149 (1983)
65. P.A. Joy and Vasudevan
"Infrared (700-100 cm^{-1}) Vibrational Spectra of the Layered Transition Metal Thiophosphates, MPS_3 ($M = Mn, Fe$ and Ni)"
J. Phys. Chem. Solids **54**, 343-348 (1993)
66. E. Ruiz-Hitzky, R. Jimenez, B. Casal, V. Manríquez, A. Santa Ana and G. González
"PEO Intercalation in Layered Chalcogenides"
Adv. Mater. **5**, 738-741 (1993)
67. L.F. Nazar, H. Wu, and W.P. Power
"Synthesis and Properties of a New $(PEO)_x[Na(H_2O)]_{0.25}MoO_3$ Nanocomposite"
J. Mater. Chem. **5**, 1985-1993 (1995)
68. L. Hernán, J. Morales, and J. Santos
"Synthesis and Characterization of Poly(ethylene Oxide) Nanocomposites of Misfit Layer Chalcogenides"
J. Solid State Chem. **141**, 323-329 (1998)
69. P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky
"Poly(ethylene oxide)-Silicate Intercalation Materials"
Chem. Mater. **4**, 1395-1403 (1992)
70. T.A. Kerr, H. Wu and L.F. Nazar
"Concurrent Polymerization and Insertion of Aniline in Molybdenum Trioxide: Formation and Properties of a $[Poly(aniline)]_{0.24}MoO_3$ Nanocomposite"
Chem. Mater. **8**, 2005-2015 (1996)
71. A. Léaustic, E. Rivière, R. Clément, E. Manova and I. Mitov
"Investigation of the Influence of Intercalation on the Magnetic Properties of $Fe_xCd_{1-x}PS_3$ Layered Compounds"
J. Phys. Chem. B **103**, 4833-4838 (1999)
72. G. Ouvrard, R. Brec, J. Rouxel
Mater. Res. Bull. **20**, 1181-1189 (1985)

PUBLICACIONES GENERADAS POR ESTA TESIS

1. V. Manríquez, P. Barahona and O. Peña
"Physical Properties of Cation Mixed $M^{1-x}M^xPS_3$ Compound "
Mater. Res. Bull. 35, 1889-1895 (2000)
2. V. Manríquez, P. Barahona, O. Peña, M. Mouallem-Bahout and R.E. Avila.
*"Physical Properties of Layer-Type MPS_3 Compounds: $M_{0.5}In_{0.33}PS_3$
($M = Cd, Fe, Mn$)"*
J. Alloys and Compounds 329, 92-96 (2001)