

SUSTITUCIONES ISOMÓRFICAS (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) EN PIROFILITA DELAMINADA

C. Romina Luna¹, Walter G. Reimers², Marcelo J. Avena³, Alfredo Juan⁴.

^{1,2,4} Departamento de Física – Universidad Nacional del Sur Avda. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina - IFISUR

³ Departamento de Química – Universidad Nacional del Sur Avda. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina – INQUISUR

¹cluna@uns.edu.ar, ²walter.reimers@uns.edu.ar, ³mavena@uns.edu.ar, ⁴cajuan@uns.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La pirofilita $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ es un silicato dioctaédrico (ver Figura 1). En la naturaleza se observa que hay presentes sustituciones isomórficas en sus capas octaédrica y tetraédrica [1]. Las sustituciones más comunes son la de un Al^{2+} de los tetraedros por Mg^{2+} , Fe^{2+} o Fe^{3+} . En los últimos años se ha comenzado a estudiar las arcillas de manera delaminada, ya que mejoran algunas de sus propiedades respecto a las arcillas apiladas [2].

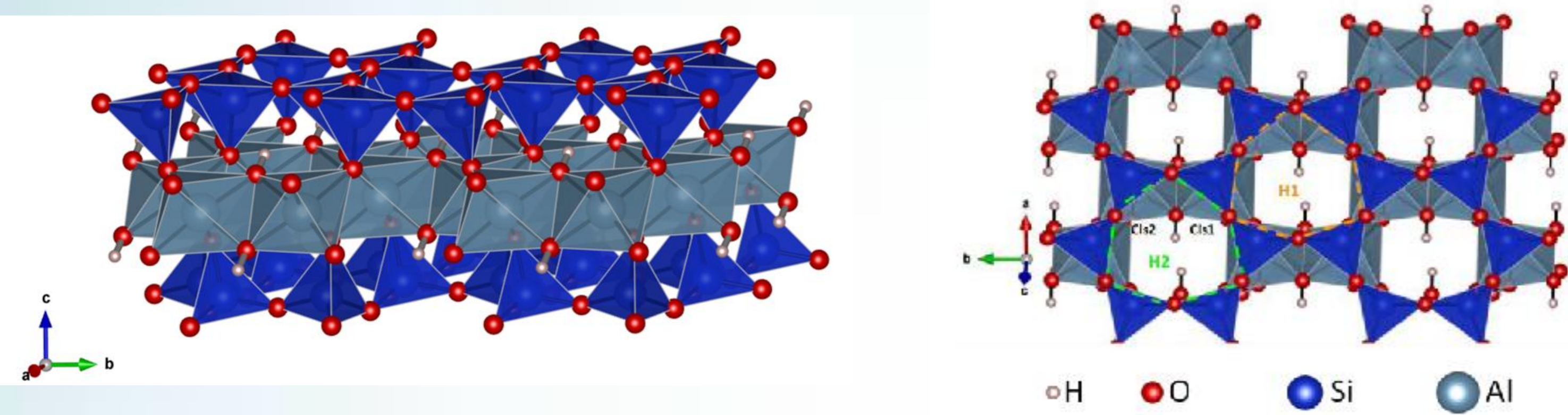


Figura 1. Vistas lateral y frontal de la estructura de pirofilita delaminada utilizada a) y b). Los octaedros Cis1 y Cis 2 indican los sitios donde se evaluaron las sustituciones isomórficas. H1 y H2 corresponden a los hexágonos formados por tetraedros de Si.

METODOLOGÍA

En este trabajo estudiamos, mediante cálculos basados en la teoría DFT implementada por el paquete VASP [3], el efecto de las tres sustituciones más comunes en pirofilita delaminada (P-D). Para las sustituciones de Fe se consideró la aproximación DFT+U ($U_{\text{eff}} = 4$ eV). En todos los casos estudiados se utilizaron los siguientes parámetros:

- $a = 5.20$ Å, $b = 9.20$ Å, $c = 20.26$ Å and $\beta = 98.99^\circ$
- Energía de corte 650 eV, grilla de puntos k 11x11x1
- Cálculos spin-polarizados

RESULTADOS

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos. Se puede observar que:

- El **grosor de capa** (d_l) se incrementa con el radio iónico de los cationes que sustituyen el Al.
- Las tres sustituciones estudiadas provocan una reducción en el **ancho de banda prohibida** (E_g), respecto al valor de E_g de la pirofilita.
- La reducción de E_g para Fe^{2+} y Fe^{3+} se debe a la aparición de nuevos estados electrónicos dentro de la zona prohibida (ver Figura 2).
- Tanto la pirofilita delaminada y ésta con sustitución isomórfica de Mg^{2+} no poseen comportamiento magnético; sin embargo, para Fe^{2+} y Fe^{3+} la arcilla delaminada pasa a tener un comportamiento paramagnético.
- La sustitución de Fe^{2+} es la que presenta un corrimiento significativo del nivel de Fermi, respecto a los otros sistemas estudiados

Tabla 1. Grosor de capa (d_l), banda prohibida (E_g) y momento magnético (μ) para pirofilita delaminada y ésta con diferentes sustituciones isomórficas en la capa octaédrica

Sistema	d_l (Å)	E_g (eV)	μ (μ_B)
Pirofilita	6.12	5.58	0.0
Al^{2+}/Mg^{2+}	6.23	4.66	0.0
Al^{2+}/Fe^{2+}	6.26	2.11	4.0
Al^{2+}/Fe^{3+}	6.21	2.91	1.0

CONCLUSIONES

- El grosor de capa se incrementa con el radio iónico en el siguiente orden: $d_l(Al^{3+}) < d_l(Fe^{3+}) < d_l(Mg^{2+}) < d_l(Fe^{2+})$, con los siguientes valores 6.12 Å $<$ 6.21 Å $<$ 6.23 Å $<$ 6.26 Å, respectivamente.
- Los hexágonos formados por los tetraédros de silicio se deforman debido a la sustitución.
- La pirofilita delaminada tiene un E_g grande, esto la hace útil para ser utilizada con fines refractarios.
- El band gap se reduce en el siguiente orden $E_g(P-D) > E_g(Mg^{2+}) > E_g(Fe^{3+}) > E_g(Fe^{2+})$, con los siguientes valores 5.58 eV $>$ 4.66 eV $>$ 2.91 eV $>$ 2.11 eV, respectivamente.
- E_g , niveles electrónicos y corrimiento del nivel de Fermi son factores importantes en el control de dispositivos electrónicos.

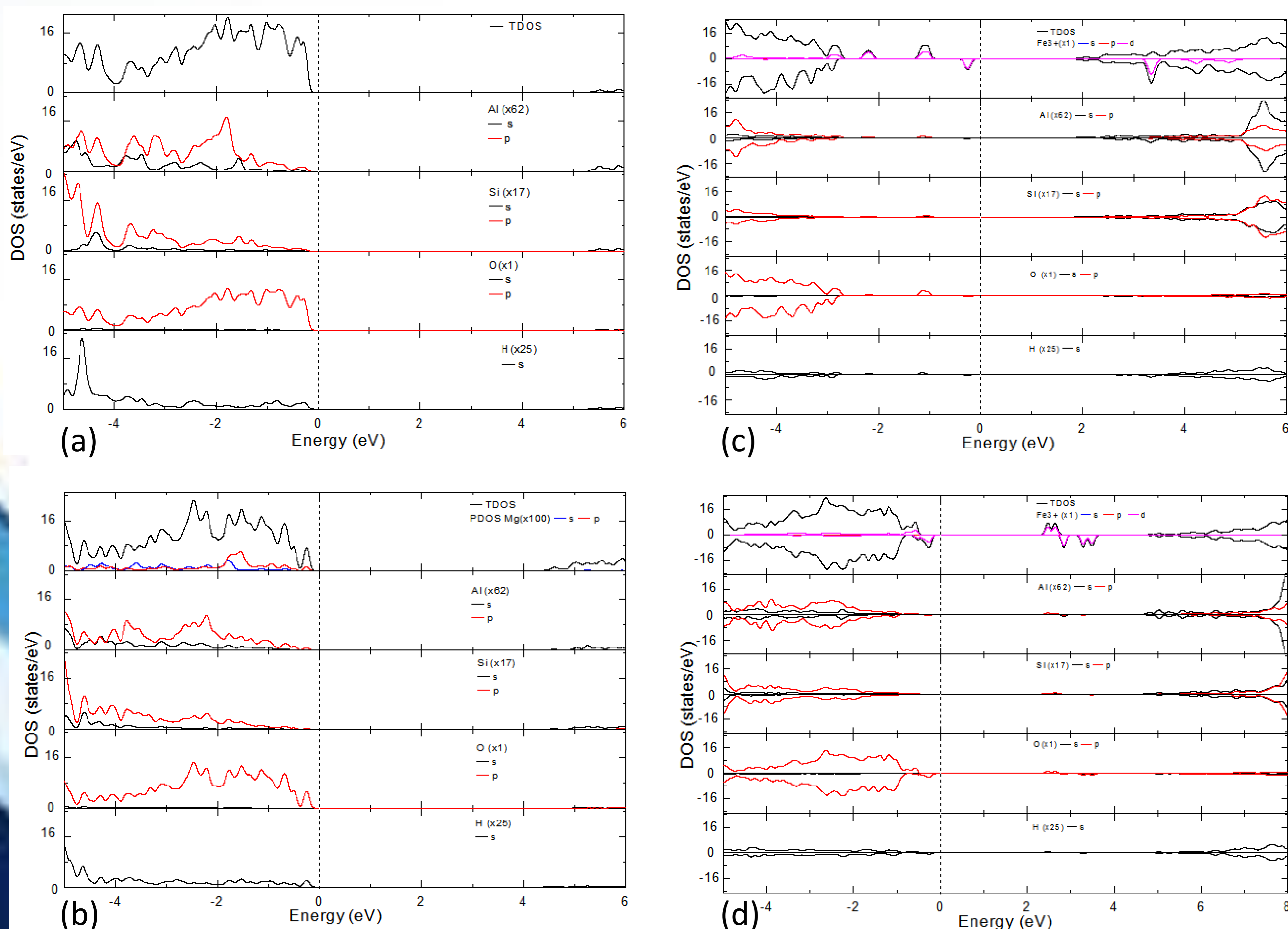


Figura 2. Densidad de estados Totales (TDOS) y proyectadas para: a) Pirofilita, y sustituciones en la capa octaédrica de b) Mg^{2+} c) Fe^{2+} y d) Fe^{3+} . La línea punteada corresponde al nivel de Fermi.

Referencias

- [1] Siguín, D., J. Mater. Sci., 1993, 10, 6163-6166
- [2] Zielke, R. C. Clay. Clay. Miner., 1988, 36, 403-408
- [3] <https://www.vasp.at/>