

**INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES
DE SEVILLA**

(Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla)

TESIS DOCTORAL

**Nanopartículas aciculares de Fe-Co protegidas
mediante recubrimientos inorgánicos**

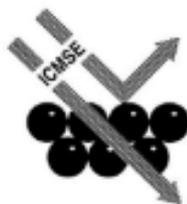
Ldo. Raúl Pozas Bravo

Sevilla, 2005

Directores:

Dr. Manuel Ocaña Jurado

Dr. Carlos J. Serna Pereda



INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE SEVILLA

(Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla)

TESIS DOCTORAL

**Nanopartículas aciculares de Fe-Co protegidas
mediante recubrimientos inorgánicos**



Ldo. Raúl Pozas Bravo

Sevilla, 2005

Nanopartículas aciculares de Fe-Co protegidas mediante recubrimientos inorgánicos

**Memoria presentada para optar al
grado de Doctor en Química**

Ldo. Raúl Pozas Bravo

Directores:

Dr. Manuel Ocaña Jurado
Investigador-Científico

Dr. Carlos J. Serna Pereda
Profesor de Investigación

Tutor: Dr. Alfonso Caballero Martínez

*Profesor Titular del Dpto. de Química Inorgánica de la Facultad de
Química de la Universidad de Sevilla*

A Sonia
A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Esta memoria de Tesis supone la culminación de una etapa de mi formación científica y personal que, de alguna forma, queda reflejada en este trabajo. Después de hacer balance, me gustaría hacer constar mi agradecimiento a todos aquellos que me han ayudado y apoyado, y de forma explícita:

A los Doctores Manuel Ocaña y Carlos J. Serna, mis directores de Tesis, quienes tanto han aportado en mi formación científica y humana y que desde que me conocieron han confiado en mí, y me han apoyado con todo su entusiasmo. Agradezco especialmente su inmediata disposición a ayudarme cada vez que lo he necesitado, respondiendo siempre con rapidez.

A la Dra. M. Puerto Morales (Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid) por las medidas e interpretación realizadas de las propiedades magnéticas, así como por su gran ayuda en la comprensión de aspectos teóricos del magnetismo.

A la Dra. T. Cristina Rojas, autora de la mayor parte de las fotografías de microscopía electrónica que contiene este trabajo.

Al Dr. Pierre Bonville (CEA-Saclay-Francia) por su gran trato humano y ayuda inestimable durante mi estancia de dos meses en su centro, así como por la realización e interpretación de las medidas de Mössbauer que aparecen en este trabajo.

A los Doctores Agustín R. González-Elípe y Juan P. Espinós por las medidas realizadas e interpretación de los datos obtenidos de XPS.

Al Dr. Alfonso Caballero, tanto por ayudarme con el tratamiento e interpretación de los datos obtenidos de TPR, como por acceder a ser mi tutor de tesis.

Al Dr. Ángel Justo, por las medidas de XRD, y por sus valiosos consejos y ánimos en los últimos meses de la escritura de la Memoria.

A José Carlos Rivero por su inestimable ayuda informática.

A José María Martínez por la realización e interpretación de las medidas de XRF.

A Inmaculada Rosa y Elena López, por su gran ayuda en la tarea experimental cuando comencé este trabajo.

Al Ministerio de Ciencia y Tecnología por la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador que me ha permitido llevar a cabo este trabajo.

Al Dr. Hernán Míguez por su confianza depositada en mí para poner en marcha y desarrollar el proyecto concedido por la Fundación Ramón Areces, que me ha permitido finalizar esta Memoria.

A todos mis amigos del ICMSE con quienes compartí buenos momentos y de los que recibí siempre ayuda y amistad, en especial a los doctores, doctorandos y técnicos Paco Gracia, Ana Cordón, Ana Martín, Adrián Durán, Diego Martínez, Mari Carmen Gutiérrez, Jorge Morales, Cristina Gallardo, Mari Carmen Jiménez, Juan Carlos Sánchez, Catina Mansilla, José Luis Hueso, Ángel Yanguas, Ana Borrás, Juan Carlos Millán, Javi Guerle, Óscar Roldán, José Manuel Córdoba, Víctor Rico, Olga Montes, Verónica Ramírez y Agustín Mihi, quienes me ayudaron también a superar los momentos difíciles.

Quiero, por último, agradecer a mis padres el gran esfuerzo que hicieron en su día, y a mis hermanos por el gran apoyo moral, sin los cuales yo no hubiera podido llegar hasta aquí. Y a Sonia, gracias por el cariño, comprensión, apoyo y ánimo que siempre me has dado, principalmente en los momentos en que uno lo ve todo negro.

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
2. PARTE EXPERIMENTAL	19
2.1. Preparación de muestras	21
2.1.1. Síntesis de nanopartículas de goetita sin dopar y dopadas con cationes Al y/o Co.....	21
2.1.2. Recubrimiento de nanopartículas de goetita con óxidos/hidróxidos de aluminio, itrio ó cobalto.....	23
2.1.3. Transformación de goetita a α -Fe.....	24
2.1.4. Oxidación de las nanopartículas metálicas.....	25
2.2. Técnicas Instrumentales	26
2.2.1. Difracción de rayos X (XRD).....	26
2.2.2. Espectroscopía infrarroja de absorción (IR).....	28
2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	31
2.2.4. Análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TG).....	33
2.2.5. Fluorescencia de rayos X (XRF).....	34
2.2.6. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	35
2.2.7. Movilidad electroforética.....	38
2.2.8. Reducción con programación de temperaturas (TPR).....	42
2.2.9. Espectroscopía Mössbauer (MS).....	44
2.2.10. Magnetometría de vibración (VSM).....	46
2.3. Referencias	50
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
3. PARTÍCULAS DE α-Fe SIN PROTECCIÓN	55
3.1. Síntesis de nanopartículas de goetita	57
3.1.1. Efectos de las variables experimentales sobre la composición y estructura cristalina de las partículas formadas.....	57

3.1.2. Efectos de las condiciones experimentales de síntesis sobre el tamaño y forma de las partículas de goetita.....	61
3.1.2.1. <i>Mecanismo de formación de las partículas de goetita</i>	64
3.1.3. Características estructurales de las partículas de goetita.....	71
3.2. Transformación de goetita a α-Fe	73
3.2.1. Deshidroxilación de goetita.....	73
3.2.2. Reducción de hematites.....	78
3.3. Propiedades magnéticas de las partículas de α-Fe	82
3.4. Conclusiones	83
3.5. Referencias	85
4. NANOPARTÍCULAS ACICULARES DE α-Fe PROTEGIDAS CON ÓXIDOS INORGÁNICOS	89
4.1. Protección mediante recubrimiento de nanopartículas de goetita con óxido de aluminio	91
4.1.1. Preparación y caracterización del recubrimiento.....	91
4.1.2. Obtención de partículas de α -Fe.....	95
4.1.2.1. <i>Deshidroxilación de goetita</i>	95
4.1.2.2. <i>Reducción de hematites</i>	97
4.1.3. Propiedades magnéticas de las partículas de α -Fe.....	103
4.2. Protección por dopado de nanopartículas de goetita con cationes Al	107
4.2.1. Dopado de goetita con cationes Al.....	107
4.2.1.1. <i>Localización de los cationes Al en las partículas de goetita</i>	108
4.2.2. Obtención de partículas de α -Fe.....	112
4.2.2.1. <i>Deshidroxilación de goetita</i>	112
4.2.2.2. <i>Reducción de hematites</i>	113
4.2.3. Propiedades magnéticas de las partículas de α -Fe.....	114
4.3. Protección mediante recubrimiento de nanopartículas de goetita con óxido de itrio	116
4.3.1. Preparación y caracterización del recubrimiento.....	116

4.3.2. Obtención de partículas de α -Fe.....	121
4.3.2.1. <i>Deshidroxilación de goetita</i>	121
4.3.2.2. <i>Reducción de hematites</i>	122
4.3.3. Propiedades magnéticas de las partículas de α -Fe.....	124
4.4. Conclusiones.....	129
4.5. Referencias.....	130
5. NANOPARTÍCULAS ACICULARES DE Fe-Co.....	133
5.1. Nanopartículas aciculares de Fe-Co preparadas por dopado de goetita con cationes Co.....	135
5.1.1. Dopado de goetita con cationes Co.....	135
5.1.2. Codopado de goetita con cationes Co y Al.....	137
5.1.2.1. <i>Localización y naturaleza de los cationes Co y Al.....</i>	138
5.1.3. Obtención de partículas de Fe-Co.....	141
5.1.4. Propiedades magnéticas de las partículas de Fe-Co.....	142
5.2. Nanopartículas aciculares de Fe-Co preparadas mediante recubrimiento con hidróxido de Co(II) de goetita.....	148
5.2.1. Recubrimiento con hidróxido de Co(II) de goetita.....	148
5.2.2. Transformación a Fe-Co.....	151
5.2.3. Obtención de partículas de de Fe-Co.....	152
5.3. Nanopartículas aciculares de Fe-Co preparadas mediante recubrimiento con hidróxido de Co(II) de goetita dopada con cationes Co y Al.....	157
5.4. Estabilidad frente a la oxidación de las nanopartículas aciculares de Fe-Co.....	162
5.5. Conclusiones.....	163
5.6. Referencias.....	165
6. Conclusiones Finales.....	167
Apéndice I.- Estructuras Cristalinas.....	171
Apéndice II.- Propiedades magnéticas de materiales ferromagnéticos.....	185

ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

A	Anchura media de partícula
$Al^{nom}(\%)_{at}$	Relación atómica Al/Fe+Al+Co nominal (expresada en %)
$Al^{XRF}(\%)_{at}$	Relación atómica Al/Fe+Co+Al determinada por XRF (expresada en %)
$Al^{XPS}(\%)_{at}$	Relación atómica Al/Fe+Co+Al determinada por XPS (expresada en %)
ΔH	Anchura a media altura de la primera derivada de la curva DCD
$Co^{nom}(\%)_{at}$	Relación atómica Co/Fe+Co nominal (expresada en %)
$Co^{XRF}(\%)_{at}$	Relación atómica Co/Fe+Co determinada por XRF (expresada en %)
$Co^{XPS}(\%)_{at}$	Relación atómica Co/Fe+Co determinada por XPS (expresada en %)
$Co^{aleado}(\%)_{at}$	Relación atómica Co/Fe+Co en la aleación Fe-Co determinada por MS (en %)
DCD	Curva de desmagnetización remanente DC
D_{RX}	Tamaño de cristal de α -Fe determinado por la ecuación de Scherrer a partir de la reflexión (110) de su difractograma de rayos X.
DTA	Análisis térmico diferencial
ED	Difracción de electrones
EDX	Microscopía de energías dispersivas de rayos X
$Fe^{oxid}(\%)_{at}$	Relación atómica Fe oxidado / Fe oxidado + Fe metálico, determinada por espectroscopía Mössbauer (en %)
G	Goetita
H	Hematites
H_c	Coercitividad
H_{hf}	Campo hiperfino
H_r	Coercitividad remanente
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
IEP	Punto isoeléctrico
IR	Espectroscopía infrarroja de absorción
L	Longitud media de partícula
L/A	Relación axial media de partícula

MP	Pigmentos metálicos
M_r	Magnetización remanente
M_s	Magnetización de saturación
MS	Espectroscopía Mössbauer
PZC	Punto de carga cero
R	Relación molar $\text{CO}_3^{2-}/\text{Fe(II)}$
S	Viscosidad magnética
S_q	Cuadratura de la curva de histéresis ($= M_r/M_s$)
SFD	<i>Switching Field Distribution</i>
T_c	Temperatura de Curie
TCD	Detector de conductividad térmica
T_d	Temperatura de deshidroxilación
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TG	Análisis termogravimétrico
TPR	Reducción con programación de temperaturas
T_R	Temperatura de reducción
t_R	Tiempo de reducción
V_a	Volumen de activación
V_f	Volumen físico de partícula
VSM	Magnetometría de vibración
χ_{irr}	Susceptibilidad irreversible
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X
XRD	Difracción de rayos X
XRF	Fluorescencia de rayos X
$Y^{nom} (\%)_{at}$	Relación atómica Y/Fe+Al+Co nominal (expresada en %)
$Y^{XRF} (\%)_{at}$	Relación atómica Y/Fe+Co+Al determinada por XRF (expresada en %)
$Y^{XPS} (\%)_{at}$	Relación atómica Y/Fe+Co+Al determinada por XPS (expresada en %)

Capítulo I

Introducción y Objetivos

Los sistemas de grabación magnética representan, en la actualidad, una de las áreas tecnológicas de mayor desarrollo en el mundo, debido al incremento en la demanda de sistemas para el almacenamiento de información en un amplio conjunto de áreas de producción.¹

Un sistema de grabación magnética está formado fundamentalmente por tres elementos: el medio magnético en donde se almacena la información, la cabeza grabadora de dicha información y, finalmente, la cabeza lectora. El medio para el almacenamiento de información está constituido por un material magnético (en forma de partículas o de películas delgadas) subdividido en pequeñas regiones o dominios en donde los momentos magnéticos poseen la misma dirección. Cada uno de estos elementos constituye una unidad de información o bit magnético. En general, existen dos direcciones preferentes de magnetización, de modo que, en esencia, el almacenamiento de información consiste en disponer la imanación en una secuencia de dominios según un código particular (Fig. 1.1). Estos medios pueden presentarse en forma flexible (cintas) ó rígida (discos), y están constituidos en ambos casos por partículas magnéticas depositadas longitudinal ó perpendicularmente sobre un soporte no magnético, o bien por láminas delgadas.²

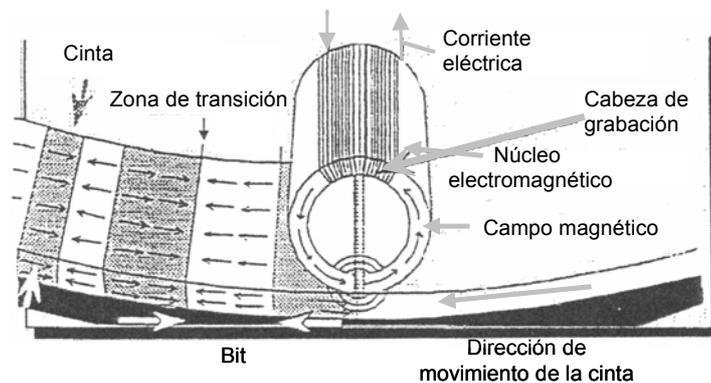


Fig. 1.1.- Diagrama esquemático de un dispositivo de grabación magnética.

La cabeza grabadora se basa en el efecto inductivo para escribir una secuencia de dominios particular (información). Según se observa en la Fig. 1.1, esta cabeza genera un campo magnético en el entrehierro de un circuito magnético y en sus proximidades, de modo que, según la dirección del campo generado en ese entrehierro, cada uno de los

dominios del medio magnético se imanará en un sentido o en el contrario. Esa dirección viene determinada por el sentido de la corriente que pasa por el bobinado del circuito. Por su parte, la cabeza lectora funciona de modo análogo pero a la inversa, es decir, los dominios del medio generan un campo magnético en el circuito que, inductivamente, dan lugar a pequeños voltajes en la bobina, cuyo sentido está determinado por la orientación de la imanación en cada dominio.¹⁻⁵

El almacenamiento de información supone un comportamiento irreversible en el material magnético que viene representado por la curva de histéresis (Apéndice II).⁴ Así, para su empleo en medios de grabación, un material magnético debe presentar valores suficientemente altos de magnetización de saturación (M_s) y de la cuadratura de la curva de histéresis ($S_q = M_r/M_s$ donde M_r = magnetización remanente) (Apéndice II) para mantener una fracción substancial de su magnetización cuando el campo magnético externo es eliminado, con el fin de disponer de un flujo magnético adecuado para el cabezal de lectura.⁵⁻⁷ Además, debe poseer un valor de coercitividad (H_c) (Apéndice II) suficientemente elevado para evitar la degradación de la señal almacenada, lo cual puede ser causado bien por campos externos o bien por desmagnetizaciones internas debidas a los campos desimanadores, siendo estos últimos especialmente importantes en materiales de alta magnetización^{6,7} y en medios de alta densidad de grabación.⁴⁻⁷ Sin embargo, estos valores de H_c no deben ser excesivamente elevados como para impedir sucesivas escrituras ó borrados por los cabezales del sistema de grabación.^{5,6}

Asimismo, es deseable que el *switching field distribution* (SFD) (Apéndice II) presente un valor muy pequeño para evitar, tanto la desmagnetización accidental de aquellas partículas que presentan menor coercitividad, como los problemas de sobreescritura que podrían causar las partículas de mayor coercitividad, y además, para reducir el tamaño de la zona de transición entre los diferentes bits del medio de grabación imanados en sentidos opuestos, lo cual es especialmente importante para incrementar la densidad de información almacenada.^{5,6,8}

Finalmente, es indispensable que la temperatura de Curie (T_c) (Apéndice II) de estos materiales magnéticos (temperatura por encima de la cual la magnetización espontánea desaparece) sea suficientemente más alta que la temperatura a la cual el

correspondiente medio magnético se va a someter durante su uso, transporte o almacenamiento.^{5,6}

El primer material magnético empleado en medios flexibles de grabación comenzó a usarse en los años 40, y consistió en partículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).³⁻⁶ Este material presenta valores de H_c en el rango 300-350 Oe y un valor de M_s de 74 emu/g (Tabla 1.1). Los mayores avances producidos desde entonces en este campo han estado relacionados con el aumento de los valores de H_c y M_s (Tabla 1.1). Así, en los años 60, se introdujeron la maghemita dopada con cationes Co ($\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y el óxido de cromo (IV) (CrO_2) que pueden alcanzar valores de H_c hasta 900 Oe, y en los años 80, los pigmentos metálicos (MP) formados por partículas de hierro ($\alpha\text{-Fe}$) pasivadas frente a la oxidación,³⁻⁶ con valores de H_c hasta 1500 Oe y de M_s hasta 120 emu/g⁸⁻¹² (Tabla 1.1). Debe mencionarse que el uso de los pigmentos MP supuso una ventaja adicional en comparación con los pigmentos oxídicos empleados previamente, consistente en una disminución considerable del coste por Mbit de información almacenada.^{1,12} Hay que resaltar finalmente que todos estos materiales deben prepararse con forma de partículas aciculares con alta relación axial (Tabla 1.1), puesto que para éstas se obtienen los mayores valores de H_c debido a su elevada anisotropía magnética en la dirección de su eje morfológico más largo.^{3-6,8-14}

Tabla 1.1- Evolución en los pigmentos magnéticos usados en medios flexibles de grabación.^{10, 12}

Pigmento	Longitud (nm)	Relación axial	H_c (Oe)	M_s (emu/g)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1940s)	1000 → 400	6 → 10	300 - 350	74
Co- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1960s)	600 → 300	7 → 10	600 - 900	76
CrO_2 (1960s)	800 → 300	8 → 10	600 - 900	80
MP ($\alpha\text{-Fe}$) (1980s)	1000 → 500	10 → 15	1200 - 1500	100-120
MP+, MP++ (1997)	< 500	< 7	> 1500	> 120

A partir de la introducción de los MP, la mayor parte de las investigaciones en este campo han ido dirigidas hacia la disminución del tamaño de las partículas de α -Fe, para favorecer que éstas presenten un comportamiento magnético monodominio y una rotación coherente de la imanación en el interior de las mismas (Apéndice II), mejorando así su coercitividad.^{1,6,8-10} Esta disminución del tamaño de partícula resulta también en bits de grabación más pequeños, lo cual, junto con la mejora en los valores de coercitividad, permite incrementar considerablemente la densidad de grabación (Fig. 1.2).^{1,12,15} No obstante, hay que tener en cuenta que si la longitud de las partículas de α -Fe disminuye por debajo de 100 nm, la presencia de efectos térmicos originaría una disminución de la coercitividad a temperatura ambiente, que llegaría a anularse a partir de un cierto tamaño que es función de la relación axial de las partículas.¹⁶ Ello es debido a que las partículas exhiben un comportamiento superparamagnético (Apéndice II) que conlleva la pérdida espontánea de su imanación a temperatura ambiente,^{1,5,16} por lo que dicho tamaño crítico se denomina *límite superparamagnético*, que para partículas esféricas de α -Fe tiene un valor de 25 nm.¹⁶ Por tanto, el tamaño de partícula debe ser optimizado para obtener los mayores valores de H_c .

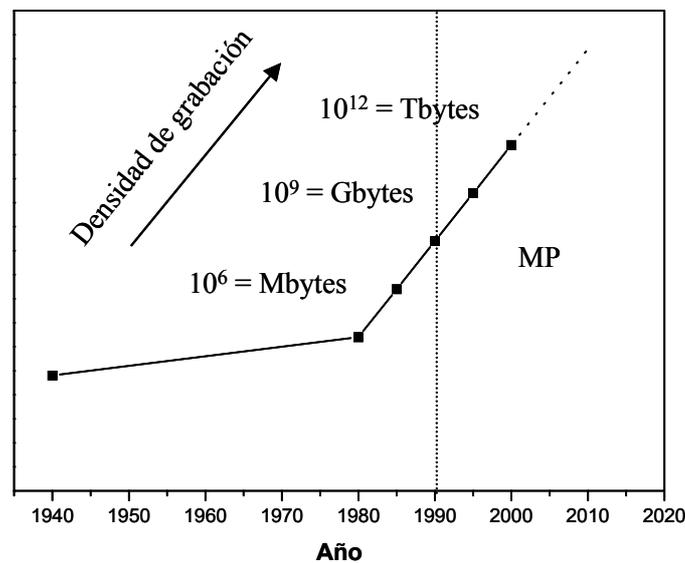


Fig. 1.2.- Evolución de la densidad de grabación alcanzada en medios flexibles de grabación magnética.

Hay que resaltar que la disminución del tamaño de las partículas de α -Fe también conlleva un aumento de su tendencia a la corrosión como consecuencia del aumento de la relación superficie/volumen de las mismas,¹⁰ lo cual da lugar a una disminución de sus valores de M_s al aumentar el volumen oxidado.

Para minimizar estos problemas, a partir del año 1997 se vienen empleando pigmentos metálicos (MP+ y MP++) basados en aleaciones de Fe-Co (Tabla 1.1), ya que tanto los valores de M_s y H_c como la resistencia frente a la oxidación de las partículas de α -Fe, aumentan al aumentar su contenido en Co.^{10,17} Estos pigmentos metálicos, cuyo uso se ha expandido ampliamente en numerosas áreas de aplicación, forman parte de los medios flexibles de grabación más modernos empleados comercialmente.⁸⁻¹²

De lo expuesto anteriormente, puede deducirse que para mejorar las propiedades magnéticas de las partículas metálicas con aplicaciones en medios flexibles de grabación, se requiere controlar de forma precisa su composición, microestructura, tamaño y morfología.

Existen diversos métodos para la obtención de partículas metálicas de α -Fe, entre los que cabe destacar la reducción en presencia de H_2 de partículas aciculares de óxidos u oxihidróxidos de hierro, la reducción de cationes Fe(II) en disolución acuosa usando borohidruros (KBH_4 ó $NaBH_4$), y la descomposición de compuestos organometálicos.^{3,18,19} De estos métodos, el único que permite obtener partículas metálicas aciculares es el basado en la reducción de precursores oxídicos con morfología acicular.

Los posibles precursores oxídicos de α -Fe son la goetita (α -FeOOH), akaganeíta (β -FeOOH), lepidocrocita (γ -FeOOH), hematites (α -Fe₂O₃) y magnetita (Fe₃O₄). En el caso de la magnetita, no ha sido posible obtener partículas aciculares de esta fase hasta muy recientemente,^{20,21} si bien éstas presentaban un tamaño demasiado elevado ($\sim 1 \mu m$) para su empleo como precursor de nanopartículas de α -Fe. Por otro lado, el procedimiento empleado para la síntesis de partículas aciculares de hematites (mediante hidrólisis forzada ó precipitación homogénea en presencia de urea de sales de Fe(III)), requiere en general el empleo de disoluciones de Fe(III) muy diluidas ($\leq 0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) y de elevados tiempos de reacción (2-7 días), condiciones que resultan en rendimientos bajos y/o tamaños de

partícula elevados (> 200 nm).²²⁻²⁸ En cuanto a los oxihidróxidos de hierro, cabe esperar que a partir de akaganeita (β -FeOOH) se obtengan partículas de α -Fe muy porosas, debido a la presencia de túneles en dicho precursor, los cuales contienen además aniones cloruro diamagnéticos,^{29,30} aspectos que deben perjudicar a las propiedades magnéticas.³¹⁻³³ La lepidocrocita (γ -FeOOH) es difícil de obtener como fase pura, ya que sólo se forma en unas condiciones de síntesis muy estrictas, que dan lugar a partículas heterogéneas y de elevado tamaño.³ Por estas razones, el uso de akaganeita y lepidocrocita como precursores de α -Fe no es aconsejable, siendo la goetita (α -FeOOH), cuyas partículas crecen con facilidad a lo largo de la dirección cristalográfica [001],^{34,35} el mejor precursor para esta aplicación. De hecho, la síntesis de partículas aciculares de α -Fe comerciales se lleva a cabo a partir de goetita,^{13,14} aunque desafortunadamente, existe escasa bibliografía sobre los detalles de la preparación de tales partículas, estando la mayor parte en forma de patentes.³⁶⁻⁴¹ No obstante, en la bibliografía científica se ha reportado la preparación de partículas de α -Fe ó Fe-Co a partir de precursores de goetita con longitud ≥ 200 nm.⁴²⁻⁵³

Sin embargo, hay que resaltar que la reducción directa de goetita a hierro metálico supone, por un lado, un cambio estructural drástico con un aumento considerable de la densidad de las partículas desde ~ 4 hasta ~ 8 g·cm⁻³. Además, la eliminación de grupos OH de su estructura durante esta transformación, favorece alteraciones en la morfología acicular, así como la formación de porosidad^{30,54} con detrimento de las propiedades magnéticas del material finalmente obtenido.^{31,32} Por ello, y con objeto de reducir la porosidad interna y minimizar las alteraciones de la morfología, se ha sugerido llevar a cabo esta transformación en dos etapas: en primer lugar, la goetita se deshidroxila a hematites, siendo reducida posteriormente esta fase a hierro metálico.^{13,18,42}

Hay también que mencionar que las partículas metálicas así obtenidas son pirofóricas, por lo que deben someterse a un proceso de oxidación controlada de su superficie (pasivación) tras su reducción, con objeto de hacerlas químicamente estables.¹¹ Además, el empleo de altas temperaturas durante los procesos de deshidroxilación y reducción favorece la aparición de procesos de sinterización entre las partículas de α -Fe y, en consecuencia, la pérdida de la morfología acicular de las mismas que deteriorarían sus propiedades magnéticas, siendo además estos procesos más importantes al disminuir el

tamaño de partícula.⁵⁵ Como posible solución a este problema, se ha propuesto la protección de los precursores con agentes antisinterizantes, entre los cuales se han sugerido los óxidos de Al, Y, Si, B, Sn,^{9-11,14,55,56} así como los óxidos de tierras raras (Sm, Pr, Nd, La),^{14,55,57} los cuales parecen también contribuir favorablemente al proceso de pasivación mencionado previamente.¹⁰ Dado que, en su mayor parte, estos óxidos tienen un carácter diamagnético, los valores de M_s de las partículas metálicas finalmente obtenidas disminuyen, lo cual es compensado por la incorporación de Co en las partículas de α -Fe.¹⁰

En el futuro se considera que la demanda de medios magnéticos con mayores densidades de grabación continuará incrementándose, de modo que la demanda de pigmentos metálicos con tamaño de partícula más pequeño y mejores propiedades magnéticas también seguirá siendo un reto científico y tecnológico.^{1,10} Es por ello que una de las líneas principales de investigación en este campo es la búsqueda de nuevas rutas de síntesis de partículas metálicas basadas en aleaciones Fe-Co químicamente estables, con objeto de:

- Disminuir el tamaño de partícula y conseguir una distribución de tamaños más estrecha.^{8,10,11}
- Mejorar la acicularidad y la protección frente a la sinterización de los precursores.^{10,11}
- Reducir el espesor de la capa protectora de óxidos.¹⁰

En esta línea, el objetivo fundamental de este trabajo consiste en la obtención de nanopartículas aciculares de Fe-Co de menor tamaño que las que pueden encontrarse en la literatura científica (longitud ≥ 170 nm) y estrecha distribución de tamaños, con un alto grado de control microestructural y morfológico, elevadas propiedades magnéticas y estables frente a la oxidación. Este objetivo general puede desglosarse en los siguientes objetivos parciales:

a) Síntesis de nanopartículas aciculares de goetita (α -FeOOH)

Se han descrito varios procedimientos para la preparación de partículas de goetita, basados principalmente en precipitación o precipitación/oxidación de disoluciones acuosas de Fe(III) o Fe(II), respectivamente.^{58,59} De estas partículas, las más usadas como

precursores de α -Fe son las obtenidas por oxidación de la suspensión resultante de la precipitación de disoluciones de Fe(II)¹⁴ por la adición de NaOH.⁴³⁻⁴⁵ Sin embargo, se ha indicado por otros autores que mediante el uso de Na₂CO₃ pueden obtenerse partículas de goetita de mayor uniformidad y cristalinidad, y se facilita asimismo la incorporación de Co a las mismas.^{11,13,14} De hecho, gran parte de las partículas de γ -Fe₂O₃ comerciales se obtienen a partir de goetita sintetizada mediante este procedimiento.⁶⁰ A pesar de las ventajas que ofrece el uso de Na₂CO₃, aún no se ha reportado la preparación de partículas de goetita con tamaño inferior a 200 nm mediante este procedimiento.

Por tanto, como primer objetivo de este trabajo, se pretende preparar nanopartículas aciculares de goetita con tamaño y forma de partícula homogéneos y de longitud \sim 100 nm, por oxidación mediante burbujeo con aire de disoluciones de Fe(II) previamente precipitadas por adición de Na₂CO₃, utilizando FeSO₄ como precursor debido a que este anión favorece la formación de goetita.^{43,58,61} Para ello, se analizarán sistemáticamente los efectos de las condiciones experimentales (concentración de reactivos, pH, temperatura y flujo de aire) sobre la composición, estructura cristalina y características morfológicas (tamaño y forma) de las partículas obtenidas.

b) Optimización de los procesos de deshidroxilación y reducción de la goetita

La transformación de las partículas de goetita en α -Fe se llevará a cabo en dos etapas con el fin de reducir la porosidad interna y los defectos estructurales y minimizar a su vez las alteraciones de la morfología de las mismas.^{13,18,42} Así, en primer lugar, los precursores de goetita serán deshidroxilados, mediante calentamiento, para producir hematites (α -Fe₂O₃), la cual será posteriormente reducida térmicamente en atmósfera de H₂, a α -Fe. La transformación de goetita a hematites es una transformación topotáctica durante la cual tiene lugar la deshidroxilación de los cristales de goetita, con un reordenamiento de átomos que, en principio, no debe alterar la morfología de las partículas (Apéndice I). Sin embargo, como consecuencia de dicho tratamiento térmico pueden producirse otros fenómenos que originan la degradación de las propiedades magnéticas de las partículas metálicas finales, tales como la presencia de porosidad y defectos estructurales, asociados ambos a la eliminación de los grupos OH, y la esferización de las

partículas por los procesos de sinterización, que dependen de la temperatura de deshidroxilación.^{31,32,62,63} Por tanto, para optimizar las propiedades magnéticas de las partículas finales, la temperatura de deshidroxilación debe ser lo más alta posible para reducir la porosidad y los defectos estructurales en el interior de las partículas, pero siempre evitando la aparición de procesos de sinterización entre las mismas.^{44,46-48} Asimismo, se ha mostrado que la modificación de las variables experimentales que intervienen en el proceso de reducción (temperatura, flujo de H₂ y tiempo de reducción) también influyen en las características morfológicas y en las propiedades magnéticas de las partículas metálicas obtenidas.^{28,44}

Por ello, otro de los objetivos de este trabajo consiste en el estudio de las variables experimentales que intervienen en los procesos de deshidroxilación (temperatura) y reducción (temperatura, flujo de H₂ y tiempo), con el fin de conseguir las características microestructurales y morfológicas más apropiadas para obtener las mejores propiedades magnéticas de las partículas metálicas finales.

c) Optimización de la protección frente a la sinterización de las nanopartículas de goetita

Como se ha mencionado anteriormente, para proteger las partículas de goetita frente a los procesos de sinterización que pueden tener lugar durante los tratamientos térmicos necesarios para la obtención de α -Fe, se precisa la adición de agentes antisinterizantes consistentes en óxidos de elevada estabilidad térmica, entre los que se han sugerido los óxidos de Al, Y, Sn, Si, P, Nd, Sm, La, Pr o B.^{9,11,14,55-57} De estos agentes, se ha mostrado ampliamente que el recubrimiento de las partículas de goetita con óxido de aluminio ó itrio en cantidades inferiores a un 10% (relación atómica M/Fe+M, en donde M = Al ó Y), preserva la morfología acicular en las partículas de α -Fe finales,^{27,44,45,47,49,50,64} siendo ambos agentes antisinterizantes, además, los más utilizados en las partículas comerciales más avanzadas.^{10,11,55}

Basándonos en las consideraciones anteriores, otro de los objetivos principales que perseguimos en este trabajo es optimizar la protección de nuestras partículas de goetita, para lo cual se analizará la eficiencia del óxido de aluminio e itrio, estudiando sus efectos sobre las propiedades magnéticas de las partículas metálicas. Aunque inicialmente

la incorporación de dichos agentes se llevará a cabo por recubrimiento de las partículas de goetita, también se analizará la incorporación de los cationes Al(III) por dopado de las mismas durante su síntesis, puesto que se ha sugerido que dicho procedimiento también puede ser eficaz,¹⁰ lo cual nos permitirá a su vez evaluar la efectividad de ambos procedimientos de protección.

d) Optimización del procedimiento de incorporación de Co en las nanopartículas de goetita

A partir de la curva de Slater-Pauling (Apéndice II) se conoce que las partículas metálicas basadas en aleaciones Fe-Co presentan mayores valores de M_s que las de α -Fe, alcanzando un valor máximo para una relación atómica Co/Fe+Co \sim 20-30%.^{46,51,65} Además, estas aleaciones presentan una mayor resistencia frente a la corrosión, probablemente debido a la presencia en la capa de pasivación de una ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) que ayuda a minimizar el progreso de la oxidación, lo que es especialmente importante para las partículas más pequeñas requeridas para medios magnéticos de alta densidad.^{10,55} Asimismo, también se ha mostrado que la presencia de Co en partículas de α -Fe incrementa sus valores de H_c ,^{46,49,51-53} si bien el papel que este elemento desempeña en dicho aumento aún no se ha clarificado, debido a los escasos estudios que existen sobre la localización y naturaleza del cobalto en las partículas de Fe-Co.⁴⁹

Por ello, otro de nuestros objetivos será analizar los efectos que tienen la naturaleza y distribución de las especies de Co en las nanopartículas aciculares de α -Fe, sobre sus propiedades magnéticas. Para la síntesis de tales partículas, el Co se incorporará a las mismas por dopado de la goetita con cationes Co o mediante recubrimiento de la misma con hidróxidos/óxidos de cobalto con objeto de analizar la efectividad de ambos procedimientos. Obviamente, para este estudio, los precursores de Fe-Co serán también protegidos frente a la sinterización mediante el procedimiento previamente optimizado.

e) Evaluación de las propiedades magnéticas de las nanopartículas metálicas

Una vez obtenidas las partículas metálicas, se evaluarán sus propiedades magnéticas a partir de los ciclos de histéresis (M_s , H_c y S_q), con objeto de correlacionar dichas propiedades con las características microestructurales, morfología y naturaleza

química de las partículas metálicas finales, así como con las de sus correspondientes precursores. También se evaluará el volumen de activación (V_a) de estas partículas (Apéndice II)^{8-11,66-69} a partir de las medidas de viscosidad magnética y de las curvas de remanencia de las mismas, con el fin de obtener información sobre el mecanismo de inversión de la magnetización que tiene lugar en las distintas muestras preparadas, el cual puede influir notablemente sobre los valores de H_c de las mismas.^{8,9,11,31,67,68} Finalmente, también será evaluado el SFD a partir de las curvas de remanencia, para la muestra con mejores propiedades magnéticas obtenidas.^{4,8,70}

f) Evaluación de la estabilidad frente a la corrosión de las nanopartículas metálicas

Por último, puesto que uno de los principales problemas que tienen las nanopartículas metálicas es su elevada tendencia a la corrosión, otro objetivo de este trabajo será evaluar la estabilidad frente a la corrosión de las muestras metálicas obtenidas. Para ello, se analizará las variaciones de M_s producidas en dichas muestras, el cual es muy sensible a la fracción de partícula oxidada,^{46,55,71} tras ser sometidas a unas condiciones de oxidación drásticas.

REFERENCIAS

1. K. O'Grady and H. Laidler, *J. Magn. Magn. Mater.*, **200** (1999) 616.
2. Materiales Magnéticos. Documentos COTEC sobre oportunidades tecnológicas, N° 19. Fundación COTEC para la Innovación Tecnológica, Marzo (2003).
3. G. Bate, *Recording Materials*, Chap. 7 in: "Ferromagnetic Materials", Vol. 2 (Ed: E.P. Wohlfarth) North-Holland Publishing Company (1980).
4. R.W. Chantrell and K. O'Grady, *Phys. D: Appl. Phys.*, **25** (1992) 1.
5. M.P. Sharrock, *IEEE Trans. Magn.*, **25** (1989) 4374.
6. G. Bate, *Proceedings of the IEEE*, **74** (1986) 1513.
7. H.N. Bertram, *Proceedings of the IEEE*, **74** (1986) 1494.
8. M.P. Morales, C.J. Serna, K. O'Grady, L.S. Prichard, J.A. Hutchings, G.H. Milford and D.P.E. Dickson, *J. Magn. Magn. Mater.*, **193** (1999) 314.
9. M.P. Sharrock, *IEEE Trans. Magn.*, **36** (2000) 2420.
10. S. Hisano and K. Saito, *J. Magn. Magn. Mater.*, **190** (1998) 371.
11. M.P. Morales, S.A. Walton, L.S. Prichard, C.J. Serna, D.P.E. Dixon and K. O'Grady, *J. Magn. Magn. Mater.*, **190** (1998) 357.
12. K. O'Grady, R.L. White and P.J. Grundy, *J. Magn. Magn. Mater.*, **177-181** (1998) 886.
13. R.J. Veitch, A. Ilmer, W. Lenz and V. Richter, *J. Magn. Magn. Mater.*, **193** (1999) 279.
14. N. Sugita, M. Maekawa, Y. Ohta, K. Okinawa and N. Magai, *IEEE Trans. Magn.*, **31** (1995) 2854.
15. H.J. Richter and R.J. Veitch, *IEEE Trans. Magn.*, **31** (1995) 2883.
16. C.P. Bean and J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, **30** (1959) 120.
17. H. Tetsukawa, M. Inoue and H. Kondo, *J. Magn. Magn. Mater.*, **269** (2004) 423.
18. M.P. Sharrock and R.E. Bodnar, *J. Appl. Phys.*, **57** (1985) 3919.
19. C.Y. Wang, Z.Y. Chen, B. Cheng, Y. R. Zhu and H.J. Liu, *Mat. Sci. Eng.*, **B60** (1999) 223.
20. J. Wang, Q. Chen, C. Zeng and B. Hou, *Adv. Mater.*, **16** (2004) 137.
21. L. Feng, L. Jiang, Z. Mai and D. Zhu, *J. Colloid Interface Sci.*, **278** (2004) 372.
22. M. Ozaki, S. Kratochvil and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **102** (1984) 146.
23. M.P. Morales, T. González-Carreño and C.J. Serna, *J. Mater. Res.*, **7** (1992) 2538.

24. T. Sugimoto and A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.*, **184** (1996) 626.
25. M. Ocaña, M.P. Morales and C.J. Serna, *J. Colloid Interface Sci.*, **212** (1999) 317.
26. L.C. Varanda, M. Jafelicci Jr and G.F. Goya, *J. Magn. Magn. Mater.*, **226** (2001) 1933.
27. L.C. Varanda, M. Jafelicci Jr, P. Tartaj, T. González-Carreño, M.P. Morales, T. Muñoz, C.J. Serna and K. O'Grady, *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 2079.
28. R. Mendoza-Reséndez, M.P. Morales and C.J. Serna, *Mater. Sci. Eng. C.*, **23** (2003) 1139.
29. J.M. González-Calbet, M.A. Alario-Franco and M. Gayoso-Andrade, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43** (1981) 257.
30. H. Naomo, R. Fugiwara, H. Sugioka, K. Sumiya and H. Yamazawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **87** (1989) 317.
31. G. Bottoni, *J. Magn. Magn. Mater.*, **120** (1993) 141.
32. M. Stachen, M.P. Morales, M. Ocaña and C.J. Serna, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** (1999) 4465.
33. M. Chen, B. Tang and D.E. Nikles, *IEEE Trans. Magn.*, **34** (1998) 1141.
34. R.M. Cornell and U. Schwertmann, *Crystal Morphology and Size*, Chap. 4 in: "The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses", VCH, Weinheim, Germany (1996).
35. R.M. Cornell, S. Mann and J. Skarnulis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **79** (1983) 2679.
36. T. Atsushi, K. Hiroyuki, I. Masaru, Y. Yoshitaka, H. Tosiharu, O. Yosiro, S. Hiroshi, K. Hirofumi and M. Kohji, *Toda Kogyo Corp.*, Japan Patent JP 87011/84 (1984).
37. Y. Katsumi, H. Kurokawa, H. Tosiharu, I. Kazuhiza, S. Hideaki, M. Tomohisa and K. Junichi, *Toda Kogyo Corp.*, Japan Patent JP 157831/91 (1991).
38. H. Mishima, T. Harada, M. Tanihara, Y. Ota, K. Okinawa, K. Mori, H. Kawasaki and N. Nagai, *Toda Kogyo Corp.*, Japan Patent JP 175542900702/90 (1990).
39. S. Hisano, K. Saito, S. Aizawa, K. Sano, K. Matsumoto and K. Murata, *Dowa Mining Co., Ltd.*, Tokio, Japan, United States Patent 5591535 (1997).
40. M. Hiroo, H. Toshiharu, T. Mamoru, O. Yasutaka, O. Kenji, M. Koji, K. Hiroshi and N. Norimichi, *Toda Kogyo Corp.*, Japanese Patent Office 04063210 A (1992).
41. O. Yasutaka, *Toda Kogyo Corp.*, European Patent Office 2000106307 (1992).

42. N.O. Nuñez, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (2002).
43. N.O. Nuñez, M.P. Morales, P. Tartaj and C.J. Serna, *J. Mater. Chem.*, **10** (2000) 2561.
44. C.H. Lin, T.S. Chin, P.C. Kuo, S.C. Chen and C.S. Shih, *Mater. Chem. Phys.*, **44** (1996) 90.
45. G. Yue-Hua and Z. Yi, *Mater. Chem. Phys.*, **47** (1997) 211.
46. J.H. Hsu, P.C. Kuo and M.Y. Kin, *J. Appl. Phys.*, **69** (1991) 4484.
47. N.O. Nuñez, P. Tartaj, M.P. Morales, P. Bonville and C.J. Serna, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 3119.
48. T. Sueyoshi, K. Tashita, S. Hirai, M. Kishimoto, Y. Hayashi and M. Amemiya, *J. Appl. Phys.*, **53** (1982) 2570.
49. N.O. Nuñez, P. Tartaj, M.P. Morales, R. Pozas, M. Ocaña and C.J. Serna, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 3558.
50. N.O. Nuñez, R. Pozas, M.P. Morales, P. Tartaj, P. Bonville, A.R. González-Elipe, A. Caballero, M. Ocaña and C.J. Serna, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 951.
51. M. Kisimoto, T. Nakazumi, N. Otani and T. Sueyoshi, *IEEE Trans. Magn.*, **27** (1991) 4645.
52. M. Kawasaki and S. Higuchi, *IEEE Trans. Magn.*, **Sep.** (1972) 430.
53. K. Iwasaki and T. Yamamura, *Mater. Trans.*, **43** (2002) 2097.
54. J.L. Rendon, J. Cornejo, P. De Arambarri and C.J. Serna, *J. Colloid Interface Sci.*, **92** (1983) 508.
55. K. Okamoto, Y. Okazaki, N. Nagai and S. Uedaira, *J. Magn. Magn. Mater.*, **155** (1996) 60.
56. S. Onodera, H. Kondo and T. Kawana, *MRS Bulletin*, **Sep.** (1996) 35.
57. L.C. Varanda, M.P. Morales, G.F. Goya, M. Imaizumi, C.J. Serna and M. Jafelicci Jr, *Mater. Sci. Eng. B*, **112** (2004) 188.
58. R.M. Cornell and U. Schwertmann, *Formation*, Chap. 13 in: “The iron oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses”, VCH, Weinheim, Germany, (1996).
59. M. Kosmulski, S. Durand-Vidal, E. Maczka and J.B. Rosenholm, *J. Colloid Interface Sci.*, **271** (2004) 261.

60. K. Yamashita, T. Harada, H. Kurokawa, K. Inaba, H. Sadamura, T. Moriya and J. Kawano, Toda Kogyo Corp., European Patent Application JP 157831/91 (1991).
61. L. Carlson and U. Schwertmann, *Clay Miner.*, **25** (1990) 65.
62. A.S.J. Baker, A.S.C. Brown, M.A. Edwards, J.S.J. Hargreaves, C.J. Kiely, A. Meagher and Q.A. Pankhurst, *J. Mater. Chem.*, **10** (2000) 761.
63. L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, C. Real, J. Subrt and J. Bohacek, *J. Mater. Chem.*, **9** (1999) 1839.
64. L.C. Varanda, G.F. Goya, M.P. Morales, R.F.C. Marques, R.H.M. Godoi, M. Jafelicci, Jr. and C.J. Serna, *IEEE Trans. Magn.*, **38** (2002) 1907.
65. B.D. Cullity, *Ferromagnetism*, Chap. 4 in: "Introduction to Magnetic Materials", Addison-Wesley, CA, USA (1972).
66. R.W. Chantrell, *J. Magn. Magn. Mater.*, **95** (1991) 365.
67. R. Mendoza-Reséndez, O. Bomati-Miguel, M.P. Morales, P. Bonville and C.J. Serna, *Nanotechnology*, **15** (2004) S254.
68. G. Bottoni, D. Candolfo and A. Cecchetti, *J. Magn. Magn. Mater.*, **242** (2002) 335.
69. G. Bottoni, *J. Magn. Magn. Mater.*, **196** (1999) 602.
70. K. O'Grady, *IEEE Trans. Magn.*, **26** (1990) 1870.
71. Y. Yamamoto, K. Sumiya, A. Miyake, M. Kisimoto and T. Taniguchi, *IEEE Trans. Magn.*, **26** (1990) 2098.

Capítulo II

Parte Experimental

2.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

2.1.1. Síntesis de nanopartículas de goetita sin dopar y dopadas con cationes Al y/o Co

La preparación de las muestras de goetita (α -FeOOH) se ha llevado a cabo mediante precipitación de disoluciones acuosas de sulfato de Fe(II) [$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99%] por adición de disoluciones de carbonato sódico [Na_2CO_3 , Aldrich 99.5%] y posterior oxidación de las dispersiones resultantes a temperatura constante mediante burbujeo de un flujo de aire constante.¹ En la Fig. 2.1 se esquematiza el dispositivo experimental empleado. El procedimiento detallado puede describirse como sigue:

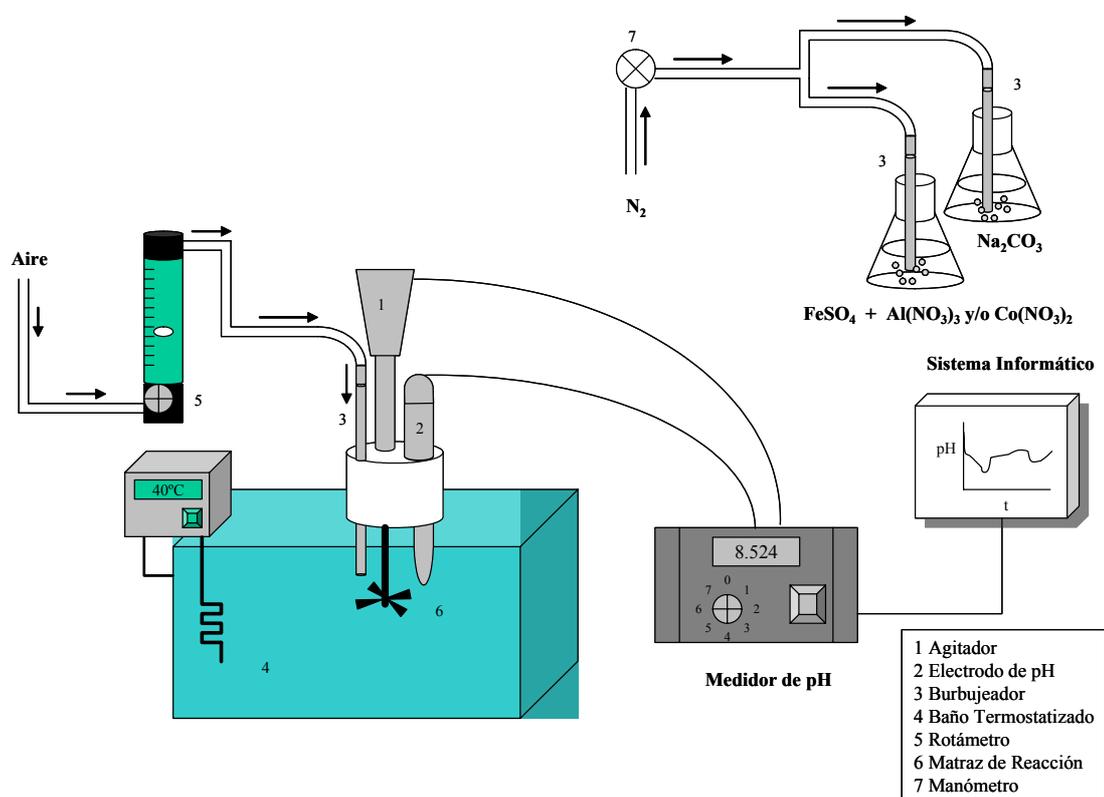


Fig. 2.1.- Esquema del procedimiento experimental seguido para la obtención de partículas de goetita sin dopar y dopadas con cationes Al y/o Co, con forma y tamaño controlados.

Para preparar las disoluciones de partida se eliminó, en primer lugar, el oxígeno del agua desionizada empleada mediante burbujeo de N_2 (99.9%) (0.5 bar durante 15 minutos), con objeto de evitar la oxidación del Fe(II) durante la disolución del FeSO_4 . Las

disoluciones de Fe(II) y Na₂CO₃ (100 cm³) se prepararon con las concentraciones deseadas manteniendo el burbujeo de N₂. Después, el matraz que contenía la disolución de Na₂CO₃, se introdujo en un baño de agua termostatzado y, con agitación moderada, se adicionó la disolución de Fe(II) sobre aquella, burbujeándose inmediatamente aire a través de la suspensión resultante durante 360 min. Para analizar los efectos de las variables experimentales que intervienen en este proceso sobre la composición, estructura cristalina y características morfológicas (tamaño y forma) de las partículas obtenidas, se variaron sistemáticamente la concentración de Fe(II), la relación molar CO₃²⁻/Fe(II), la temperatura y el flujo de aire. Además, para obtener información sobre el mecanismo de formación de las partículas obtenidas, se midieron los cambios de pH producidos en este proceso en una bureta automática Mettler Toledo (DL21), y se analizaron tanto el hierro, mediante emisión atómica en plasma (ICP, Perkin Elmer, Model 5500), como los carbonatos, por titulación con HCl usando fenolftaleina como indicador, de los líquidos sobrenadantes de las dispersiones presentes a diferentes tiempos de envejecimiento.

Para dopar las partículas de goetita con cationes Co y/o Al se empleó este mismo procedimiento, adicionándose la cantidad deseada de nitrato de Co(II) [Co(NO₃)₂·6H₂O, Aldrich, > 98%] y/o nitrato de Al(III) [Al(NO₃)₃·9H₂O, Fluka, 99%] a la disolución acuosa de FeSO₄, previamente a la precipitación con Na₂CO₃. La concentración de las disoluciones de cationes Al y/o Co se modificaron para variar la proporción de los mismos en las partículas metálicas finales con el fin de optimizar sus propiedades magnéticas. Las proporciones de los cationes incorporados a la goetita se expresarán como la relación atómica Co/Fe+Co ó Al/Fe+Co+Al.

Tras finalizar las diferentes reacciones, los precipitados resultantes se enfriaron, se centrifugaron y se lavaron varias veces con agua desionizada para su purificación. Finalmente, los sólidos se recogieron por filtración y se secaron a 50°C para su posterior análisis. Las muestras obtenidas mediante este procedimiento se nombraron añadiendo como subíndice a la letra G el símbolo del elemento dopante, seguido de la proporción adicionada de dicho elemento, expresada en tanto por ciento. Por ejemplo: G_{Al5}, G_{Co10}, G_{Co10Al5}.

2.1.2.- Recubrimiento de nanopartículas de goetita con óxidos/hidróxidos de aluminio, itrio ó cobalto

Para recubrir los diferentes precursores de goetita previamente obtenidos con hidróxidos u óxidos de Co, Al ó Y, se prepararon disoluciones de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, >98%], $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Fluka, 99%] ó $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ [$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99.9%] en 150 ml de agua desionizada, elevándose a continuación el pH de la disolución hasta valores muy básicos (pH > 12.0), mediante la adición de una disolución acuosa de NaOH (10% en peso).^{2,3}

Posteriormente, se añadieron en el medio las partículas de goetita ($1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$), en el cual se suspendieron homogéneamente con la ayuda de un baño ultrasónico. Finalmente, el pH de la suspensión fue disminuido lentamente por adición de una disolución acuosa $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de HNO_3 [HNO_3 , Fluka, 65% peso], manteniendo el sistema con agitación elevada. Los valores de pH iniciales y finales fueron optimizados en cada caso para inducir la heterocoagulación de las partículas de goetita con las de los óxidos/hidróxidos de Al, Y ó Co precipitadas.

Las concentraciones de las disoluciones de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ se modificaron para variar la proporción de Co, Al ó Y en las partículas metálicas finales con el fin de optimizar sus propiedades magnéticas. Las proporciones de los cationes incorporados a la goetita se expresarán como la relación atómica Co/Fe+Co ó M/Fe+Co+M (en donde M = Al ó Y).

Una vez finalizados los procesos de recubrimiento, las partículas en suspensión fueron centrifugadas en todos los casos y lavadas varias veces con H_2O desionizada, para eliminar las sales presentes, siendo finalmente recogidas por filtración y secadas a 50°C para su posterior análisis. Las muestras resultantes se nombraron añadiendo a la letra G el símbolo del elemento adicionado entre paréntesis, seguido de un subíndice que expresa la proporción adicionada de dicho elemento en tanto por ciento. Por ejemplo: G(Al)₅, G(Y)₅, G(Co)₁₀.

2.1.3. Transformación de goetita a α -Fe

Los diferentes precursores de goetita fueron transformados en α -Fe en dos etapas. En primer lugar, estos precursores se transformaron en hematitas (α -Fe₂O₃) por deshidroxilación mediante su calentamiento en aire a temperatura constante durante cuatro horas, siendo posteriormente enfriados hasta temperatura ambiente. Esta temperatura de calentamiento fue optimizada para cada precursor con el fin de obtener las mejores propiedades magnéticas.

En una segunda etapa, las muestras de α -Fe₂O₃ (50 mg) fueron reducidas a α -Fe en presencia de un flujo constante de H₂ (99.9999%), en horno mantenido a temperatura constante alcanzada mediante una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹. Las variables experimentales que intervienen en este proceso (flujo de H₂, temperatura y tiempo de reducción) fueron también optimizadas para conseguir la reducción completa de los precursores, así como para preservar su morfología acicular.

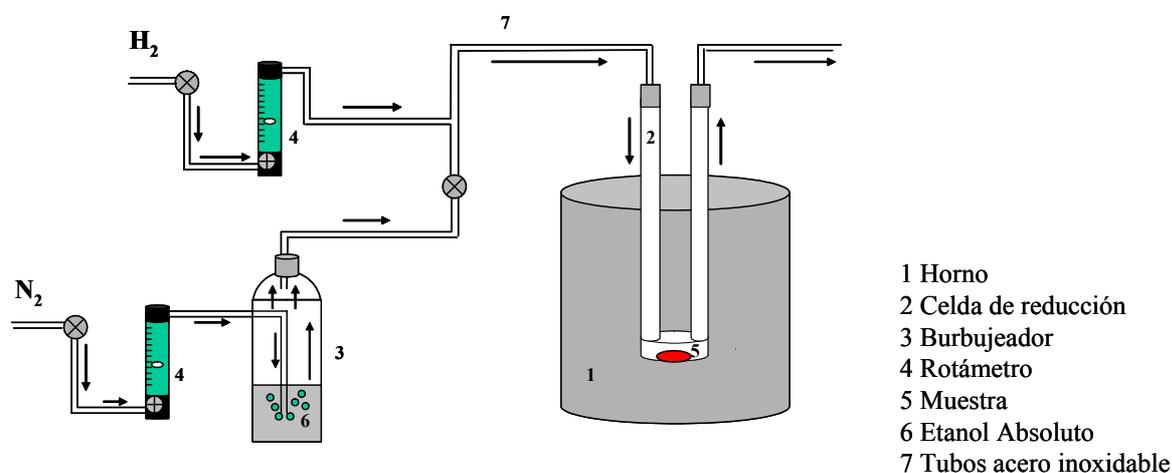


Fig. 2.2.- Esquema del sistema utilizado durante los procesos de reducción y pasivación.

Las muestras resultantes fueron posteriormente enfriadas hasta temperatura ambiente en atmósfera de H₂ y, finalmente, estabilizadas químicamente (pasivadas) por exposición a vapores de alcohol durante 1 hora, los cuales se generaron por burbujeo de N₂ (99.9999%), a un flujo constante (40 dm³ h⁻¹), a través de etanol absoluto (99.8%).⁴ En la Fig. 2.2 se muestra el esquema del sistema empleado para los procesos de reducción y

pasivación anteriormente descritos. Para nombrar las muestras de hematites y α -Fe resultantes, se empleó la misma nomenclatura de sus correspondientes precursores de goetita, cambiándose G por H ó Fe respectivamente.

El procedimiento de transformación de goetita a α -Fe fue modificado para los precursores de goetita recubiertos con hidróxido de Co(II) (Fig. 2.3) con el fin de obtener aleaciones Fe-Co más homogéneas.⁵ En este caso, la deshidroxilación fue llevada a cabo en presencia de un flujo controlado de N_2 ($40 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), con objeto de evitar la oxidación de Co(II) a Co(III). Asimismo, el proceso de reducción se realizó en dos etapas con objeto de facilitar la difusión del Co hacia el interior de las partículas. En la primera de ellas, la hematites fue reducida a magnetita (Fe_3O_4) a 250°C en atmósfera de H_2 (flujo = $2 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) durante 1 hora. Tras su enfriamiento en atmósfera de H_2 , la magnetita obtenida fue calentada durante 1 hora en atmósfera de N_2 ($40 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), a la misma temperatura empleada en el proceso de deshidroxilación, siendo posteriormente enfriada hasta temperatura ambiente. Por último, la muestra resultante fue reducida a α -Fe, y finalmente pasivada siguiendo el procedimiento descrito anteriormente.

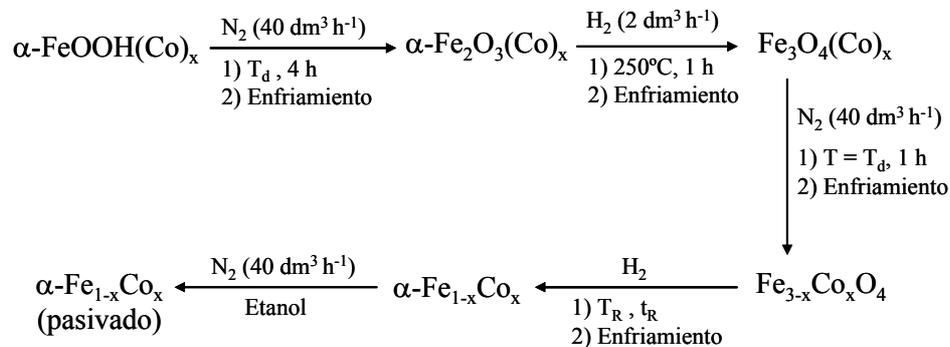


Fig. 2.3.- Esquema del procedimiento experimental seguido para la transformación a α -Fe de los precursores de goetita recubiertos con hidróxido de Co(II) (T_d = temperatura de deshidroxilación, T_R = temperatura de reducción, t_R = tiempo de reducción).

2.1.4. Oxidación de las nanopartículas metálicas

Con el fin de evaluar la estabilidad frente a la corrosión de las muestras metálicas finalmente obtenidas, éstas se sometieron a unas condiciones de oxidación drásticas (7 días

de envejecimiento a 60°C con una humedad relativa del 90%), similares a las empleadas para el análisis de la estabilidad de muestras metálicas comerciales,⁶ con fines comparativos. Para ello, las muestras metálicas se introdujeron en un recipiente con agua cerrado herméticamente, consiguiendo la humedad relativa deseada (90%) (medida por un higrómetro) por calentamiento del mismo en una estufa a la temperatura elegida.

2.2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

2.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de R-X es una técnica no destructiva de análisis que proporciona información sobre las fases cristalinas presentes en la muestra que se está analizando. Aunque tal información puede obtenerse de forma cuantitativa, en este trabajo, la técnica sólo se ha utilizado de forma cualitativa.

El fenómeno de difracción de R-X se debe al proceso de dispersión elástica que tiene lugar cuando un haz de radiación electromagnética, monocromática y de longitud de onda del orden de la distancia interplanar (rayos X), incide sobre una muestra cristalina. A la salida de dicha muestra, la mayor parte de las ondas dispersadas por el cristal interfieren destructivamente, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido a la ordenación periódica de los átomos, las ondas dispersadas están en fase, interfiriendo de forma constructiva, dando lugar a la aparición de máximos de intensidad, denominándose a este fenómeno de refuerzo el nombre de difracción.

Las condiciones necesarias para que se produzca la difracción vienen determinadas por la ley de Bragg (ecuación 2.1). En las sustancias cristalinas existen distintas familias de planos paralelos y equidistantes entre sí. Consideremos una de estas familias con índices de Müller (hkl) y espaciado d_{hkl} (Fig. 2.4). Si sobre estos planos incide un haz de R-X monocromático con longitud de onda λ , del orden de las distancias interplanares, en una dirección que forma un ángulo θ con la superficie de los planos, solamente se producirá refuerzo (difracción) cuando el ángulo de incidencia, la longitud de

onda de la radiación y el espaciado de la familia de planos cumplan la ley de Bragg (ecuación 2.1).

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad [2.1]$$

en donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} es el espaciado de la familia de planos (hkl) y θ es el ángulo de difracción.

Al ser λ y θ parámetros conocidos, la obtención de d_{hkl} es inmediata. Como cada compuesto cristalino posee un conjunto de espaciados característicos, correspondientes a las distancias interplanares de su celda unidad, su conocimiento permite distinguir unos compuestos de otros, puesto que no existen dos sustancias cristalinas diferentes que tengan todos sus espaciados iguales.

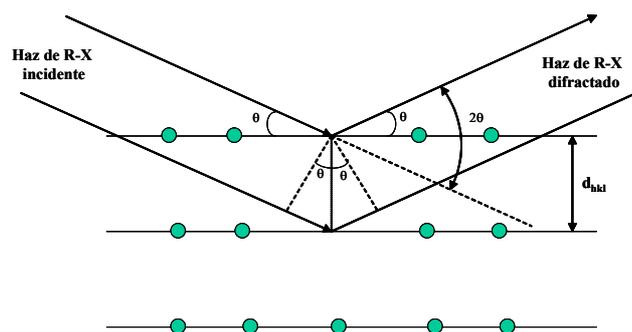


Fig. 2.4.- Difracción de los rayos X por los planos de un cristal

Para la identificación de la estructura cristalina de las muestras se empleó en este trabajo un difractómetro Siemens D501, con monocromador de grafito, empleando como radiación la línea K_{α} del Cu ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$). Los diagramas se registraron entre 10 y 70° (2θ) en incrementos de 0.02° y con un tiempo de acumulación de 3 s . En el estudio del mecanismo de formación de las partículas de $\alpha\text{-FeOOH}$ puras, los precipitados obtenidos a diferentes tiempos de reacción se cubrieron con una lámina de mylar (espesor = $60 \mu\text{m}$) para protegerlos frente a la posible oxidación con aire durante el tiempo de medida.

Esta técnica también se utilizó para obtener un valor del tamaño medio del cristal (o dominio cristalino) para las diferentes muestras, puesto que la anchura del pico de difracción correspondiente a los planos cristalográficos (hkl), está relacionada con las

dimensiones del cristal en la dirección perpendicular a esos planos a través de la ecuación de Scherrer (ecuación 2.2).⁷

$$\beta = K \lambda / L \cos \theta \quad [2.2]$$

en donde β es la anchura a media altura debida al efecto del tamaño pequeño del pico correspondiente a los planos (hkl) (en unidades de 2θ), L es el tamaño medio del cristal en la dirección perpendicular a los planos (hkl), K es una constante (0.9), λ es la longitud de onda de la radiación X, que en nuestro caso es la correspondiente a la línea K_{α} del Cu (1.54060 Å) y θ es la posición del máximo del pico de difracción expresado en radianes.

La anchura experimental de un pico de difracción (B) es la suma de dos componentes ($B = \beta + \beta_0$). La componente β_0 es debida a factores instrumentales y es característica de cada instrumento, obteniéndose a partir del difractograma de una muestra cristalina estándar. En nuestro caso, este valor, obtenido a partir de un patrón cristalino de cuarzo, fue de 0.202° . De este modo, midiendo la anchura B del pico del diagrama de R-X correspondiente a los planos (hkl), y restándole el valor β_0 , se obtiene el valor de β que, al sustituirlo en la ecuación 2.2, permite obtener el valor del tamaño medio de cristal en la dirección perpendicular a esos planos.

Finalmente, por esta técnica, se determinaron también los parámetros de red de las distintas muestras de goetita y hematites. Para ello se registraron los difractogramas correspondientes entre 10 y 90° a una velocidad de barrido de $0.02^\circ/10s$, realizándose, posteriormente, un ajuste por mínimos cuadrados de los datos obtenidos a partir de la posición de los picos de difracción, empleándose para ello el programa CELREF y los datos estructurales que se incluyen en el Apéndice I para cada fase.⁸

2.2.2. Espectroscopía infrarroja de absorción (IR)

La espectroscopía infrarroja de absorción consiste en la medida de luz infrarroja absorbida por una muestra y es utilizada en nuestro caso como técnica de identificación complementaria a la difracción de R-X por la información que nos puede suministrar tanto sobre sólidos amorfos y cristalinos, como sobre la presencia de impurezas.^{9, 10}

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no están fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de diferentes tipos de vibraciones. Así, pueden distinguirse dos tipos básicos de vibraciones: de *tensión* (*stretching*) y de *deformación* (*bending*). Una *vibración de tensión* supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre los dos átomos. Las *vibraciones de deformación* se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de *tijereteo*, de *balanceo*, de *aleteo* y de *torsión*. Los distintos tipos de vibraciones se representan esquemáticamente en la Fig. 2.5.

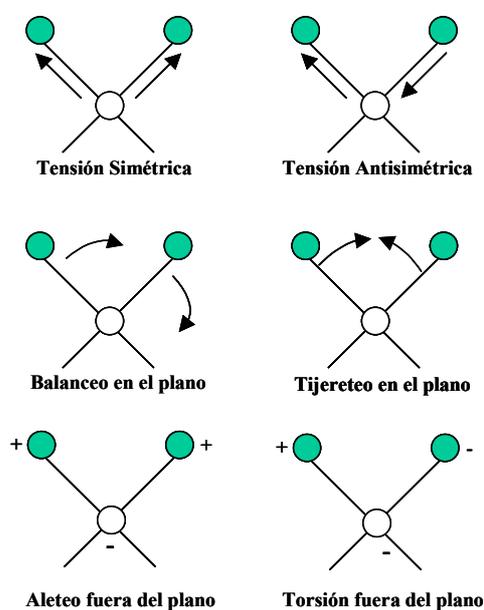


Fig. 2.5.- Tipos de vibraciones moleculares. El signo + indica un movimiento del plano de la página hacia el lector y el signo - indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector.

En una molécula que contiene más de dos átomos, pueden tener lugar todos los tipos de vibraciones mostrados en la Fig. 2.5. Además, puede producirse una interacción o acoplamiento de las vibraciones si éstas implican enlaces a un mismo átomo central. El resultado del acoplamiento es un cambio en las características de las vibraciones.^{9,10}

Al contrario que en un líquido o un gas, en donde los movimientos de los átomos de cada molécula son independientes de los de las moléculas vecinas, en un sólido el desplazamiento de cada átomo modifica las fuerzas de interacción entre los demás átomos,

originando un desplazamiento de éstos. Por tanto, en los sólidos realmente debe considerarse la existencia de ondas de vibración (fonones) lo cual da lugar a que algunos movimientos inactivos en fase líquida o gaseosa, tales como *libraciones* o *movimientos traslacionales*, puedan activarse en fase sólida.^{10,11}

En la aproximación armónica, el estado vibracional de un conjunto de átomos puede ser descrito por una combinación de movimientos simples e independientes entre sí de los átomos, denominados *modos normales de vibración*, teniendo cada uno de ellos su frecuencia de vibración y sus niveles de energía. El número de *modos normales de vibración* viene determinado por el número de átomos (N) de la molécula o de la celdilla unidad en el caso de sólidos y por su simetría.⁹⁻¹¹ Así, en el caso de moléculas no lineales el número de *modos normales de vibración* es $3N-6$, siendo $3N-5$ para las moléculas no lineales. Los sólidos, sin embargo, presentan $3N-3$ modos ópticos que comprenden tanto las vibraciones como las rotaciones. En este caso, el número y simetría de los *modos normales de vibración* pueden determinarse aplicando la teoría de grupos.

De todos los *modos normales de vibración* de una molécula o sólido, sólo son activos en la espectroscopía IR aquellos que dan lugar a momentos dipolares oscilantes que puedan interactuar con el campo eléctrico de la radiación, los cuales pueden identificarse mediante la teoría de grupos.^{10,11}

El espectro infrarrojo de absorción (IR) se origina como consecuencia de la absorción de radiación infrarroja, que da lugar a tránsitos entre los diferentes niveles de energía de los estados vibracionales cuando la energía de la radiación iguala exactamente a la diferencia de energía entre dos de dichos estados.^{9,10} El número, posición e intensidad de las bandas de absorción de un espectro IR, están determinados fundamentalmente por la naturaleza del enlace entre los átomos implicados y, por tanto, por su composición y estructura cristalina. Finalmente, en el caso de los sólidos polares, su espectro IR también está afectado por el tamaño, forma y estado de agregación de sus partículas, como consecuencia de los fenómenos de polarización a que son sometidas las partículas por su interacción con el campo eléctrico de la radiación incidente.¹²⁻¹⁵

Los espectros infrarrojos de absorción pueden representarse de diferentes formas:

a) *Espectros de transmitancia*, que consisten en la representación de la transmitancia (T) (ecuación 2.3), frente a la frecuencia (número de ondas) de la radiación.

$$T = I_T / I_0 \quad [2.3]$$

siendo I_T la intensidad de la radiación transmitida y I_0 la intensidad de la radiación incidente.

b) *Espectros de absorbancia*, que consisten en la representación de la absorbancia (A) (ecuación 2.4) frente a la frecuencia (número de ondas) de la radiación.

$$A = \log I_A / I_0 = - \log T \quad [2.4]$$

siendo I_A la intensidad de la radiación absorbida.

En general, se prefiere trabajar con los espectros de absorbancia ya que ésta sigue la ley de Lambert-Beer (ecuación 2.5), lo cual permite hacer comparaciones cuantitativas.

$$A = \alpha X / 2.3 \quad [2.5]$$

en donde α es el coeficiente de absorción de la muestra y X es su espesor.

En este trabajo se han registrado los espectros de absorbancia en la región del IR medio (entre 250 y 4000 cm^{-1}) usando un espectrofotómetro de transformada de Fourier (Nicolet 510 FT-IR). Para ello, las muestras fueron diluidas en KBr (sustancia transparente a la radiación infrarroja entre 250 y 4000 cm^{-1}), prensando la mezcla resultante en forma de pastillas usando una presión de 8000 $\text{Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se ha utilizado ampliamente en este trabajo como técnica de caracterización para obtener información acerca de la microestructura, morfología y distribución de tamaños de las partículas obtenidas.¹⁶ Su combinación con otras técnicas acopladas al microscopio, tales como la difracción de electrones (ED) y el análisis por energías dispersivas de rayos X (EDX), han

complementado una gran parte de la caracterización tanto microestructural como química de las diferentes muestras.

La base de la microscopía electrónica de transmisión es la formación de una imagen mediante el uso de lentes, utilizando un haz de electrones en lugar de luz como fuente de iluminación. El microscopio consiste básicamente en una columna a vacío donde se encuentra el sistema de iluminación (cañón de electrones y lentes electromagnéticas), una pantalla de proyección y una cámara fotográfica adosada a ella. El cañón electrónico produce un haz de electrones que es acelerado mediante una diferencia de potencial (normalmente 80-400 kV) y es focalizado sobre la muestra mediante una lente condensadora. Una vez que el haz atraviesa la muestra, una lente objetivo forma la imagen, que a su vez es amplificada y proyectada por un conjunto de lentes proyectoras.

Para la obtención de las micrografías de TEM se ha utilizado en este trabajo un microscopio Philips CM 200 (200 KeV) con un filamento de LaB₆ y una resolución entre puntos de 0.24 nm, y las muestras estudiadas fueron dispersadas (unos pocos mg) en agua desionizada mediante ultrasonidos, depositándose posteriormente una gota de la suspensión resultante sobre una rejilla de cobre cubierta por una película delgada de carbón, soportada por un polímero plástico.

La distribución de tamaños de las partículas (longitud, anchura y relación axial) se determinó a partir de sus correspondientes imágenes de TEM por medición de aproximadamente 100 partículas en cada caso. A partir de estos datos, se evaluó el *grado de polidispersidad*, definido como la desviación estándar relativa que viene dada por el cociente SD/X ,¹⁷ siendo X el tamaño medio de las partículas y SD la desviación estándar. El valor medio y grado de polidispersidad para la relación axial de las partículas, se determinaron a partir de la relación longitud/anchura obtenida para cada partícula.

El carácter monocristalino y la orientación de los ejes cristalográficos en las partículas se determinaron mediante difracción de electrones (ED) y microscopía de alta resolución (HRTEM) en el mismo microscopio.

El análisis de la energía de los rayos X generados en el TEM cuando un haz de electrones incide sobre una partícula o un conjunto de ellas, nos ha permitido conocer su

composición cualitativa y detectar diferencias de composición a escala microscópica. Asimismo, nos ha permitido determinar semicuantitativamente la composición química de varias partículas con el fin de comprobar el grado de homogeneidad química de las muestras estudiadas. Los espectros se han obtenido en un sistema de microanálisis, con un detector de energías dispersivas de Rayos X (EDX), Philips DX 4 con una ventana súper-ultra delgada (SUTW), acoplado al microscopio Philips CM200, y con el programa de análisis mDX versión 2.2 Philips.

2.2.4. Análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TG)

Dos de los métodos más usados comúnmente para obtener información sobre los cambios producidos durante el calentamiento de sólidos en forma de polvo son el análisis termogravimétrico (TG), basado en los cambios de masa en función de la temperatura, y el análisis térmico diferencial (DTA), basado en la medida de los cambios de energía con la temperatura. La termogravimetría (TG) es una técnica en la cual la masa (m) de una muestra se mide continuamente en función de la temperatura, mientras está sometida a un programa controlado de calentamiento, representándose la masa en el eje ordenadas y la temperatura en el eje de abcisas.

El análisis térmico diferencial (DTA) es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre la muestra problema y un material de referencia inerte en función de la temperatura, encontrándose ambos también sometidos a un programa de calentamiento controlado. El diagrama resultante del DTA puede presentar picos debidos a los aportes de energía (en un sentido) o bien a la liberación de energía térmica (en sentido contrario) como consecuencia de los procesos endotérmicos o exotérmicos respectivamente, que puedan tener lugar en la muestra con el incremento de la temperatura.

Así, en nuestro caso, el estudio por DTA/TG de las diferentes muestras de α -FeOOH nos dará información sobre diversos procesos, tales como la cantidad de agua adsorbida, la eliminación de grupos -OH e impurezas, así como de las transformaciones de fases que tienen lugar en dichas muestras con el aumento de la temperatura.¹⁸ Estos análisis se han llevado a cabo en un equipo Seiko, EXSTAR 6000, en atmósfera de aire

con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, empleándose una muestra de Al_2O_3 (alúmina) como material inerte de referencia.

2.2.5. Fluorescencia de rayos X (XRF)

La fluorescencia de rayos X (XRF) se ha empleado para el análisis químico cuantitativo de las diferentes muestras de goetita dopadas y recubiertas con Al, Co e Y con el fin de determinar el contenido en tales elementos de dichas muestras. Esta técnica, se basa en que cuando sobre un átomo incide una partícula con la suficiente energía cinética se produce la extracción de un electrón de los niveles internos del átomo, quedando éste en estado excitado. La vacante electrónica que se genera puede pasar a ser ocupada por un electrón de los niveles inmediatamente superiores, liberándose fotones de rayos X de energía correspondiente a la diferencia de energías entre los niveles de origen y de destino (Fig. 2.6). Puesto que la energía de los niveles energéticos depende del elemento de que se trate, la energía de los rayos X emitidos también será característica de éste, como pone de manifiesto la ley de Moseley.¹⁹

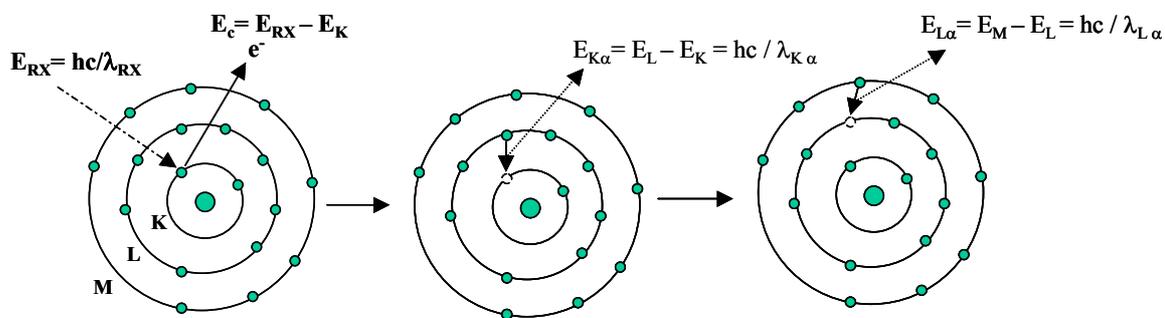


Fig. 2.6.- Fenómenos en los que se basa la fluorescencia de rayos X.

El equipo instrumental que se utiliza se denomina espectrómetro de fluorescencia de rayos X de dispersión de longitudes de onda, llamado así porque el espectro de fluorescencia policromático emitido por la muestra, se descompone en sus componentes monocromáticas en función de sus longitudes de onda, al difractarse en un monocristal de espaciado conocido. De acuerdo con la ley de Bragg (ecuación 2.1), midiendo el valor del ángulo θ en el que se difracta cada una de las radiaciones que constituyen el espectro

emitido por la muestra, y puesto que el espaciado d del monocristal analizador es conocido, se puede calcular la longitud de onda λ de cada una de ellas. Del análisis de estas longitudes de onda se puede conocer la composición cualitativa de la muestra, mientras que la medida de sus intensidades nos da su composición cuantitativa.

Para la preparación de la muestra para ser medida, se diluyeron aproximadamente 50 mg de muestra problema en 300 mg de cera para facilitar la compactación dando lugar, mediante prensado, a la pastilla sobre la que se hace la medida directamente. El espectrofotómetro de fluorescencia de R-X utilizado para llevar a cabo estas medidas fue un SIEMENS SRS con un tubo de R-X constituido por un ánodo de Rh, una ventana frontal de Be (de 125 μm ó 75 μm) y una fuente de 3000 W de potencia (60 kV de energía del haz y 50 mA de Intensidad). Los cristales analizadores son de LiF (100), LiF (110), PET (Pentaeritrilo), OVO55 (multicapa W/Si), OVO-C (multicapa V/C) con valores de espaciado d de 0.403, 0.285, 0.874, 5.5 y 12.0 nm respectivamente. Los detectores son de centelleo y de flujo proporcional, éste último formado por gas PR (10% CH₄ en Ar). Los datos fueron finalmente recogidos en un software de evaluación Spectra Plus.

2.2.6. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), se ha empleado para determinar la composición atómica y los estados químicos de los átomos que se hallan en las capas más externas de las partículas que constituyen las diferentes muestras analizadas. Básicamente, la técnica consiste en irradiar la muestra a estudiar con rayos X y analizar la energía y cantidad de electrones que son extraídos de la misma, tal como se muestra en la Fig. 2.7.

El hecho de tener que analizar electrones, hace que se tenga que operar en condiciones de ultra alto vacío (Ultra High Vacuum, UHV), para evitar la neutralización de los mismos por especies gaseosas antes de alcanzar el analizador. La base de la técnica radica en el efecto fotoeléctrico, explicado por Einstein, y que puede expresarse para el caso que nos ocupa como:

$$E_c = h \nu - E_e \quad [2.6]$$

en donde $h \nu$ es la energía del fotón incidente, E_c es la energía cinética del fotoelectrón extraído y E_e es la energía de enlace del electrón en el nivel cuántico del que es extraído o la energía necesaria para llevar al electrón desde su orbital de procedencia al nivel cero de energía (Fig. 2.7).

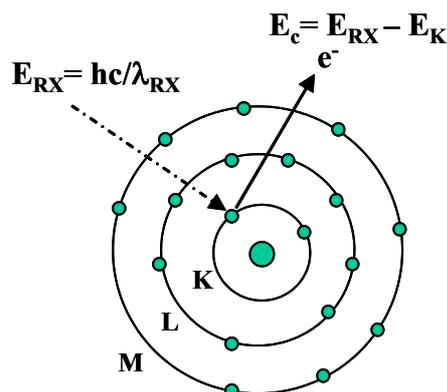


Fig. 2.7.- Fenómenos en los que se basa la técnica XPS.

Estrictamente hablando, E_e es la diferencia entre la energía del sistema después de la fotoionización y antes de ella, o sea, entre el estado M^+ final y el estado M inicial. Para conocer E_e es preciso definir una energía cero y medir E_c respecto a él. Para ello se registra junto a los picos de interés uno del que se conozca bien su energía de enlace, desplazando todos los demás la cantidad que sea necesaria para hacer coincidir este pico con su energía, procedimiento que se denomina calibración de la escala de energías de enlace. Dado que la energía de los distintos niveles cuánticos es característica de cada elemento, esta técnica nos permite identificar los elementos presentes en la muestra e incluso sus estados de oxidación.

A pesar de que los rayos X son altamente penetrantes en la materia, el XPS es una técnica de carácter netamente superficial. Esta característica le viene conferida por el escaso recorrido libre medio de los electrones dentro de los sólidos, de modo que si bien los originados en la superficie tienen una alta probabilidad de llegar al analizador sin perder energía, conforme nos vamos introduciendo en el material esta probabilidad va disminuyendo hasta hacerse prácticamente nula a unos 100 Å de profundidad. Esto nos

determina un espesor de análisis que dependerá del recorrido libre medio del electrón en el material considerado y que habrá de tenerse en cuenta para una determinación cuantitativa de su composición. Solo señalaremos aquí que el recorrido libre medio de los electrones está comprendido entre los 15-40 Å para las energías fotoelectrónicas consideradas por nosotros. Una descripción pormenorizada de los principios generales y prácticos, y de las aplicaciones tanto científicas como técnicas de la espectroscopía de XPS puede encontrarse en las referencias 20 y 21.

La cuantificación de las señales XPS para obtener la composición cuantitativa se efectúa a partir de la intensidad de las mismas, que viene dada por la expresión:

$$I_a = S K_a C_a \sigma_a \lambda_a \quad [2.7]$$

siendo I_a la intensidad del elemento a , K_a una constante que engloba factores instrumentales como el flujo fotónico, luminosidad, geometría del analizador, etc., C_a es la concentración en volumen del elemento A (supuesta homogénea en todo el material) y σ_a es la sección eficaz de fotoionización, λ_a es el recorrido libre medio del fotoelectrón correspondiente al elemento A y S la superficie iluminada por los fotones X .

Sin embargo, el modo habitual de efectuar la cuantificación en un espectro de XPS no es usar la fórmula anterior, sino sustituir el producto $K_a \sigma_a \lambda_a$ por un factor de sensibilidad determinado experimentalmente, y expresar la composición en tanto por ciento de átomos.

El espectrómetro utilizado para la obtención de los espectros de XPS de las muestras analizadas es un equipo de ultra-alto-vacío a una presión de 10^{-10} bar para el análisis de superficies VG ESCALAB 210, dotado de un analizador hemisférico con cinco canales para el conteo de electrones, de un cañón de rayos X de ánodo doble (Al y Mg) y un cañón de electrones e iones. La adquisición de datos y el tratamiento posterior de los mismos se llevó a cabo mediante el programa Eclipse suministrado por la casa VG-Fisons con su equipo. La radiación X empleada ha sido la K_α del Mg (1253.6 eV), con una fuente que opera a 13 keV de energía del haz y 20 mA de intensidad.

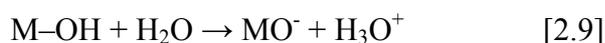
Las muestras se prepararon por deposición de la dispersión sobre papel de filtro. Generalmente se suele comenzar registrando un espectro general de la muestra que cubre todo el rango de energías de enlace disponible de los fotoelectrones emitidos (desde 0 a 1500 eV). Este espectro se usa para obtener información cualitativa sobre la composición de la muestra que se analiza. Una vez identificados los picos que aparecen en el espectro general se realizan barridos de las zonas de interés con mayor resolución y tiempo de registro, alcanzándose una resolución de ± 0.1 eV. Finalmente, para realizar la cuantificación de los picos de los fotoelectrones se procedió de la siguiente manera:

- a) *Calibración.*- Se escoge de referencia un pico del que conozcamos su energía de enlace, y que sea, en la medida de lo posible, independiente de la muestra. En general la mayoría de las muestras presentan un pico de carbono correspondiente a su contaminación superficial, por lo que se ha hecho la calibración con la posición del máximo de fotoelectrones del nivel C1s a una energía de enlace de 284.6 eV.
- b) *Sustracción de la línea base.*- Se ha usado el algoritmo iterativo de Shirley que toma en consideración tanto los fotoelectrones que constituyen el pico principal como los electrones inelásticos.²²
- c) *Cálculo de la composición del sistema.*- Se ha realizado integrando los picos y corrigiéndolos con sus correspondientes factores de sensibilidad, los cuales son suministrados con el espectrómetro (VG-Fisons). Los factores de sensibilidad empleados para los fotoelectrones de los niveles Fe2p, Co2p, Al2p, Y3d, C1s y O1s fueron 16, 20, 0.57, 5.48, 1.0 y 2.85 respectivamente.²⁰

2.2.7. Movilidad electroforética

Para obtener información sobre la naturaleza de la superficie de las partículas, así como de los mecanismos de los recubrimientos de los precursores de goetita con óxidos de Al, Y ó Co, así como de su uniformidad, también se determinó el punto isoeléctrico (IEP) de las muestras, mediante medida de movilidades electroforéticas de dispersiones acuosas de las mismas. Los fundamentos teóricos en los que se basa esta técnica se describen a continuación.

Al ponerse en contacto la superficie de un óxido con agua, tiene lugar la formación de centros activos, mediante la adsorción de H^+ y OH^- que son los que fundamentalmente determinan la magnitud del potencial superficial.^{23,24} Estos centros se supone que presentan un comportamiento anfótero,^{25,26} por lo que en disolución acuosa y dependiendo del pH, pueden disociarse de acuerdo con las siguientes reacciones:



Ambas reacciones explican la dependencia de la carga superficial con el pH y la existencia de un pH en el que el número de cargas positivas (grupos MOH_2^+) y negativas (grupos MO^-) son iguales y la superficie es globalmente neutra, condición que define el punto de carga cero (PZC).

Las fuerzas electrostáticas causadas por la carga superficial, afecta a la distribución de iones en la región interfacial, dando lugar a un aumento de la concentración de iones de carga opuesta (counteriones) en zonas próximas a la superficie de la partícula, así como a la repulsión de iones de la misma carga. La distribución de los iones alrededor de la partícula está descrita por el modelo de la doble capa²⁷ que se representa en la figura (Fig. 2.8) dividiéndose la región que rodea a la superficie en dos regiones:

- a) Capa más próxima a la superficie ó *capa de Stern* formada por counteriones que interaccionan fuertemente con la superficie.
- b) Capa exterior ó *capa difusa* en donde los iones interaccionan más débilmente con la superficie, cuyo límite exterior se denomina plano de deslizamiento.

El potencial eléctrico generado por la carga superficial y medido en el *límite de deslizamiento* se conoce como el potencial zeta. Así pues, se define el potencial zeta como la diferencia de potencial entre un punto de la superficie de la partícula y un punto en la superficie de la bicapa. Puesto que el potencial zeta depende de la densidad de carga en el interior de la bicapa, su valor nos puede dar información sobre la adsorción de iones en la interfase partícula-líquido. Puesto que la carga eléctrica sobre una partícula puede afectar drásticamente a la interacción entre partículas dispersas y, por tanto, a la estabilidad de la

dispersión, el potencial zeta es de gran interés práctico para la caracterización de dispersiones. Así, si las partículas tienen un potencial zeta muy positivo o negativo, se repelen las unas a las otras, originando una dispersión estable. Sin embargo, si las partículas tienen valores pequeños de potencial zeta, no existe una repulsión lo suficientemente alta como para evitar la agregación, y por tanto, la desestabilización de la dispersión. Como límite teórico entre dispersiones estables e inestables se toma el valor de ± 30 mV.

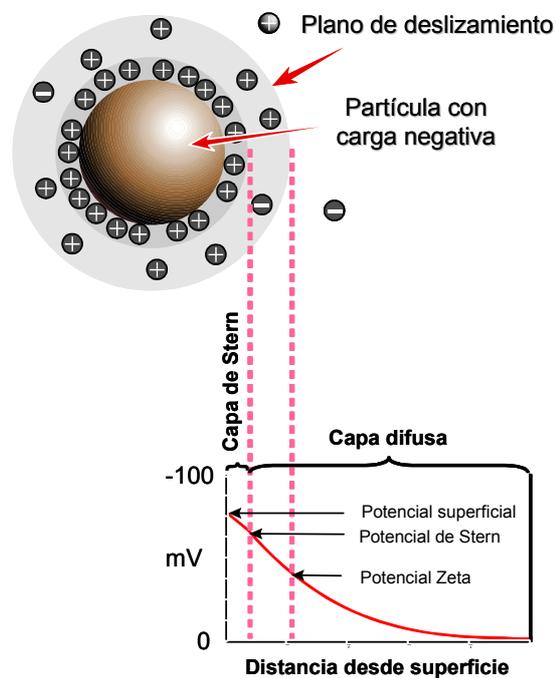


Fig. 2.8.- Modelo de la bicapa eléctrica para explicar la distribución de cargas alrededor de las partículas.

El factor más importante que afecta al potencial zeta es el pH. Si tenemos una suspensión con un potencial zeta negativo, y se le añade base, las partículas tienden a adquirir mayor carga negativa. Si por el contrario se le añade un ácido, se alcanzará un valor de pH en el que la carga es neutralizada, de modo que si le añade más ácido, se alcanzará un valor de potencial zeta positivo. Así definimos el *punto isoeléctrico (IEP)* como el pH en el cual las cargas positivas y negativas provenientes de todas las fuentes

(carga superficial y carga en capas de Stern y difusa) sean iguales, siendo éste, generalmente, el pH en donde el sistema coloidal tiene menor estabilidad.

Es interesante mencionar que para partículas anfóteras en un electrolito acuoso que no interacciona con la superficie (iones no determinantes del potencial) el punto de carga cero (PZC) coincide con el punto isoeléctrico (IEP), lo cual ocurre cuando se utilizan electrolitos simples con una fuerza iónica moderada, como es el caso del KNO_3 . Sin embargo, la presencia de iones químicamente adsorbidos desplaza el PZC con respecto al IEP. Las especies adsorbidas físicamente tampoco afectan a los valores de PZC o de IEP.

Una importante consecuencia de la existencia de cargas eléctricas sobre superficies es que éstas exhibirán ciertos efectos en presencia de un campo eléctrico, denominándose estos efectos como *efectos electrocinéticos*. Uno de estos efectos es el de la electroforesis, es decir, el movimiento de una partícula cargada en relación al líquido en el que está suspendida mediante aplicación de un campo eléctrico. Cuando un campo eléctrico se aplica a través de un electrolito, las partículas cargadas suspendidas en el electrolito son atraídas hacia electrodos de cargas opuestas, moviéndose con una velocidad característica dependiendo del campo eléctrico aplicado, del potencial zeta y de la constante dieléctrica y la viscosidad del medio. La velocidad de una partícula por unidad de campo eléctrico aplicado se denomina *movilidad electroforética*.

El potencial zeta se relaciona con la movilidad electroforética a través de la ecuación de Henry:

$$U_E = \frac{2 \varepsilon Z f(Ka)}{3 \eta} \quad [2.10]$$

donde U_E es la movilidad electroforética (V_E/E) expresada en $\mu\text{m}\cdot\text{cm}\cdot\text{v}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, V_E es la velocidad de migración en $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, E es el campo eléctrico aplicado, ε es la constante dieléctrica del medio, η es la viscosidad del medio, $f(Ka)$ es la función de Henry y Z es el potencial zeta expresado en mV.

Por tanto, podremos realizar medidas de la movilidad electroforética frente al pH y, puesto que la movilidad electroforética está directamente relacionada con el potencial

zeta, podremos determinar el punto isoeléctrico de la muestra problema, el cual será el valor del pH en el cual la movilidad electroforética de la dispersión sea cero. Para ello es necesario mantener constante la fuerza iónica del medio ya que en estas condiciones la función de Henry es constante.

Las medidas de las movilidades electroforéticas se han llevado a cabo en un equipo Malvern Zetamaster. Las muestras fueron preparadas dispersando entre 3 y 5 mg de las mismas en 100 ml de una disolución acuosa 10^{-2} mol·dm⁻³ de KNO₃ (electrolito inerte) para mantener constante la fuerza iónica del medio en todo el margen de pH de medida. De esta dispersión original fueron preparados 10 puntos a diferentes pH empleando para ello disoluciones de KOH y de HNO₃, dejándose equilibrar las suspensiones resultantes durante 24 horas.

2.2.8. Reducción con programación de temperaturas (TPR)

Con el fin de obtener información sobre la cinética del proceso de reducción de las diferentes muestras de hematites, para la obtención de hierro metálico fueron llevados a cabo experimentos de reducción con programación de temperaturas (TPR). El equipo consta de dos controladores de flujo másico de la marca Bronkhorst HiTec, con los cuales es posible establecer mezclas de H₂ con el gas de dilución (Ar), un reactor tubular en forma de U de cuarzo con una muesca para insertar un termopar de *tipo K*, un horno tubular equipado con un controlador de temperatura programable Eurotherm 2408, así como de una trampa fría de acetona-CO₂ colocada a la salida del reactor (Fig. 2.9). Este sistema emplea un detector de conductividad térmica (TCD) *Konik* modelo *KNK 319595*, equipado con dos cámaras termostalizadas, y provisto de un hilo caliente con 4 filamentos de renio/tungsteno, en puente de Wheastone y flujo continuo. Posee un tiempo de respuesta de 0,5 segundos, produciendo una señal con un ruido máximo de 10 μV y una deriva máxima de 40 μV/hora. La corriente máxima que admite es de 360 mA y la tensión máxima es de 45 V, siendo su sensibilidad mayor de 5 ppm.

La mezcla de H₂ y Ar (gas reactivo) llevada a cabo por los controladores de flujo másico pasa directamente a la cámara de referencia del TCD, dirigiéndose desde ahí hacia el reactor, en donde se encuentra situada la muestra problema de hematites soportada sobre

lana de vidrio, produciéndose de este modo la reducción al elevarse la temperatura del horno tubular, en cuyo interior se encuentra el reactor. Posteriormente, el gas de H₂O generado en este proceso solidifica en la trampa de CO₂ sólido-acetona, pasando finalmente la mezcla gaseosa secada por la segunda cámara del TCD (Fig. 2.9). Las salidas analógicas del controlador de temperatura y del TCD, se encuentran conectadas a un convertidor analógico-digital, el cual envía los datos resultantes a un programa de control, registrándose la señal del TCD, la cual es proporcional a la cantidad de H₂ consumida, con la temperatura y el tiempo de reducción. Esta señal del TCD fue calibrada mediante el uso de diferentes cantidades de CuO.²⁸

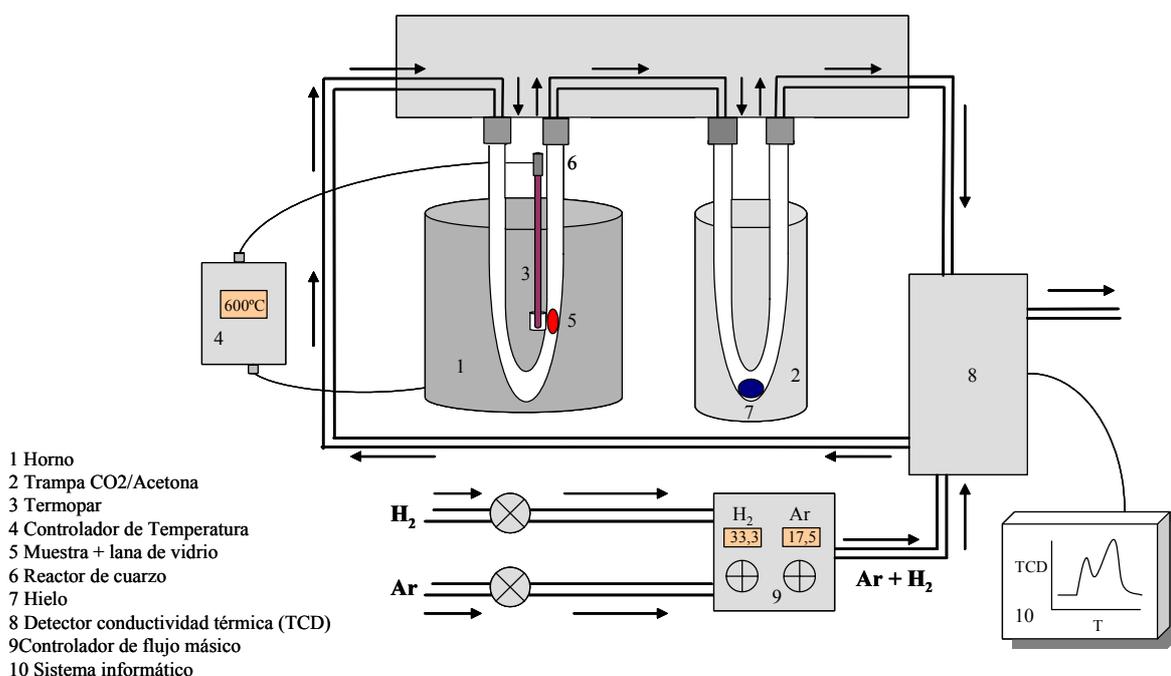


Fig. 2.9.- Esquema del sistema empleado para llevar a cabo los experimentos de reducción con programación de temperaturas (TPR) para las diferentes muestras de hematitas.

Para llevar a cabo los experimentos de TPR se introdujeron 5 mg de una muestra de hematitas en el reactor de cuarzo. Esta muestra, en presencia del gas reactivo (5% de H₂ en Ar, con un flujo total de 50 cm³·min⁻¹), fue calentada hasta alcanzar los 600°C con una velocidad de calentamiento de 5°C·min⁻¹, manteniéndose a esta temperatura durante 1 hora,

siendo registradas las señales del TCD, el cual se encontraba a 60°C y con una corriente de filamento de 65 mA y polaridad negativa, durante todo este tiempo.

2.2.9. Espectroscopía Mössbauer (MS)

La espectroscopía Mössbauer está basada en el efecto descubierto en 1957 por Rudolph Mössbauer, que consiste en la emisión y absorción nuclear resonante de fotones γ , sin pérdida de energía por retroceso. Esto ocurre para ciertos núcleos, para los cuales existe una cierta probabilidad de que se produzca emisión o absorción resonante sin la excitación fonónica del sólido. Esta probabilidad, denominada factor de Lamb-Mössbauer (f), aumenta siempre al disminuir la temperatura y disminuye cuando lo hace la diferencia de energía entre el estado excitado y el estado fundamental del núcleo que origina la emisión de fotones γ , así como cuando aumenta la energía de retroceso.^{29,30}

Un espectrómetro Mössbauer básico consta de una fuente radiactiva, una muestra absorbente, un transductor electromagnético que imprime un movimiento a la fuente, un detector y un analizador multicanal. La fuente radiactiva contiene el precursor radiactivo del isótopo Mössbauer, el cual se encuentra incorporado en una matriz adecuada. El ^{57}Co (incorporado en una matriz de Rh) es el precursor del ^{57}Fe y se desintegra dando lugar a la emisión de fotones γ con $E_0 = 14.4 \text{ keV}$, idóneos para espectroscopía Mössbauer, ya que la anchura natural de la línea de transición ($\Gamma = 4.67 \times 10^{-9} \text{ eV}$), es suficientemente elevada para resolver las interacciones hiperfinas, siendo los valores del factor f elevados incluso a temperatura ambiente.

El absorbente, material objeto de estudio, debe contener el mismo isótopo Mössbauer en el estado fundamental que el que produce la fuente en estado excitado. Al incidir la radiación γ emitida por la fuente radiactiva sobre el absorbente, se producirá la absorción de la misma únicamente si el entorno químico del núcleo Mössbauer es idéntico al de la fuente. Puesto que el núcleo absorbente presenta siempre un entorno diferente al núcleo emisor, sus niveles nucleares estarán desplazados o desdoblados debido a las interacciones hiperfinas (interacciones de tipo eléctrico y/o magnético) entre el núcleo y su entorno químico, en cuyo caso no se producirá la absorción resonante.^{29,30}

Para ello será necesario modificar la diferencia de energía entre los niveles nucleares en el núcleo emisor o en el absorbente hasta lograr el solapamiento. Esto se consigue por el acoplamiento de la fuente a un transductor electromagnético que le imprime un movimiento a una velocidad determinada, proporcionando a los fotones emitidos un desplazamiento en energía debido al efecto Doppler.^{29,30} Si v es la velocidad de la fuente respecto al absorbente, los fotones emitidos poseerán energías $E\gamma + v E\gamma/c$, consiguiéndose, de ésta forma, un barrido de energías mediante un movimiento oscilatorio de la fuente.

En resumen, un experimento Mössbauer consiste en estudiar la variación de la intensidad transmitida a través del absorbente, en función de la velocidad de la fuente emisora de radiación γ con respecto al absorbente. El espectro Mössbauer resultante consiste en una representación del número de cuentas acumuladas de rayos γ frente a la velocidad de la fuente con respecto al absorbente (expresada generalmente en mm/s), el cual viene caracterizado por el número, forma, posición e intensidad relativa de las líneas de absorción como resultado de las diferentes interacciones hiperfinas entre el núcleo absorbente y su entorno químico.

En este trabajo, la espectroscopía Mössbauer ha sido utilizada para obtener información sobre el estado químico y magnético de las formas de hierro presentes en nuestras muestras, así como de sus proporciones relativas (relación atómica de hierro oxidado con respecto al contenido total de Fe). Asimismo, también se ha empleado para obtener información sobre el contenido y distribución de Co en las aleaciones finales.^{29,30}

Los espectros Mössbauer de las diferentes muestras analizadas fueron obtenidos en un espectrómetro de aceleración constante equipado con una fuente de rayos γ de ^{57}Co en una matriz de Rh ($^{57}\text{Co}:\text{Rh}$) montada sobre un vibrador electromagnético, cuya señal periódica de velocidad es lineal con el tiempo. Los espectros fueron obtenidos entre 4.2 K y temperatura ambiente a una velocidad máxima de 10 mm/s, siendo finalmente ajustados por un único valor de campo hiperfino en el caso de las partículas de $\alpha\text{-Fe}$ o por una distribución de campos hiperfinos en el caso de las aleaciones Fe-Co.

2.2.10. Magnetometría de vibración (VSM)

Existen diversas técnicas para la medida del momento magnético de sustancias ferromagnéticas. Estas técnicas se basan en la medida de la tensión inducida en un sistema de bobinas detectoras cuando varía el flujo magnético que las atraviesa, según la ley de Faraday.³¹

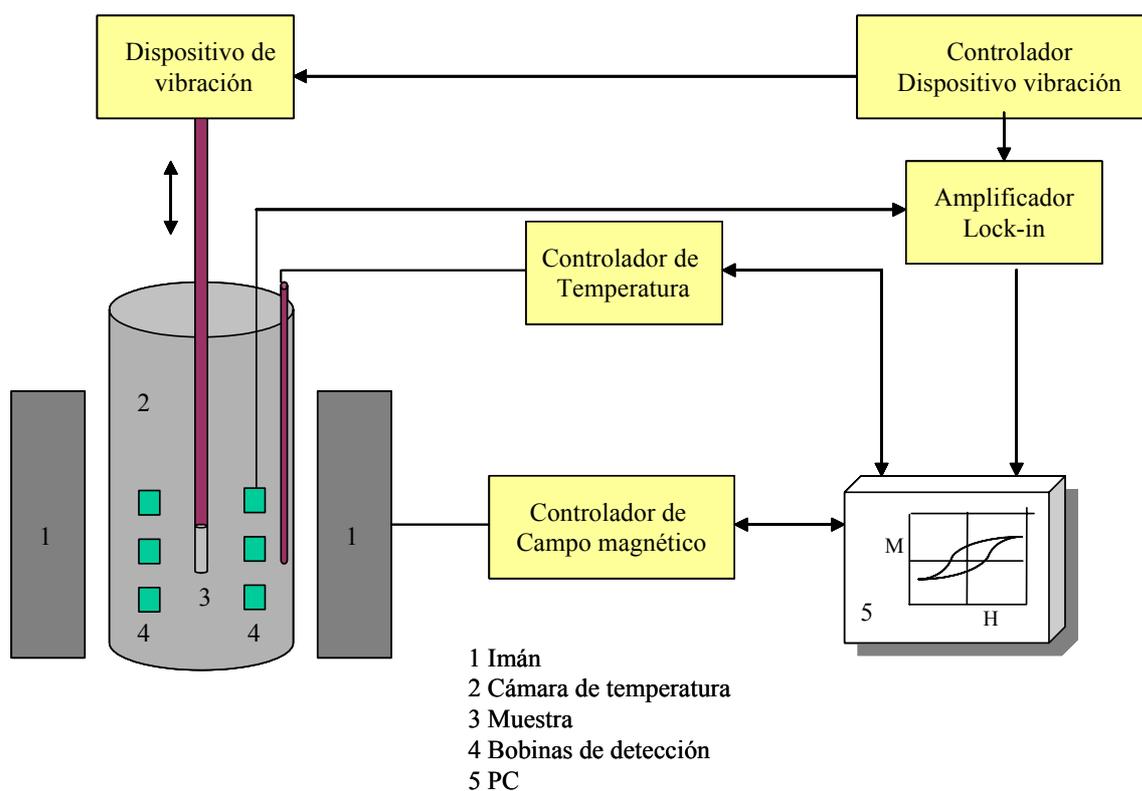


Fig. 2.10.- Diagrama ilustrativo del magnetómetro de vibración MLVSM9-MAGLAB.

Las curvas de histéresis de las diferentes muestras metálicas analizadas fueron obtenidas empleando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) (MLVSM9 MagLab 9 T, Oxford Instruments) (Fig. 2.10), en donde la muestra, colocada en el interior de una cápsula, se hizo vibrar a una frecuencia determinada en presencia de un campo magnético de intensidad constante (H), induciéndose una señal de voltaje en las bobinas detectoras por variación del flujo magnético que las atraviesa, el cual es proporcional al momento magnético de la muestra problema.³² Esta señal de voltaje es medida por un detector

amplificador en fase que la transforma en valores de momento magnético, para lo cual el aparato se calibró con una muestra de imanación conocida (Ni).

Los ciclos de histéresis se obtuvieron a temperatura ambiente tras aplicar un campo magnético de saturación de 3 T y haciendo vibrar la muestra a una frecuencia de 55 Hz. De estos ciclos fueron determinados, para cada una de las muestras metálicas, los valores de imanación de saturación (M_s), imanación remanente (M_r), coercitividad (H_c) y cuadratura de la curva de histéresis ($S_q = M_r/M_s$). Los valores de M_s se obtuvieron extrapolando a campo infinito los valores de la imanación en el rango de campos en que ésta aumenta linealmente con la relación $1/H$. Asimismo, se determinaron los valores de M_s para estas muestras, tras ser sometidas a unas condiciones de oxidación drásticas (Sección 2.1.4), con objeto de evaluar la estabilidad de las mismas frente a la corrosión.

Los valores de intensidad del campo magnético (H) fueron corregidos de acuerdo con la existencia de campos desimanadores (H_d) debidos a la forma cilíndrica de la muestra y suponiendo un grado de empaquetamiento (ρ) de 0.3 según la expresión 2.11:

$$H_{\text{real}} = H_0 - \rho H_d \quad [2.11]$$

en donde:

$$H_d = N_d M \quad [2.12]$$

siendo H_{real} la intensidad de campo real, H_0 el campo aplicado, H_d el campo desimanador, M la imanación de la muestra y N_d el factor desimanador que depende de la forma de la muestra. Dada la forma cilíndrica de las pastillas, los factores desimanadores no tienen un valor exacto, por lo que se ha utilizado la aproximación balística para su cálculo.³³ Así, el valor utilizado de N_d , según la relación diámetro/longitud de la pastilla (~ 1), es de 0.33. Por tanto la expresión 2.11, queda como:

$$H_{\text{real}} = H_0 - 0.000684 M \quad [2.13]$$

en donde H_{real} y H_0 vienen expresados en Teslas (T) y M en $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$, para lo cual se ha considerado una densidad para las muestras metálicas de $5.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.⁶

Finalmente, para determinar el volumen de activación (V_a) de las muestras metálicas con mejores propiedades magnéticas, se empleó la ecuación 2.14:

$$V_a = \frac{\kappa T (\chi_{irr})_{max}}{M_s S_{max}} \cdot 10^3 \quad [2.14]$$

en donde V_a es el volumen de activación (cm^3), κ es la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), T es la temperatura (K), $(\chi_{irr})_{max}$ es la susceptibilidad irreversible máxima ($\text{emu} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ T}^{-1}$), S_{max} es la viscosidad magnética máxima ($\text{emu} \cdot \text{cm}^{-3}$) y M_s es la magnetización de saturación ($\text{emu} \cdot \text{cm}^{-3}$).

El valor $(\chi_{irr})_{max}$ se determinó a partir del valor máximo de la derivada de la curva de remanencia DCD (Apéndice II), mientras que el valor S_{max} se obtuvo a partir de los valores de viscosidad magnética (S) obtenidos en función del campo desimanador aplicado (Apéndice II).^{32,34}

La curva de remanencia DCD para las muestras analizadas se obtuvo a partir de del estado de imanación de saturación de las mismas, tras la aplicación de un campo de 3 T, y por medición de la imanación remanente (M_r) obtenida tras la aplicación y eliminación de campos desimanadores crecientes entre 0 y 0.5 T. Asimismo, los valores de S fueron determinados a partir de la pendiente de la zona en la que la imanación varía linealmente con $\ln t$, y en presencia de campos desimanadores comprendidos entre 0.05 y 0.4 T.

El volumen de activación (V_a) determinado para cada muestra se comparó con el volumen físico de la partícula (V_f) en cada caso, el cual se determinó considerando las partículas como elipsoides,³⁵ cuyo volumen es:

$$V_f = 4/3 \pi a^2 b \quad [2.15]$$

siendo b el radio de la dimensión mayor de la partícula y a el radio de las dimensiones menores, los cuales se determinaron por las imágenes de TEM.

Por último, también se evaluó el SFD para la muestra con mejores propiedades magnéticas a partir de la anchura a media altura de la primera derivada de su correspondiente curva de remanencia DCD previamente normalizada (Apéndice II).^{36,37}

2.3 REFERENCIAS

1. K. Yamashita, T. Harada, H. Kurokawa, K. Inaba, H. Sadamura, T. Moriya and J. Kawano, *Toda Kogyo Corp.*, European Patent Application JP 157831/91 (1991).
2. S. Hisano, K. Saito, S. Aizawa, K. Sano, K. Matsumoto and K. Murata, *Dowa Mining Co., Ltd.*, Tokyo, Japan. US Patent 5591535, (1997).
3. N.O. Nuñez, P. Tartaj, M.P. Morales, P. Bonville and C.J. Serna, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 3119.
4. X.Q. Zhao, B.X. Liu, Y. Liang and Z.Q. Hu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **164** (1996) 401.
5. R. Mendoza-Reséndez, M.P. Morales, C.J. Serna, R. Pozas, M. Ocaña and P. Bonville, *Nanotechnology* (2005) (in press).
6. K. Okamoto, Y. Okazaki, N. Nagai and S. Uedaira, *J. Magn. Magn. Mater.*, **155** (1996) 60.
7. L.V. Azároff, *Elements of X-ray Crystallography*, McGraw-Hill: New Cork, USA, (1968).
8. J. Raugier and A. Filhol (CelRef), ILL Grenoble, France, P.C. Version (1991).
9. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B*, 5th Edition, Ed. John Wiley & Sons (1997).
10. V.C. Farmer, *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, Vol.4, Ed. Adlard & Son Ltd.(1974).
11. G. Turrell, *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press, London and New York (1972).
12. L. Genzel and T.P. Martin, *Phys. Status Solid. B*, **51** (1972) 91.
13. L. Genzel and T.P. Martin, *Surf. Sci.*, **34** (1973) 33.
14. S. Hayashi, N. Nakamori and H. Kanamori, *J. Opt. Soc. Jpn.*, **46** (1979) 176.
15. H.C. Van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, John Willey and Sons, New York (1957).
16. D.B. Willians and C.B. Cater, *Transmission Electron Microscopy. A textbook for materials science*, Ed. Plenum Press, New York (1996).
17. R. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Claredon Press: Oxford, UK, (1987).

18. R.C. Mackenzie, *The Differential Thermal Investigations of Clays*, Min. Soc., (1957) p 456.
19. J. Bermúdez, *Espectro Continuo y Espectro Característico de radiación X*, Cap. 2 en: “Teoría y Práctica de la Espectroscopía de R-X”, Alambra, Madrid (1967).
20. D. Briggs and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, John Willey & Sons, New York (1983).
21. M.P. Seah and W.A. Dench, *Sur. Int. Anal.*, **1** (1979) 1.
22. D.A. Shirley, *Phys. Rev. B.*, **5** (1972) 40709.
23. D.J. Shaw, *Introducción a la Química de Superficies y Coloides*, Alambra, Madrid (1977).
24. R.O. James and G.A. Parks, *Surface Colloid Sci.*, **12** (1982) 119.
25. R.J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, Londres (1990).
26. L. Sigg and W. Stumm, *Colloid Surface*, **2** (1981) 101.
27. J.P. Jolivet, *Modeling of the Oxide-Solution Interface*, Chap. 7 in: “Metal Oxide Chemistry and Synthesis”, John Wiley & Sons, LTD, New York (2000).
28. P. Malet, G. Munuera and A. Caballero, *J. Catal.*, **115** (1989) 567.
29. G.K. Wertheim, *The Mössbauer Effect*, Academic Press. New York and Londres (1964).
30. H. Franesfelder, *The Mössbauer Effect*, W.A. Benjamin, New York (1962).
31. W. Edward Gettys, F.J. Séller and M. J. Skove, *Física Clásica y Moderna*, McGraw-Hill, Madrid (1995), p. 734.
32. R.W. Chantrell and K. O’Grady, *Phys. D: Appl. Phys.*, **25** (1992) 1.
33. R.I. Joseph, *J. Appl. Phys.*, **37** (1966) 4639.
34. R.W. Chantrell, *J. Magn. Magn. Mater.*, **95** (1991) 365.
35. M.P. Morales, S.A. Walton, L.S. Prichard, C.J. Serna, D.P.E. Dickson and K. O’Grady, *J. Magn. Magn. Mater.*, **190** (1998) 357.
36. M.P. Morales, C.J. Serna, K. O’Grady, L.S. Prichard, J.A. Hutchings, G.H. Milford and D.P.E. Dickson, *J. Magn. Magn. Mater.*, **193** (1999) 314.
37. K. O’Grady, *IEEE Trans. Magn. Mater.*, **26** (1990) 1870.

Resultados y Discusión

Capítulo III

Partículas de α -Fe sin protección

3.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE GOETITA

Con objeto de establecer las condiciones experimentales (concentración de reactivos, relación molar $\text{CO}_3^{2-}/\text{Fe(II)}$, temperatura y flujo de aire) necesarias para la obtención de precursores uniformes de goetita (α -FeOOH) con forma de partícula acicular y tamaño en el rango nanométrico, mediante el procedimiento elegido en este trabajo (Sección 2.1.1), se llevó a cabo un estudio sistemático de los efectos de las distintas variables sobre la composición, estructura cristalina y tamaño y forma de las partículas resultantes.

3.1.1. Efectos de las variables experimentales sobre la composición y estructura cristalina de las partículas formadas

Para analizar la influencia de la relación molar $\text{CO}_3^{2-}/\text{Fe(II)}$ (R) sobre las características de las partículas obtenidas, se mantuvo constante la concentración inicial de Fe(II) ($0.075 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), la temperatura (40°C) y el flujo de aire ($2 \text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$). En estas condiciones, solamente precipitaron partículas aciculares de goetita para una relación $\text{CO}_3^{2-}/\text{Fe(II)}$ (R) ≥ 1.5 . A valores de $R < 1.5$ (0.75), se detectó una mezcla de la anterior fase y lepidocrocita (γ -FeOOH) (Fig. 3.1). Este resultado está de acuerdo con observaciones previas, según las cuales la presencia de aniones carbonato en el medio de reacción favorece la formación de goetita sobre la de lepidocrocita.¹ Aunque el papel de estos aniones aún no ha sido claramente establecido, se ha sugerido que se adsorben específicamente sobre la unidad estructural inicialmente formada, que es común para goetita y lepidocrocita (cadenas dobles de octaedros $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ que comparten aristas) (Apéndice I). Ello dificulta el enlace posterior entre estas unidades compartiendo aristas, necesaria para la formación de lepidocrocita (Apéndice I), por lo que se favorece la precipitación de goetita.^{1,2}

La influencia de la concentración de Fe(II) se estudió manteniendo constantes la temperatura de envejecimiento (40°C) y el flujo de aire ($2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$) y la relación molar $\text{CO}_3^{2-}/\text{Fe(II)}$ (R) en el valor mínimo necesario para obtener únicamente goetita ($R = 1.5$). En estas condiciones, solo se obtuvieron partículas de goetita para concentraciones de Fe(II) $\geq 0.075 \text{ mol dm}^{-3}$ hasta alcanzar una concentración máxima de $0.6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, por

encima de la cual, la disolución de FeSO_4 alcanza la saturación, mientras que para concentraciones de $\text{Fe(II)} < 0.075 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ($0.032 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), apareció una mezcla de goetita y lepidocrocita (Fig. 3.2). Puesto que la formación de goetita frente a la lepidocrocita se favorece por velocidades de oxidación lentas,^{1,3} la aparición de lepidocrocita en estas condiciones, podría atribuirse al aumento en la velocidad de oxidación que se produce como consecuencia del aumento de la solubilidad del O_2 , al disminuir la fuerza iónica del medio.

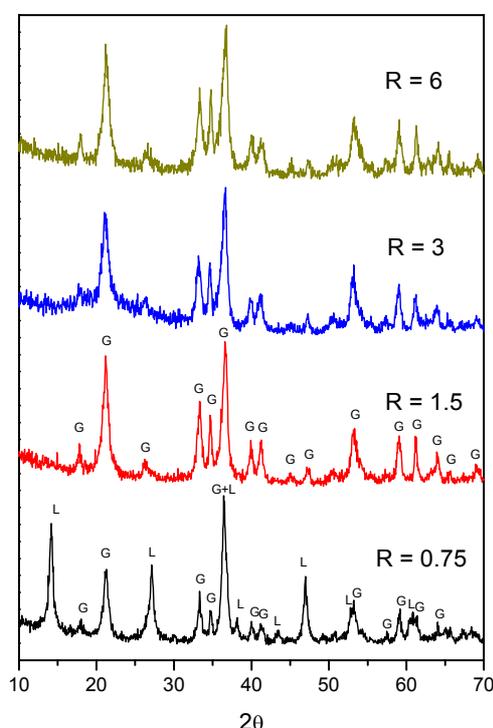


Fig. 3.1.- Difractogramas de $R-X$ para las muestras obtenidas a partir de disoluciones $0.075 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de FeSO_4 precipitadas con cantidades variables de aniones $\text{CO}_3^{=}$ y envejecidas a 40°C con un flujo de aire de $2 \text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. (R = relación molar $\text{CO}_3^{=}/\text{Fe(II)}$; G = goetita; L = lepidocrocita).

De este estudio, también se pudo concluir que el factor que más críticamente afecta a la composición y estructura cristalina de las fases resultantes es la temperatura. Así, para disoluciones de FeSO_4 y Na_2CO_3 con concentraciones iniciales de $0.075 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ y $0.112 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, respectivamente ($R = 1.5$), oxidadas mediante burbujeo de aire con

flujo constante ($2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), sólo se formó goetita como única fase cristalina a una temperatura de 40°C (Fig. 3.3). A temperaturas más bajas, se observaron mezclas de goetita y lepidocrocita (10 - 25°C) o un precipitado amorfo (0°C), mientras que a mayores temperaturas (60°C), se detectó únicamente magnetita (Fe_3O_4) (Fig. 3.3). La formación de esta última fase se debe obviamente a un proceso de oxidación incompleto, que puede ser explicado por el descenso de la solubilidad del O_2 en agua al aumentar la temperatura.^{3,4} La aparición de lepidocrocita a temperaturas inferiores a 40°C , puede ser atribuida al aumento de la velocidad de oxidación como consecuencia de la mayor solubilidad del O_2 en agua al disminuir la temperatura.^{3,4} Finalmente, la presencia de precipitados amorfos se atribuye a las bajas temperaturas empleadas.

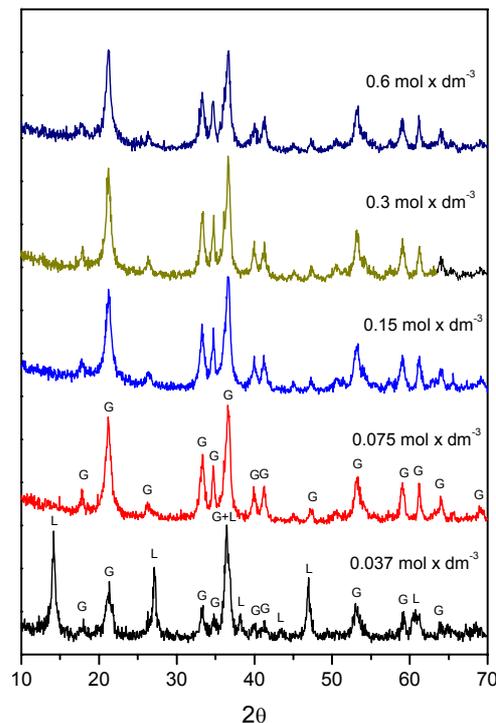


Fig. 3.2.- Difractogramas de R-X de las muestras obtenidas a partir de disoluciones con concentraciones variables de FeSO_4 , manteniendo constante la temperatura de envejecimiento (40°C), el flujo de aire ($2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$) y la relación molar $\text{CO}_3^{2-}/\text{Fe(II)}$ ($R = 1.5$). (G = goetita, L = lepidocrocita).

Los efectos del flujo de aire se investigaron para disoluciones $0.075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de FeSO_4 y $0.112 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de Na_2CO_3 ($R = 1.5$), precipitadas y envejecidas a 40°C . Como se

observa en la Fig. 3.4, la formación de partículas de goetita requiere un flujo de aire comprendido entre 0.5 y $2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, puesto que, como cabría esperar, a valores más altos de esta magnitud ($4 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) apareció una mezcla de goetita y lepidocrocita.^{1,3} En ausencia de burbujeo sólo se detectó magnetita, indicando que el proceso de oxidación es incompleto en estas condiciones.

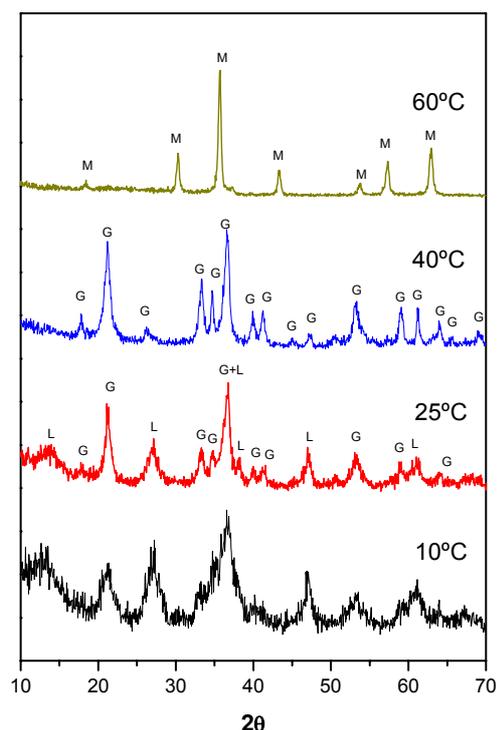


Fig. 3.3.- Difractogramas de R-X de las muestras obtenidas a partir de disoluciones $0.075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de FeSO_4 precipitadas con disoluciones $0.112 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de Na_2CO_3 ($R = 1.5$) y envejecidas a diferentes temperaturas, con un flujo de aire constante de $2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (M = magnetita; G = goetita; L = lepidocrocita).

Por tanto, se concluye de los resultados anteriores que la formación de goetita pura mediante el método aquí descrito, tiene lugar a una velocidad de oxidación de Fe(II) a Fe(III) bastante específica, que requiere un ajuste preciso de las condiciones experimentales (temperatura, concentración de Fe(II), flujo de aire y relación molar $\text{CO}_3^{2-}/\text{Fe(II)}$).

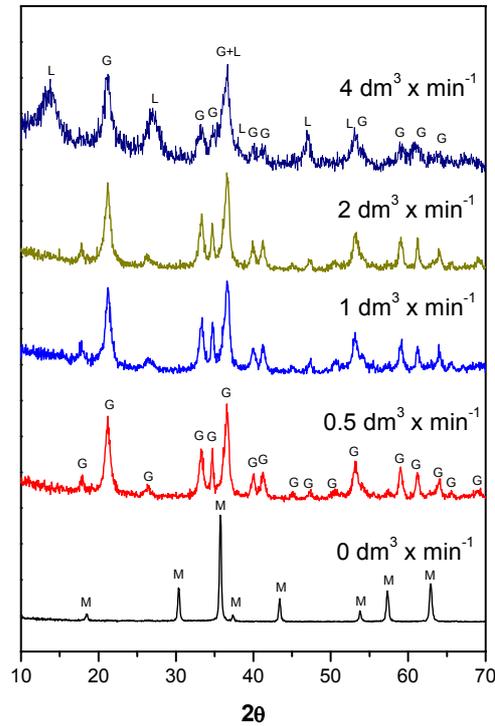


Fig. 3.4.- Difractogramas de R-X de las muestras obtenidas a partir de disoluciones de FeSO_4 ($0.075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) precipitadas con disoluciones de Na_2CO_3 ($0.112 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) ($R = 1.5$), y envejecidas a 40°C con diferentes flujos de aire. (M = magnetita; G = goetita; L = lepidocrocita).

3.1.2. Efectos de las condiciones experimentales de síntesis sobre el tamaño y forma de las partículas de goetita

En el estrecho rango de condiciones experimentales requerido para la obtención de goetita como única fase cristalina, el tamaño de partícula estaba determinado por las condiciones experimentales empleadas en cada caso (Fig. 3.5) (Tabla 3.1).

Así, la longitud y la anchura de las partículas de goetita aumentaron desde 103 a 200 nm y desde 20 a 43 nm, respectivamente cuando la concentración de Fe(II) se incrementó desde 0.075 a $0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, manteniendo constantes la temperatura (40°C), el flujo de aire ($2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) y la relación molar $\text{CO}_3^{=}/\text{Fe(II)}$ ($R = 1.5$), si bien la relación axial de las mismas fue similar en ambos casos (~ 5) (Tabla 3.1). Debe notarse que la distribución de tamaños de partícula también varió con la concentración de Fe(II), especialmente para concentraciones inferiores a $0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Así, cuando la concentración de Fe(II) se incrementó desde 0.075 a $0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, se observó un descenso

en el grado de polidispersidad (desviación estándar relativa) en la relación axial de las partículas desde un 40% a un 30%, no experimentando éste último valor cambios significativos para concentraciones de Fe (II) $\geq 0.15 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Tabla 3.1).

Tabla 3.1.- Longitud (L), anchura (A) y relación axial (L/A) para las partículas de goetita obtenidas usando diferentes condiciones experimentales (temperatura de envejecimiento = 40°C). La desviación estándar relativa de las dimensiones se incluye entre paréntesis.

Muestra	[FeSO ₄] mol·dm ⁻³	[Na ₂ CO ₃] mol·dm ⁻³	Rel. molar CO ₃ ⁼ /Fe(II)	Flujo de Aire (dm ³ ·min ⁻¹)	L (nm)	A (nm)	L/A
	0.075	0.450	6.0	2	87 (38%)	17 (35%)	5.8 (48%)
	0.075	0.225	3.0	2	83 (38%)	14 (36%)	6.9 (49%)
	0.075	0.112	1.5	2	103 (36%)	20 (35%)	5.1 (40%)
G	0.150	0.225	1.5	2	120 (21%)	24 (29%)	5.2 (30%)
	0.300	0.450	1.5	2	135 (25%)	27 (30%)	4.8 (31%)
	0.600	0.900	1.5	2	200 (17%)	43 (25%)	4.9 (28%)
	0.075	0.112	1.5	1	130 (33%)	20 (40%)	6.9 (46%)
	0.075	0.112	1.5	0.5	153 (35%)	23 (43%)	7.9 (50%)

El aumento de la relación molar CO₃⁼/Fe(II) (R) dio lugar a variaciones en el tamaño de partícula, aunque menos importantes que las descritas anteriormente. Así, cuando R aumentó desde 1.5 hasta 3, manteniendo constantes la temperatura (40°C), el flujo de aire (2 dm³·min⁻¹) y la concentración de Fe(II) (0.075 mol·dm⁻³), la longitud y la anchura de las partículas de goetita obtenidas disminuyeron ligeramente (desde 103 a 83 nm y desde 20 a 14 nm, respectivamente) y la relación axial de las mismas aumentó (desde 5.1 a 6.9), observándose también un aumento en el grado de polidispersidad en la relación axial de las partículas obtenidas (Tabla 3.1). Un mayor incremento de R (desde 3 hasta 6), no produjo importantes variaciones de estos parámetros morfológicos (Tabla 3.1).

Finalmente, la disminución del flujo de aire (desde 2 a 0.5 dm³·min⁻¹), manteniendo constante las demás condiciones experimentales (disoluciones 0.075 mol·dm⁻³ de FeSO₄ y 0.112 mol·dm⁻³ de Na₂CO₃, R = 1.5, temperatura = 40°C) también dio lugar a

un aumento de la longitud (desde 103 a 153 nm) y de la relación axial (desde 5.1 a 7.9) de las partículas de goetita obtenidas, observándose asimismo un incremento en el grado de polidispersidad de la relación axial (Tabla 3.1).

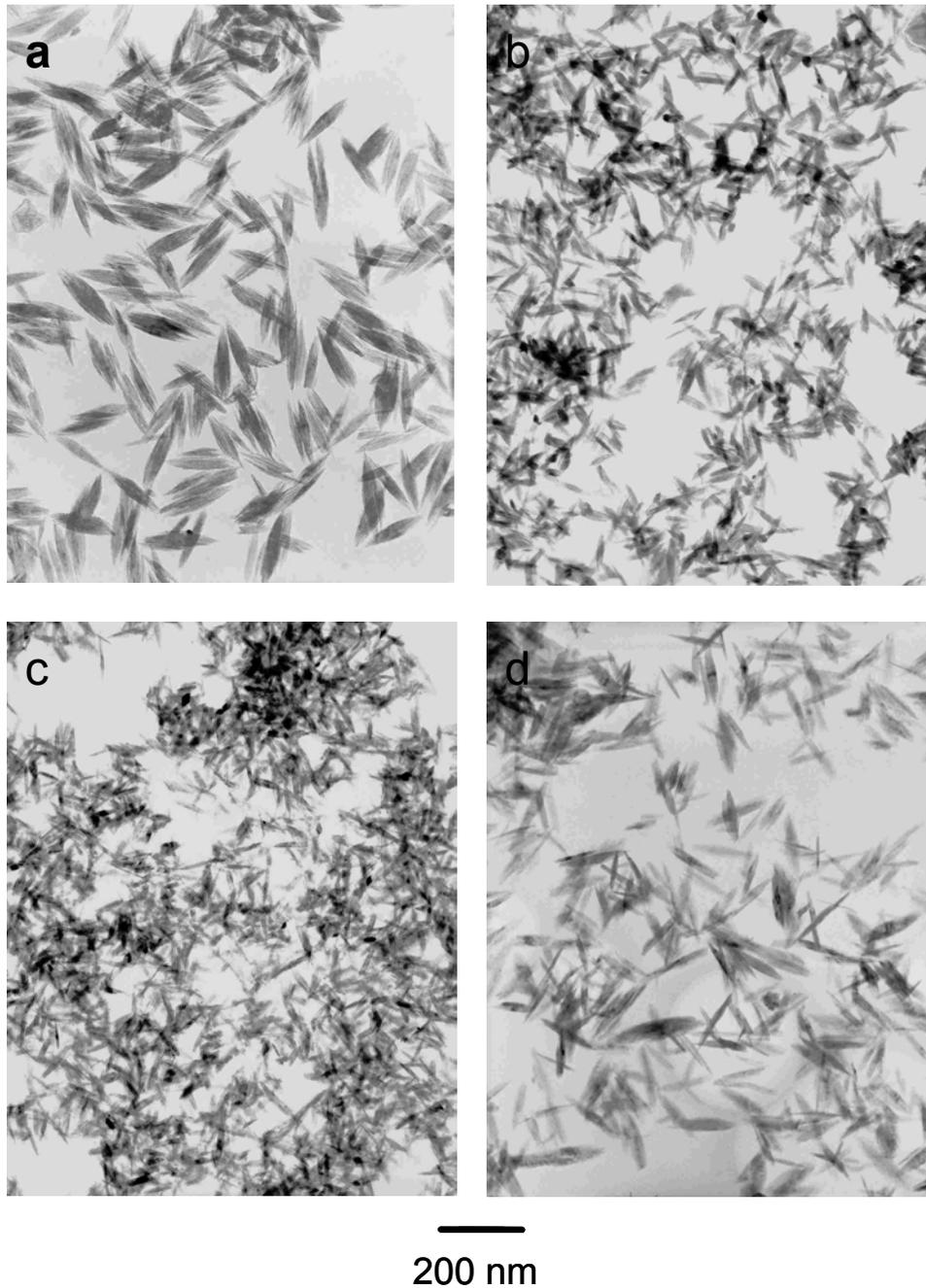


Fig. 3.5.- Imágenes de TEM de las muestras de goetita de longitud 200 nm (a), 120 nm (b), 87 nm (c) y 153 nm (d) obtenidas en las condiciones descritas en la Tabla 3.1.

3.1.2.1. Mecanismo de formación de las partículas de goetita

Recientemente, Jolivet *et al.*^{5,6} han propuesto un modelo que permite explicar las variaciones de tamaño de partículas coloidales de magnetita obtenidas por precipitación en disoluciones acuosas. En este modelo, la tensión superficial de las partículas no se considera constante como en un tratamiento clásico de precipitación, sino que depende de las condiciones fisicoquímicas de la síntesis, fundamentalmente del pH de la disolución, alcanzando un valor máximo a un pH similar al punto isoeléctrico (IEP). Por tanto, en aquellos sistemas en el que el pH de precipitación sea próximo al IEP, el tamaño de partícula tenderá a aumentar para así disminuir la tensión superficial.

Con objeto de explicar, utilizando el modelo de Jolivet *et al.*, las variaciones del tamaño de partícula observadas entre las distintas muestras de goetita obtenidas, se registró la evolución del pH con el tiempo de reacción en todos los casos, para determinar el pH de formación de la goetita.

Como cabría esperar, las mayores diferencias entre la forma de las curvas pH vs. t , se detectaron para los sistemas con distinto valor de la relación $\text{CO}_3^{2-}/\text{Fe(II)}$ (R) como se observa en la Fig. 3.6 para el caso de las muestras obtenidas con $R = 1.5, 3$ y 6 (Tabla 3.1), manteniendo constantes la concentración de Fe(II) ($0.075 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) y los demás parámetros experimentales (flujo de aire = $2 \text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ y temperatura = 40°C). En esta figura puede observarse, además, que las variaciones de pH más importantes durante el tiempo de reacción (t_r), tuvieron lugar para los valores más bajos de R (1.5). En este caso, se pueden distinguir cuatro regiones en la curva de pH: región I (desde $t_e = 0$ a 8 min) con un descenso de pH (desde 9.3 a 7.9); región II (desde $t_r = 8$ a 15 min), con un aumento de pH (desde 7.9 a 8.8); región III (desde $t_r = 15$ a 30 min), en la que se mantiene el pH casi constante y, finalmente, región IV (desde $t_r = 30$ a 120 min), con un continuo y lento incremento de pH (desde 9.1 a 9.7).

Hay que señalar que en todos los casos, el color de la dispersión cambió durante el proceso de síntesis. Así, tras la mezcla de las disoluciones de Fe(II) y de CO_3^{2-} , se formó inicialmente un precipitado de color blanco-verdoso, que cambió al avanzar la oxidación, en primer lugar, a verde oscuro y finalmente al naranja-amarillento característico de la goetita, sugiriendo la formación de diversas fases intermedias durante el proceso de

síntesis. Con el fin de confirmar estos cambios de fase, se investigó el mecanismo de formación de la goetita en detalle, mediante la determinación por XRD de la estructura cristalina de los precipitados, y el análisis químico de las concentraciones de cationes Fe y aniones carbonato presentes en los líquidos sobrenadantes, obtenidos a diferentes tiempos de reacción.

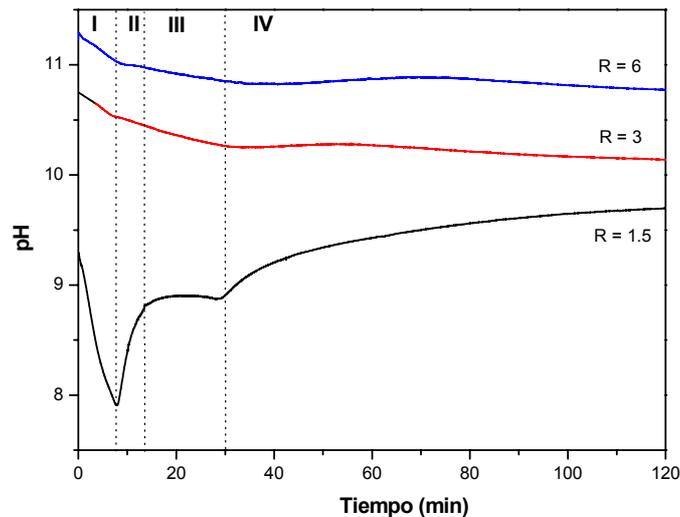
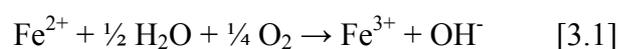


Fig. 3.6.- Variación del pH en función del tiempo de reacción para diferentes relaciones molares $\text{CO}_3^{2-}/\text{Fe(II)}$ (R), manteniéndose constantes la concentración de Fe(II) ($0.075 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), la temperatura (40°C) y el flujo de aire ($2 \text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$).

Parece razonable asumir que la fase precipitada inicialmente en disoluciones alcalinas que contienen Fe(II) y aniones CO_3^{2-} consiste en FeCO_3 (precipitado blanco-verdoso), ya que en estas condiciones es altamente insoluble.⁷ Esta fase debe de ser de naturaleza amorfa puesto que no se detectó por XRD (Fig. 3.7). A partir del análisis químico del líquido sobrenadante recogido por filtración, se detectó que tras la mezcla de los reactivos, permanecieron en disolución una pequeña cantidad de cationes Fe(II) ($\sim 0.001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $\sim 1.4\%$), los cuales comenzarían a oxidarse en aire según la reacción:



A partir de los difractogramas de R-X correspondientes a los sólidos obtenidos tras 2 minutos de reacción (Fig. 3.7), se puede concluir que este proceso de oxidación dio

lugar a la formación de una fase sólida formada por una mezcla de los denominados *green-rust* de sulfatos^{8,9} y de carbonatos⁹⁻¹² (precipitado verde intenso) (Apéndice I) por reacción entre el Fe(III) generado y los cationes de Fe(II) que permanecen en disolución, y que viene descrito por:



donde A representa los aniones SO_4^- ó CO_3^- .

El proceso global implica un descenso de pH de acuerdo con:

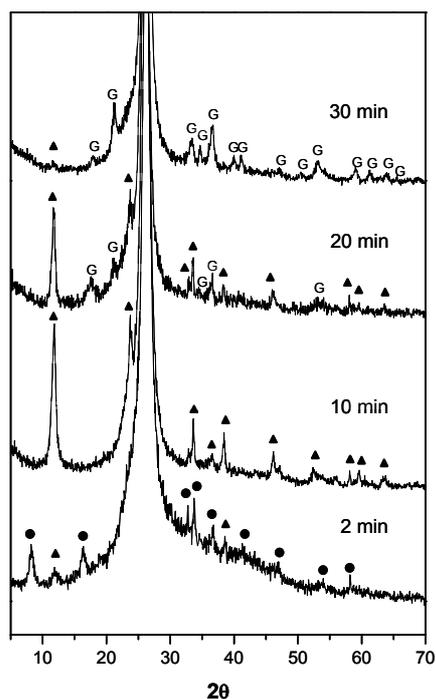
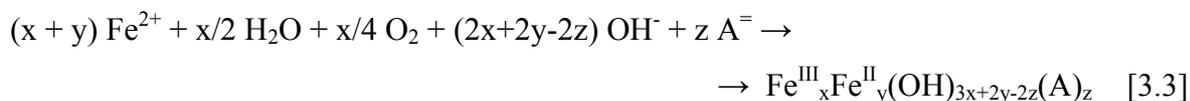


Fig. 3.7.- Difractogramas de R-X de los sólidos obtenidos durante el proceso de envejecimiento para una relación molar $\text{CO}_3^{2-}/\text{Fe(II)} = 1.5$. Símbolos: (▲) “green-rust” de carbonatos, (●) “green-rust” de sulfatos y (G) goetita. El pico intenso a $\sim 26^\circ$ se debe a la lámina de Mylar.

Durante los primeros 10 minutos de reacción, el *green-rust* de sulfatos desapareció aumentando progresivamente la cantidad del *green-rust* de carbonatos (Fig.

3.7). Consecuentemente, durante este periodo, la disolución debe empobrecerse continuamente en Fe(II), lo que afecta al equilibrio de precipitación de FeCO_3 produciendo una disolución progresiva del mismo y la posterior hidrólisis de los carbonatos liberados. En el rango de pH en el que tiene lugar la reacción (8-9), éste último proceso implica la formación de H_2CO_3 (Fig. 3.8) y, puesto que trabajamos en un sistema abierto, se liberará CO_2 , disminuyendo la concentración de especies carbonato en el medio de reacción, lo cual dará lugar a un progresivo aumento de pH. Por tanto, la evolución del pH durante las primeras etapas de oxidación vendrá determinada por el efecto combinado de estas dos reacciones: la formación de *green-rust* y la hidrólisis de carbonatos. De acuerdo con las variaciones de pH observadas, el primer proceso debe predominar en la región I (descenso de pH), mientras que la hidrólisis de carbonatos lo haría en la región II (aumento de pH).

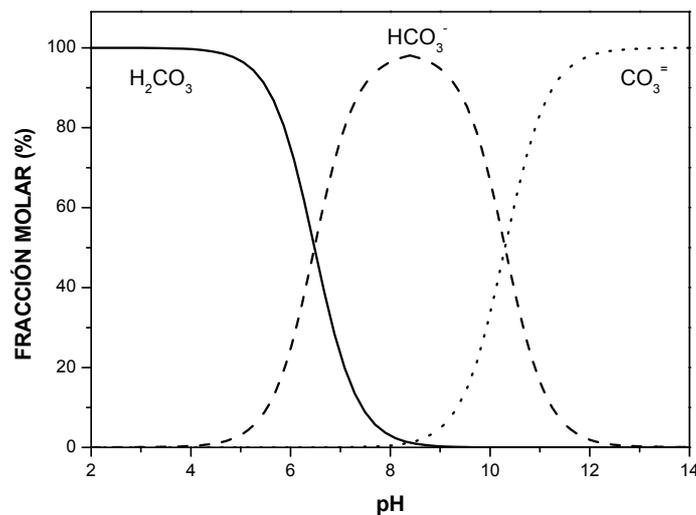
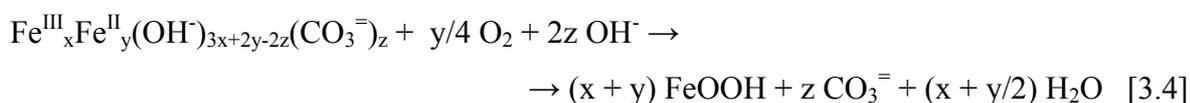


Fig. 3.8.- Fracción molar de las especies carbonato en disolución acuosa en función del pH.

La formación del *green-rust* merece algunos comentarios. Es conocido que la relación Fe(III)/Fe(II) en el *green-rust* no es constante, sino que varía entre ciertos límites que aún no se han establecido claramente.¹³ En nuestro caso, es razonable asumir que el *green-rust* inicialmente formado esté empobrecido en Fe(III) y que, conforme la oxidación avanza, el contenido de Fe(III) aumente hasta alcanzar la relación máxima Fe(III)/Fe(II) admitida por la estructura, que tiene lugar probablemente en la región II (Fig. 3.6), puesto que el color de la suspensión aún se mantiene verde intenso al final de la misma. A partir

de este momento, un progreso en la oxidación dará lugar a la descomposición del *green-rust* produciendo FeOOH mediante la reacción:



lo cual fue confirmado por el difractograma de R-X de la muestra obtenida tras 20 minutos de envejecimiento, que muestra las primeras trazas de goetita¹⁴ junto con el *green-rust* aún predominante (Fig. 3.7). Este proceso está de acuerdo con el progresivo cambio del color de la dispersión, de verde oscuro a marrón-amarillento, característico de α -FeOOH, observado en la región III. El *plateau* de pH asociado a esta región puede ser el resultado de dos efectos opuestos: el descenso de pH que implica la formación de goetita (ecuación 3.4) y el aumento de pH debido a la hidrólisis de los carbonatos liberados de esta reacción. El primer proceso finaliza tras 30 min, de acuerdo con el difractograma de RX obtenido tras este tratamiento, en el que solamente se detecta goetita (Fig. 3.7) y con la ausencia de especies de hierro en disolución. El ligero y continuo aumento de pH detectado en la región IV (> 30 min) debe ser atribuido por tanto, a la eliminación de CO₂ proveniente de la hidrólisis de los carbonatos, que continúa hasta un pH ~ 9.5 (Fig. 3.8). El descenso de la concentración de especies carbonato en disolución (0.035 mol·dm⁻³) detectada al final del proceso respecto al valor inicial (0.056 mol·dm⁻³, tras la mezcla de las disoluciones de partida) estaría de acuerdo con esta interpretación.

Debe notarse que la forma de las curvas de pH frente al tiempo obtenidas para R = 1.5 y diferentes concentraciones de Fe(II) o flujos de aire (Tabla 3.1) muestran una forma similar a la considerada anteriormente, sugiriendo que el mecanismo de formación es también similar para estos casos. La única diferencia observada fue relativa al tiempo requerido para conseguir el pH mínimo y máximo, que fue menor al disminuir la concentración de Fe(II) o aumentar el flujo de aire, debido obviamente al aumento de la velocidad de oxidación.

Finalmente, para R > 1.5 (pH > 9.5), la cantidad total de especies carbonato en el reactor se mantiene casi constante durante el periodo entero de reacción, puesto que el contenido en carbonatos es muy alto y no se forma H₂CO₃ (Fig. 3.8). Por tanto, la ausencia

de cambios importantes en el pH en estos casos (Fig. 3.6) puede atribuirse al efecto tampón del sistema $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. El lento descenso de pH detectado durante los primeros 30 minutos de reacción podría asociarse a los procesos de formación y descomposición de *green-rust*, que da lugar a pequeñas variaciones de la cantidad de carbonatos presentes en disolución.

En conclusión, la formación de partículas puras de goetita por este método tiene lugar a valores de pH (determinados por la relación $\text{CO}_3^{2-}/\text{Fe(II)}$) entre 9 y 11, a través de la formación y posterior descomposición de una fase intermedia del tipo *green-rust* de carbonatos.

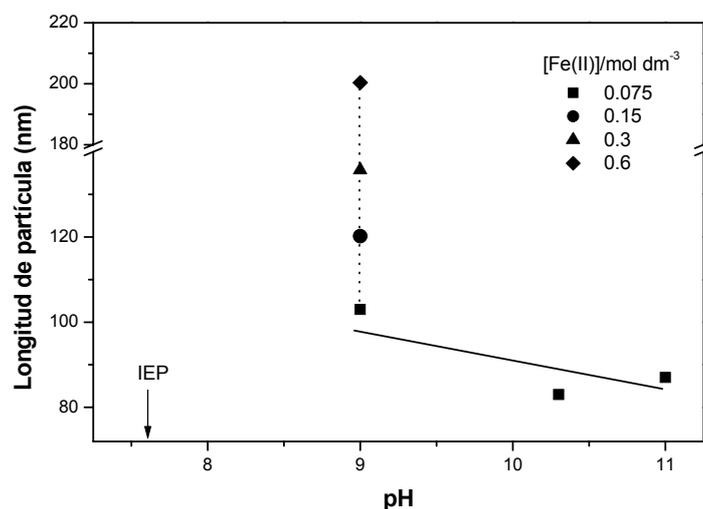


Fig. 3.9.- Longitud de las partículas de goetita obtenidas en función de su pH de formación para diferentes valores de R y concentración de $\text{Fe(II)} = 0.075 \text{ mol dm}^{-3}$ (línea continua) y para diferentes concentraciones de Fe(II) , manteniendo constante $R = 1.5$ (línea punteada). Los datos se han extraído de la Tabla 3.1 y Fig. 3.6.

En nuestro caso, y de acuerdo con las anteriores consideraciones, si se representa la longitud media de las partículas de goetita en función de su pH de formación para diferentes valores de R y las mismas concentraciones de Fe(II) ($0.075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) (Fig. 3.9), se observa claramente que las partículas de goetita más pequeñas ($\sim 80 \text{ nm}$) se obtuvieron a los pH más alejados (> 10) del IEP (7.6) determinado en este trabajo para la muestra de 120 nm de longitud como caso representativo (Fig. 3.10). Hay que mencionar que este

valor de IEP está dentro del amplio rango de valores publicados para diferentes muestras de goetita (6.5 - 9.5).^{5,15-18} En el caso de las muestras de goetita obtenidas para diferentes concentraciones de Fe(II) y un pH más cercano al IEP (manteniendo constante $R = 1.5$), el aumento del tamaño de partícula (Fig. 3.9) se debe al aumento de la concentración de partida de las sales de Fe(II), de acuerdo con la teoría clásica de nucleación y crecimiento.^{2,19} La pequeña disminución de tamaño observada al aumentar el pH (Fig. 3.9), también estaría de acuerdo con dicha teoría ya que el incremento de pH aumenta la velocidad de oxidación del *green-rust* (ecuación 3.4) y, por tanto, el número de núcleos formados, lo que conduciría a menores tamaños ya que la cantidad de Fe precipitada es la misma.

Por un razonamiento análogo podría explicarse el aumento de tamaño de partícula observado al disminuir el flujo de aire (Tabla 3.1), ya que así se originaría una disminución de la velocidad de oxidación del *green-rust* y, por tanto, la formación de un número menor de núcleos.^{20,21}

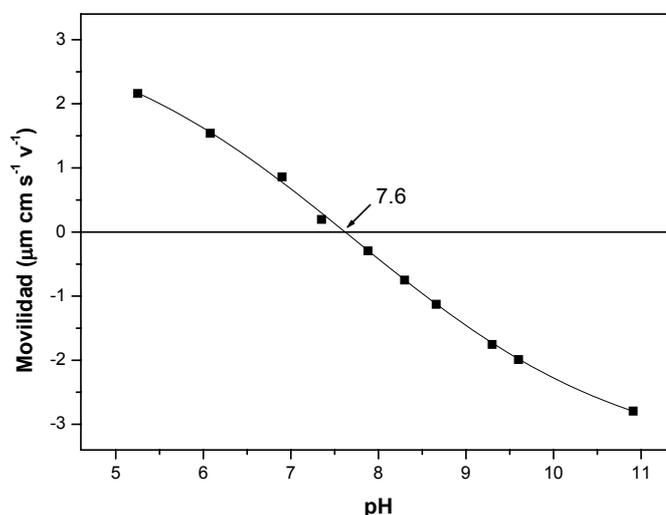


Fig. 3.10.- Movilidad electroforética medida en función del pH para la muestra de goetita constituida por partículas de 120 nm de longitud (muestra G) (Tabla 3.1).

De este estudio puede concluirse que mediante un ajuste preciso de las condiciones experimentales implicadas en el procedimiento de síntesis es posible obtener nanopartículas aciculares (relación axial ~ 5) de goetita con menores tamaños (longitud \sim

100 nm) que las obtenidas mediante este procedimiento por otros autores (longitud \geq 200 nm).^{22,23} Entre las muestras así obtenidas, la más idónea para la preparación de α -Fe es la constituida por partículas de longitud \sim 120 nm (muestra G) (Tabla 3.1) por ser la muestra de mayor uniformidad (menor grado de polidispersidad), razón por la cual se ha seleccionado para los estudios posteriores llevados a cabo en este trabajo.

3.1.3. Características estructurales de las partículas de goetita

Con el fin de obtener información adicional sobre la composición y las características estructurales de las partículas de goetita seleccionadas anteriormente (muestra G), éstas se caracterizaron mediante imágenes de TEM de alta resolución, difracción de electrones y espectroscopía IR.

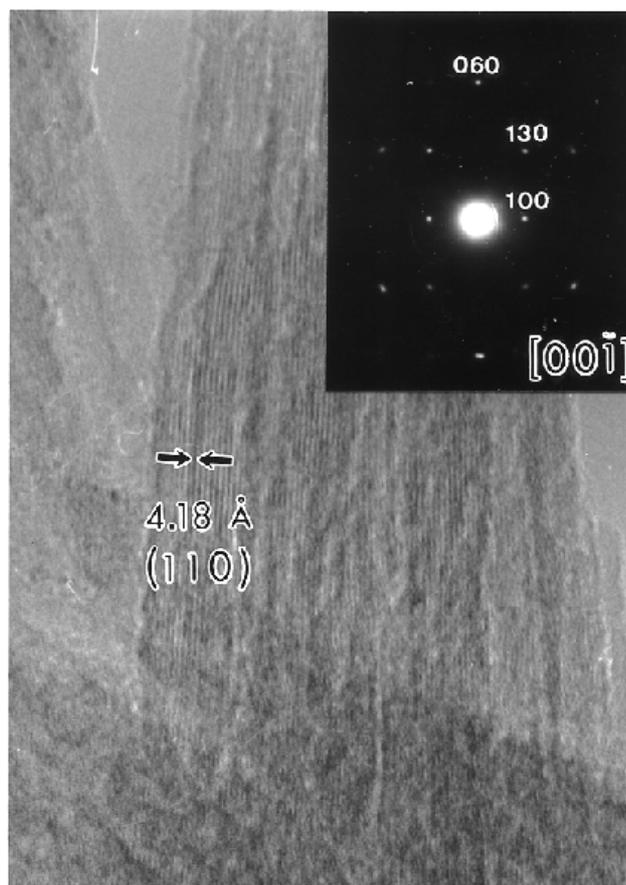


Fig. 3.11.- Imagen de TEM de alta resolución y diagrama de difracción de electrones de área selecta obtenidos para una partícula de la muestra G.

Mediante imágenes de TEM de alta resolución pudieron observarse los planos (110) de la goetita paralelos a la dimensión más larga de las partículas (Fig. 3.11), indicando que el eje *c* cristalográfico de la goetita es colinear con el eje morfológico más largo de las partículas, lo que está de acuerdo con el hábito de crecimiento cristalino de esta fase.²⁴ Esta observación también pone de manifiesto que las partículas precipitadas presenten un carácter monocristalino, lo cual es también consistente con el diagrama de difracción de electrones obtenido para un área seleccionada de una partícula, el cual consiste en una serie de puntos ordenados que pueden asignarse a los planos de la goetita (060), (130) y (100) (Fig. 3.11).

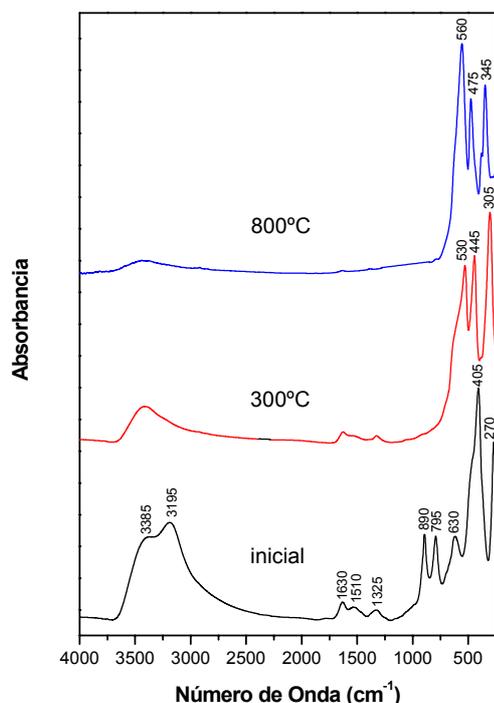


Fig. 3.12.- Espectro Infrarrojo obtenido para la muestra G inicial y después de ser calentada durante 4 horas en aire a diferentes temperaturas.

Como cabría esperar, el espectro infrarrojo (IR) de la muestra G (Fig. 3.12) presentaba las bandas características de los modos de tensión (3385 y 3195 cm^{-1}) y deformación de O-H (890 y 795 cm^{-1}) y las vibraciones de red Fe-O correspondientes a goetita ($< 700 \text{ cm}^{-1}$).²⁵ Sin embargo, en dicho espectro también se detectaron dos absorciones a 1510 y 1325 cm^{-1} , que indican la presencia de una pequeña cantidad de

aniones carbonato en la muestra.²⁶ La diferencia entre las frecuencias de estas dos bandas (185 cm^{-1}) sugiere que los aniones carbonato se adsorben sobre la superficie de las partículas de goetita con una configuración bidentada,^{15,26,27} lo cual explicaría que estas bandas no se puedan eliminar tras varios lavados con agua desionizada, comportamiento también observado por otros autores.¹

3.2. TRANSFORMACIÓN DE GOETITA A α -Fe

Para poder analizar los efectos de la incorporación de Co así como de la protección mediante recubrimiento o dopado con óxidos de aluminio ó itrio de los precursores de goetita, sobre la morfología y propiedades magnéticas de las partículas de α -Fe finales, se llevó a cabo un estudio exhaustivo de los procesos de deshidroxilación y reducción de los precursores puros (muestra G), y se evaluaron las propiedades magnéticas de las partículas de α -Fe resultantes.

3.2.1. Deshidroxilación de goetita

Las transformaciones producidas por el tratamiento térmico de los precursores de goetita se estudiaron en primer lugar mediante análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TG) (Fig. 3.13).

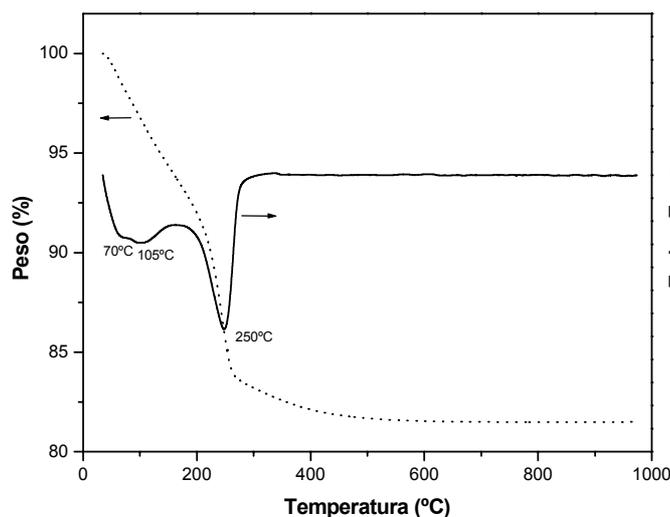


Fig. 3.13.- Curvas de Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Termogravimétrico (TG) obtenidas para la muestra G.

Como se puede observar, la curva DTA presenta un doblete endotérmico ancho entre 25 y 165°C y un fuerte pico endotérmico a 250°C. El doblete se puede atribuir a la eliminación de agua adsorbida (perdida de peso ~ 6.3%), mientras que el pico a 250°C debe estar relacionado con la deshidroxilación de goetita para dar hematites^{28,29} (ecuación 3.5), de acuerdo con el difractograma de R-X obtenido para la muestra G calentada a 300°C (Fig. 3.14).

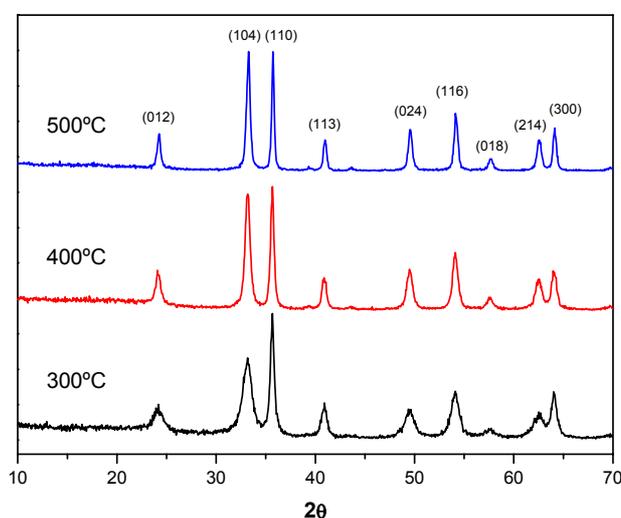
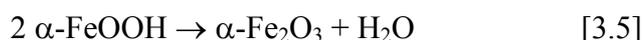


Fig. 3.14.- Difractogramas de R-X de la muestra G calentada a diferentes temperaturas.

En concordancia con esta asignación, la pérdida de peso observada en la curva TG entre 165 y 290°C (~ 10.3%) es similar al valor teórico calculado para este proceso de deshidroxilación (10.13%). En dicha curva, también se detectó una pérdida de peso pequeña entre 300 y 600°C (~ 1.7%) que se puede atribuir a la descomposición de los aniones carbonato puesto que las bandas IR asociadas a estos aniones (entre 1600 y 1300 cm^{-1}), aún presentes en el espectro de la muestra calentada a 300°C, desaparecieron tras calentar a 800°C (Fig. 3.12). Se debe mencionar que la variación observada en la posición de las bandas de IR de hematites ($< 600 \text{ cm}^{-1}$)³⁰ en los espectros de las muestras calentadas a diferentes temperaturas, deben atribuirse a cambios en la forma de las partículas,³¹ sugiriendo que se ha producido procesos de sinterización durante el calentamiento a 800°C. Es importante resaltar que en trabajos previos³²⁻³⁴ se ha observado que la hematites

resultante del calentamiento de goetita a temperaturas bajas ($\sim 300^\circ\text{C}$) contiene una pequeña cantidad de grupos OH residuales, cuya eliminación completa requiere un calentamiento a temperaturas más altas ($\sim 800^\circ\text{C}$) para su completa eliminación. Por tanto, no se puede descartar la posible contribución de este proceso a la pérdida de peso observada entre 300 y 600°C .

Con objeto de analizar más detalladamente los efectos de la temperatura de deshidroxilación sobre las características morfológicas y estructurales de las partículas de hematites, el precursor G se calentó a temperaturas crecientes ($< 800^\circ\text{C}$) a partir de la temperatura mínima de deshidroxilación determinada por DTA ($\sim 300^\circ\text{C}$) (la muestra resultante se denominó H). Mediante TEM se observó que las partículas de hematites obtenidas por calentamiento a 300°C , mantuvieron la morfología acicular, mientras que a 400°C se detectó el comienzo de la sinterización entre las mismas, proceso que fue más evidente a 500°C (Fig. 3.15).

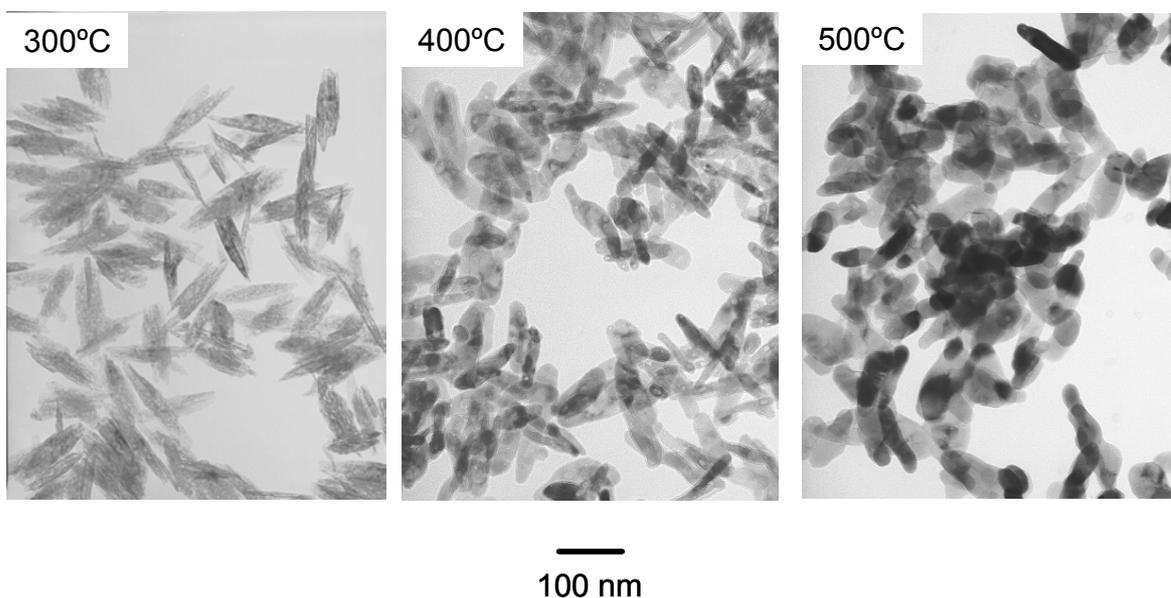


Fig. 3.15.- Imágenes de TEM correspondientes a la muestra H obtenida por calentamiento de la muestra G a diferentes temperaturas.

Estos procesos de sinterización también se pusieron de manifiesto en los difractogramas de R-X de las hematites obtenidas a diferentes temperaturas de

deshidroxilación, mediante la disminución progresiva de la anchura de las reflexiones correspondientes a esta fase al incrementarse la temperatura (Fig. 3.14). Hay que hacer notar que la anchura de estas reflexiones para la muestra obtenida a 300°C no era uniforme, siendo las reflexiones (hk0) más estrechas que las (hkl), de acuerdo con la existencia de una mayor perfección cristalina de la hematites en la dirección del eje *a* cristalográfico. Este ensanchamiento no uniforme, que disminuye notablemente cuando la hematites es obtenida a 500°C, ya se ha observado previamente en otras muestras de esta fase obtenidas por deshidroxilación de goetita, siendo atribuido bien a la forma anisotrópica de las partículas³⁵ o bien a la presencia de tensiones y defectos, tales como la presencia de grupos OH residuales.^{36,37}

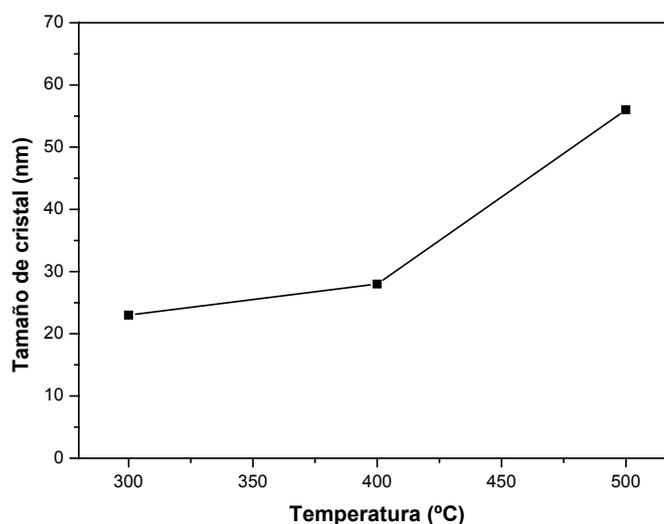


Fig. 3.16.- Variación del tamaño de cristal de la muestra H medido en la reflexión (113) del difractograma de R-X de la hematites, en función de la temperatura de calentamiento empleada para su obtención.

La disminución progresiva de la anchura de las reflexiones de la hematites al aumentar la temperatura, podría ser debida a un aumento del tamaño de cristal o a la eliminación de grupos OH, excepto en la reflexión (113) cuya anchura sólo está afectada por el tamaño de cristal.³⁶ Si se aplica la ecuación de Scherrer en esta reflexión (Fig. 3.16), se observa que el crecimiento del cristal es pequeño hasta 400°C, siendo más acusado a 500°C, de acuerdo con los procesos de sinterización detectados entre las partículas durante este tratamiento (Fig. 3.15).

Mediante HRTEM y difracción de electrones se pudo obtener información adicional sobre las características estructurales de las partículas de hematites preparadas (Fig. 3.17). Así, cuando estas partículas se examinaron por difracción de electrones se obtuvo un diagrama típico de partículas monocristalinas, cuyos puntos correspondían a los planos (120) y (300) de la hematites, los cuales son perpendiculares al eje largo de las partículas, indicando que el eje c de la hematites es normal al plano de las mismas, y por tanto a su eje largo. Este comportamiento fue confirmado por la imagen de HRTEM obtenido para una partícula (Fig. 3.17) en la que pueden observarse los planos cristalográficos (012) con un ángulo de desviación de 25° en relación con la dimensión más larga de la partícula, indicando que el eje largo morfológico es colinear con el eje a cristalográfico (dirección [100]) de la hematites. Estos resultados concuerdan con observaciones previas, según las cuales la transformación goetita-hematites es una transformación de tipo topotáctica, en la cual el eje c de la celdilla ortorrómbica de la goetita (paralelo a la dimensión larga de la partícula (Fig. 3.11)), se transforma en el eje a de la celdilla pseudo-hexagonal de la hematites (Apéndice I).³⁸

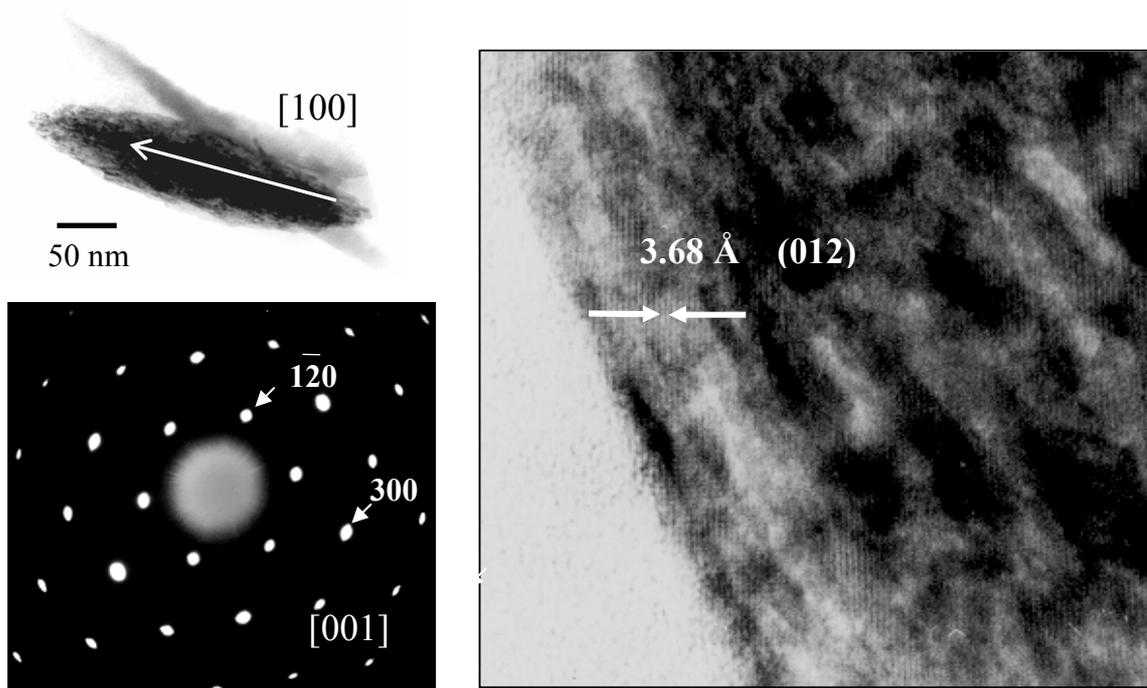


Fig. 3.17.- Difracción de electrones de área selecta e imagen de TEM de Alta Resolución obtenidos para una partícula de la muestra H obtenida a 300°C .

3.2.2. Reducción de hematites

Con objeto de obtener información preliminar sobre el proceso de reducción de las partículas de hematites (muestra H), obtenidas por deshidroxilación de goetita a la temperatura máxima en la que preservan la morfología acicular (300°C), se llevaron a cabo experimentos de reducción con temperatura programada (TPR). La curva TPR obtenida para esta muestra (Fig. 3.18), indica que, en condiciones no isotérmicas (velocidad de calentamiento = 5°C·min⁻¹ en presencia de un flujo 50 cm³·min⁻¹ de H₂ diluido en Ar (5%)), el proceso de reducción tiene lugar entre 250°C y 550°C en dos etapas bien definidas. El consumo de H₂, medido por integración numérica de las áreas de los picos, indicó que la primera etapa (máximo = 330°C) es debida a la reducción de hematites a magnetita (Fe₃O₄), mientras que la segunda etapa (máximo = 470°C) puede atribuirse a la reducción de magnetita a α-Fe, según los procesos descritos por las ecuaciones 3.6 y 3.7, respectivamente.

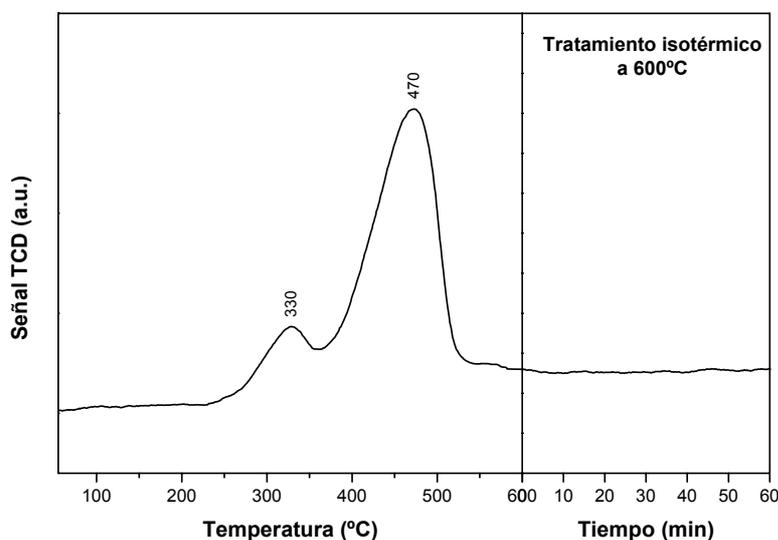
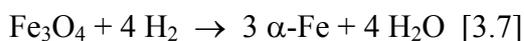
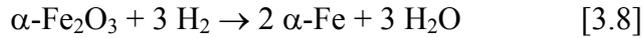


Fig. 3.18.- Diagrama TPR registrado para la muestra H obtenida a 300°C.



El proceso global sería el descrito por la ecuación 3.8:



Así pues, podemos concluir que las muestras de hematites podrían reducirse en condiciones isotérmicas a partir de una temperatura $\sim 275^\circ\text{C}$. En efecto, empleando un flujo de H_2 ($20 \text{ dm}^3\cdot\text{h}^{-1}$) y un tiempo de reducción (cuatro horas), similares a los previamente usados para el caso de otros precursores obtenidos por otros autores,³⁹ se observó mediante XRD que, a esta temperatura, la muestra resultante (Fe) consistía mayoritariamente en α -Fe, si bien aún pudo detectarse una pequeña cantidad adicional de magnetita, que desapareció cuando la reducción se efectuó a una temperatura algo superior (325°C) (Fig. 3.19).

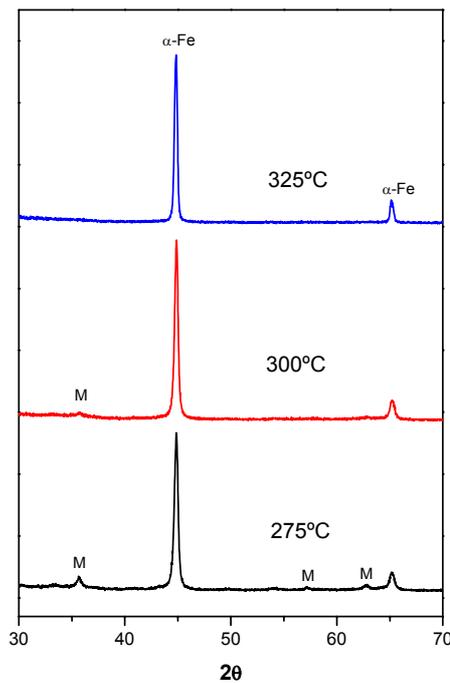


Fig. 3.19.- Difractogramas de R-X obtenidos para las muestras resultantes de la reducción de la muestra H a diferentes temperaturas (M = magnetita).

Debe hacerse notar que tanto la imagen de TEM (Fig. 3.20) como el valor de tamaño de cristal de la muestra Fe medido en la reflexión (110) del α -Fe (200 nm), el cual es considerablemente más elevado que el de los precursores de hematites, ponen claramente de manifiesto que a la temperatura mínima de reducción (325°C), se producen

procesos de sinterización entre las partículas, con pérdida de la morfología acicular de las mismas.

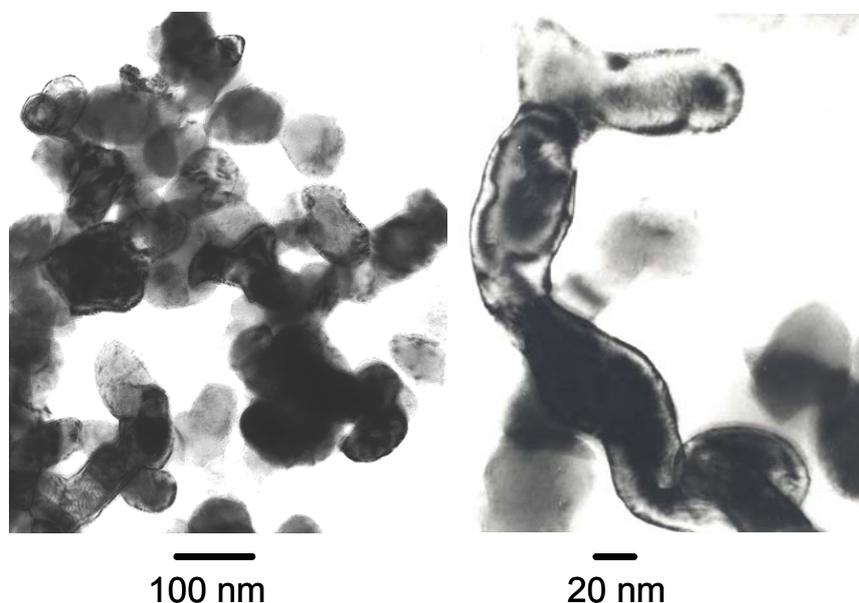


Fig. 3.20.- Imágenes de TEM correspondientes a la muestra Fe obtenida por reducción a 325°C.

Además, hay que resaltar que, mediante TEM, pudo observarse que las partículas metálicas están rodeadas por una capa delgada de distinto contraste al del resto de las mismas (Fig. 3.20), probablemente constituida por los óxidos de hierro originados durante el proceso de pasivación.⁴⁰ El espectro IR obtenido para la muestra Fe (Fig. 3.21), también sugiere la existencia de dicha capa oxidada, pues presentaba una banda ancha alrededor de 600 cm^{-1} debida a vibraciones de enlace Fe-O.⁴¹ Hay que destacar que dicho espectro también mostró dos absorciones a 1510 y 1325 cm^{-1} , indicando que la pequeña cantidad de aniones carbonato presente en los precursores no se eliminó durante el proceso de reducción.

La presencia de esta capa de hierro oxidada fue finalmente confirmada mediante el análisis del espectro XPS obtenido para esta muestra (Fig. 3.22), que mostraba el pico correspondiente a los fotoelectrones $\text{Fe}2p_{3/2}$ a una energía de enlace (710.1 eV) consistente con la presencia de hierro oxidado en las capas más externas de las partículas.⁴²

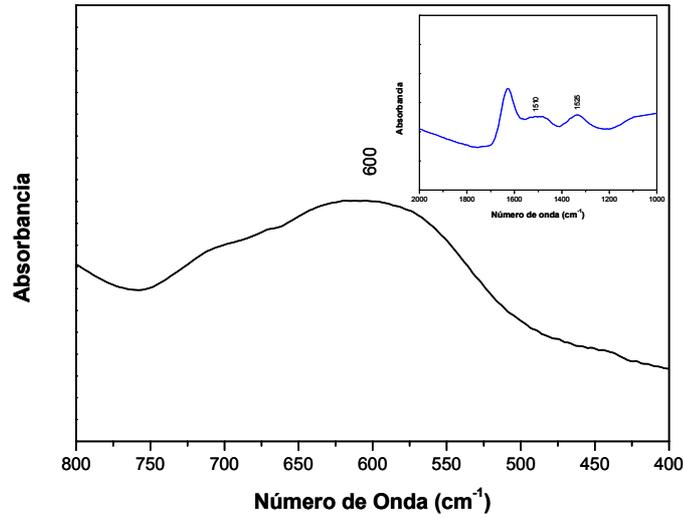


Fig. 3.21.- Espectro IR obtenido para la muestra Fe.

Con el fin de obtener información acerca de la naturaleza y composición de esta capa oxidada, se registró el espectro Mössbauer de ^{57}Fe a 4.2 K para la muestra Fe (Fig. 3.23). Este espectro está formado por dos sextetos, uno de líneas estrechas con un valor de campo hiperfino (H_{hf}) de 34.0 T, correspondiente al α -Fe, y otro de líneas anchas con $H_{\text{f}} \sim 50$ T, que podría atribuirse a un óxido de hierro con una estructura del tipo espinela,^{40,41,43-45} probablemente $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tal como se ha mostrado en trabajos previos.⁴⁰ A partir del área relativa de ambos subespectros, pudo determinarse que, en dicha muestra, $\sim 10\%$ (atómico) del Fe total estaba oxidado.

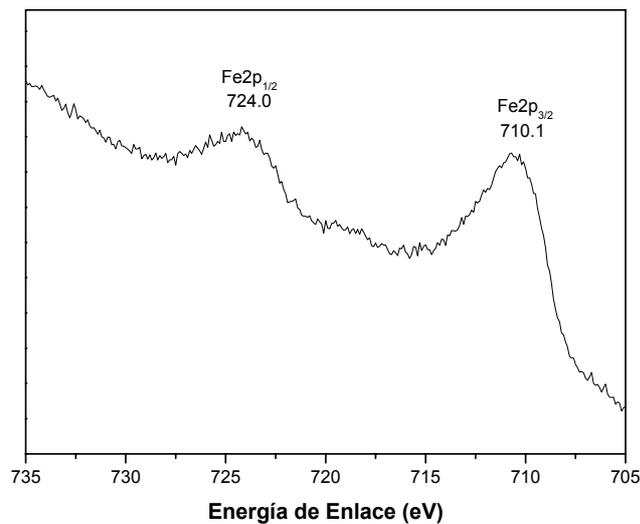


Fig. 3.22.- Espectro de fotoelectrones Fe2p obtenido para la muestra Fe.

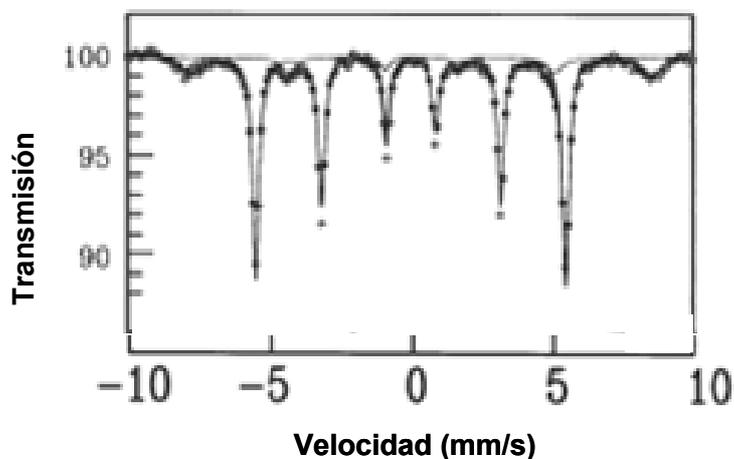


Fig. 3.23.- Espectro Mössbauer de ^{57}Fe obtenido a 4.2 K para la muestra Fe.

3.3. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS PARTÍCULAS DE $\alpha\text{-Fe}$

Las propiedades magnéticas de la muestra Fe obtenidas a partir de la curva de histéresis (Fig. 3.24) se discuten a continuación. El valor de M_s es algo menor (200 emu/g) que el valor esperado para el $\alpha\text{-Fe}$ másico a temperatura ambiente (218 emu/g) (Apéndice II),⁴⁶ debido a la presencia de la capa de óxido en la superficie de las partículas.

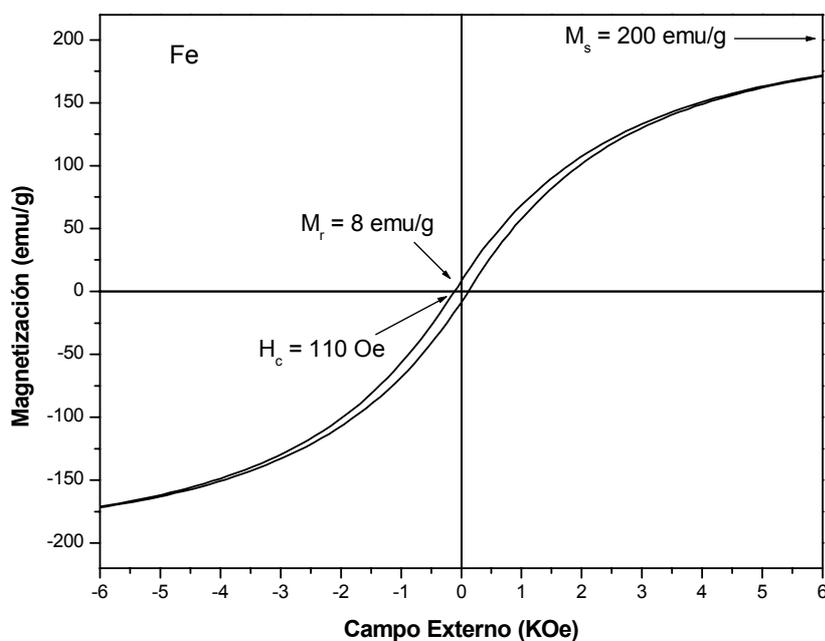


Fig. 3.24.- Curva de histéresis obtenida a temperatura ambiente para la muestra Fe.

Dado que el valor de M_s calculado teniendo en cuenta la proporción de hierro oxidado obtenida por espectroscopía Mössbauer, y considerando que las capas de pasivación están constituidas por nanopartículas de maghemita (~ 2 nm), cuyos valores de imanación de saturación son $10 - 20$ emu/g,⁴⁷ fue similar al valor experimental obtenido para la muestra Fe, puede concluirse que la pequeña cantidad de aniones carbonato presentes en estas partículas no influye significativamente en sus valores de M_s .

Por otra parte, el valor obtenido de M_r/M_s para la muestra Fe (0.04) es muy inferior al valor teórico correspondiente a un conjunto de partículas aciculares alineadas al azar con un comportamiento magnético monodominio ($M_r/M_s = 0.5$), sugiriendo un comportamiento magnético multidominio en dicha muestra.^{48,49} Según este comportamiento, la inversión de la magnetización en el interior de cada partícula se llevará a cabo predominantemente mediante movimiento de los límites de los dominios, lo que está favorecido por el aumento del tamaño del cristal de α -Fe,⁴⁵ explicando el pequeño valor de M_r/M_s determinado para la muestra Fe.

Finalmente, el pequeño valor de H_c de la muestra Fe (110 Oe) cuando se compara con muestras aciculares (Tabla 1.1), es debido a la ausencia de anisotropía de forma en las partículas de α -Fe, así como a su comportamiento magnético multidominio,^{48,49} siendo ambos consecuencia de los procesos de sinterización que tienen lugar durante la formación de dichas partículas.

Por tanto, estos resultados confirman claramente que para mantener la acicularidad de los precursores de goetita, y así obtener partículas de α -Fe con propiedades magnéticas adecuadas para su uso en registros magnéticos, es necesario protegerlos frente a los procesos de sinterización que tienen lugar, especialmente, durante la etapa de reducción que conduce a la obtención de α -Fe.

3.4. CONCLUSIONES

- 1) Se han obtenido nanopartículas aciculares (relación axial ~ 5) de goetita con longitud ~ 100 nm y una estrecha distribución de tamaños, por oxidación en aire de las

suspensiones resultantes de la adición de Na_2CO_3 a disoluciones acuosas de FeSO_4 , mediante un control estricto de las condiciones experimentales.

- 2) Las nanopartículas aciculares de goetita obtenidas son monocristalinas y presentan su eje c cristalográfico paralelo al eje morfológico más largo.
- 3) La morfología de las nanopartículas de goetita se mantiene durante su transformación a hematites por deshidroxilación a temperaturas no superiores a 300°C .
- 4) Las partículas de $\alpha\text{-Fe}$ obtenidas por reducción térmica en presencia de H_2 de las nanopartículas aciculares de hematites, presentan valores muy bajos de coercitividad (110 Oe) y de cuadratura de la curva de histéresis (0.04) debido a que se pierde la morfología acicular durante dicho tratamiento como consecuencia de un proceso de sinterización.
- 5) Como consecuencia del proceso de pasivación, las partículas de $\alpha\text{-Fe}$ están rodeadas de una capa de Fe oxidado (10% del contenido total en Fe) probablemente con estructura espinela, que origina una disminución del valor de magnetización de saturación (200 emu/g) con respecto al teórico del $\alpha\text{-Fe}$ másico (218 emu/g).

3.5. REFERENCIAS

1. L. Carlson and U. Schwertmann, *Clay Miner.*, **25** (1990) 65.
2. J.P. Jolivet, M. Henry, J. Livage and E. Bescher, *Olation: Polycations and Solid Phases*, Chap. 3 in: "Metal Oxide Chemistry and Synthesis". John Wiley & Sons, New York (2000).
3. R.M. Cornell and U. Schwertmann, *Formation*, Chap. 13 in: "The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses". VCH, Weinheim, Germany (1996).
4. A. Olowe, B. Pauron and J.M.R. Génin, *Corros. Sci.*, **32** (1991) 985.
5. J.P. Jolivet, M. Henry, J. Livage and E. Bescher, *Stability of Colloidal Dispersions*, Chap. 8 in: "Metal Oxide Chemistry and Synthesis". John Wiley & Sons, New York (2000).
6. J.P. Jolivet, C. Froidefond, A. Pottier, C. Chaneac, S. Cassaignon, E. Tronc and P. Euzen, *J. Mater. Chem.*, **14** (2004) 3281.
7. W. Stumm and J.J. Morgan, *Precipitation and Dissolution*, Chap. 5 in: "Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters". John Wiley & Sons, New York (1981).
8. J. Vins, J. Subrt, V. Zapletal and F. Hanousek, *Coll. Cze. Chem. Commun.*, **52** (1987) 93.
9. N.O. Nuñez, M.P. Morales, P. Tartaj and C.J. Serna, *J. Mater. Chem.*, **10** (2000) 2561.
10. S.H. Drissi, Ph. Refait, M. Abdelmoula and J.M.R. Génin, *Corros. Sci.*, **37** (1995) 2025.
11. O. Benali, M. Abdelmoula, P. Refait and J.M.R. Génin, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65** (2001) 1715.
12. L. Legrand, L. Mazerolles and A. Chaussé, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68** (2004) 3497.
13. U. Schwertmann and H. Fechter, *Clay Miner.* **29** (1994) 87.
14. JCPDF file No 29-712 (goethite).
15. C. Su and D.L. Suarez, *Clays and Clay Miner.*, **45** (1997) 814.
16. G.Y. Hua and Z.Yi, *Mater. Chem. Phys.*, **47** (1997) 211.
17. F.R. Jung and O.R. James, *J. Colloid Interface Sci.*, **118** (1987) 463.

18. G. Parks, *Chem. Rev.*, **65** (1965) 177.
19. E. Sada, H. Kumazawa and H.M. Cho, *Chem. Eng. Comm.*, **91** (1990) 225.
20. H. Kumazawa and F. Sekazi, *Chem. Eng. Commun.*, **159** (1997) 39.
21. E. Sada, H. Kumazawa, H.M. Cho and Y. Shibagaki, *Chem. Eng. Comm.*, **106** (1991) 106.
22. K. Yamashita, T. Harada, H. Kurokawa, K. Inaba, H. Sadamura, T. Moriya and J. Kawano, Toda Kogyo Corp., European Patent Application JP 157831/91 (1991).
23. M. Zhou and H. Luo, *J. Alloys Comp.*, **225** (1997) 239.
24. R.M. Cornell, S. Mann and J. Skarnulis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **79** (1983) 2679.
25. P. Cambier, *Clay Miner.*, **21** (1986) 191.
26. K. Nakamoto, *Coordination Compounds*, Chap. 3 in: "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". Fourth Edition, John Wiley & Sons, New York (1986).
27. T. Hiemstra, R. Rahnemaie and W.H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.*, **278** (2004) 282.
28. M.V. Fey and J.B. Dixon, *Clays and Clay Miner.*, **29** (1981) 91.
29. C. Sudakar, G.N. Subbanna and T.R.N. Kutty, *J. Mater. Chem.*, **12** (2002) 107.
30. M.P. Morales, N.O. Núñez, R. Pozas, M. Ocaña and C.J. Serna, *Appl. Spectrosc.*, **56** (2002) 200.
31. C.J. Serna, M. Ocaña and J.E. Iglesias, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **20** (1987) 473.
32. F. Gualtieri and P. Venturelli, *Amer. Miner.*, **84** (1999) 895.
33. E. Wolska, *Solid State Ionics*, **28** (1998) 1349.
34. H.D. Ruan, R.J. Gilkes, *Clays Clay Miner.*, **43** (1995) 196.
35. P.H. Duvigneaud and R. Derie, *J. Solid. State Chem.*, **34** (1980) 323.
36. E. Wolska and U. Schwertmann, *Z. Kristallogr.*, **189** (1989) 223.
37. G.N. Kryukova, S.V. Tsybulya, L.P. Solovyeva, V.A. Sadykov, G.S. Kitvak, and M.P. Andrianova, *Mater. Sci. Eng.*, **A149** (1991) 121.
38. R.M. Cornell and U. Schwertmann, *Formation*, Chap. 2 in: "The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses". VCH, Weinheim, Germany (1996).

39. R. Mendoza-Reséndez, M.P. Morales and C.J. Serna, *Mat. Sci. Eng. C*, **23** (2003) 1139.
40. T.C. Rojas, J.C. Sánchez-López, J.M. Greneche, A. Conde and A. Fernández, *J. Mater. Sci.*, **39** (2004) 4877.
41. M.P. Morales, S.A. Walton, L.S. Prichard, C.J. Serna, D.P.E. Dickson and K. O'Grady, *J. Magn. Magn. Mater.*, **190** (1998) 357.
42. H. Tetsukawa, M. Inoue and H. Kondo, *J. Magn. Magn. Mater.*, **269** (2004) 423.
43. F.T. Parker, F.E. Spada, T.J. Cox and A.E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.*, **77** (1995) 5853.
44. K. Haneda and A.H. Morrish, *Surf. Sci.*, **77** (1978) 584.
45. S. Gangopadhyay, G.C. Hadjipanayis, S.I. Shah, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, V. Papaefthymiou and A. Kostikas, *J. Appl. Phys.*, **70** (1991) 5888.
46. B.D. Cullity, *Ferromagnetism*, Chap. 4 in: "Introduction to Magnetic Materials", Addison-Wesley, CA, USA (1972).
47. M.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M.I. Montero, C.J. Serna, A. Roig, Ll. Casas, B. Martinez and F. Sadiumenge, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 3058.
48. B.D. Cullity, *Fine Particles and Thin Films*, Chap. 11 in: "Introduction to Magnetic Materials", Addison-Wesley, CA, USA (1972).
49. G. Bate, *Proceedings of the IEEE*, **74** (1986) 1513.

Capítulo IV

Nanopartículas aciculares de α -Fe
protegidas con óxidos inorgánicos

4.1. PROTECCIÓN MEDIANTE RECUBRIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS DE GOETITA CON ÓXIDO DE ALUMINIO

4.1.1. Preparación y caracterización del recubrimiento

El recubrimiento de las partículas de goetita seleccionadas (muestra G) (Tabla 3.1) con óxido de aluminio, se llevó a cabo mediante un procedimiento de heterocoagulación, para lo cual éstas se dispersaron en una disolución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ con la concentración y pH (12.5) deseados, disminuyendo posteriormente el pH hasta el valor adecuado para inducir la precipitación de las partículas de óxido de aluminio y su heterocoagulación con las de goetita (Sección 2.1.2). La concentración de las disoluciones de Al(III) fue variada para analizar la influencia de la relación atómica Al/Fe+Al sobre la efectividad de la protección. El rango de pH adecuado para inducir el recubrimiento de las partículas de goetita, fue determinado mediante medidas del potencial zeta tanto para una dispersión de goetita en una disolución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (relación atómica Al/Fe+Al = 5%), como para la dispersión resultante de la precipitación de dicha disolución en ausencia de goetita (denominado como blanco de Al), a diferentes pH.

Tabla 4.1.- Potenciales zeta medidos en función del pH para la dispersión constituida por goetita (muestra G) en una disolución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ que contiene un 5% de Al ($G + \text{Al}^{\text{disolución}}$) y para la dispersión resultante de la precipitación de dicha disolución en ausencia de goetita (blanco de Al).

G + $\text{Al}^{\text{disolución}}$		Blanco de Al	
pH	Potencial Zeta (mV)	pH	Potencial Zeta (mV)
9.2	- 6.1	9.1	+ 4.5
8.5	+14.2	8.5	+14.4

El comienzo de la precipitación de dicha disolución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ se observó a pH ~ 9.1 . Como puede observarse en la Tabla 4.1, a este pH el potencial zeta del precipitado resultante presentaba un valor positivo (+ 4.5), mientras que para la dispersión de goetita en las proximidades de dicho pH (9.2) era negativo (- 6.1). Por tanto, el proceso de heterocoagulación estaría favorecido en el pH de precipitación de la disolución de Al(III).

En dicha tabla también puede observarse que los valores de potencial zeta medidos para ambas dispersiones a pH = 8.5 tenían valores similares (Tabla 4.1), lo cual parece indicar que el proceso de recubrimiento fue efectivo. Un esquema de dicho proceso se presenta en la Fig. 4.1.

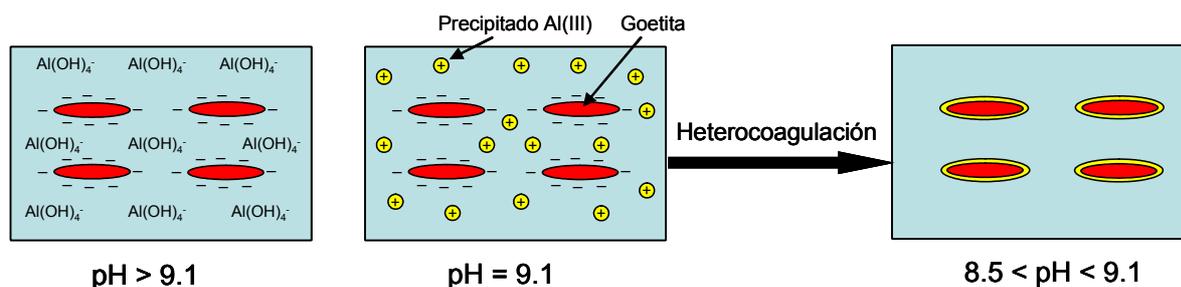


Fig. 4.1.- Esquema del proceso del recubrimiento de goetita con óxido de aluminio.

Cuando se adicionaron mediante este procedimiento cantidades de Al $\leq 10\%$ únicamente se observaron por TEM partículas aciculares que contenían Al(III) en una proporción similar (determinada por EDX) (Fig. 4.2), la cual, de acuerdo con el análisis cuantitativo de las muestras mediante XRF, era a su vez similar a la cantidad inicialmente añadida (Tabla 4.2). Sin embargo, cuando la cantidad de Al(III) adicionada era superior al 10%, además de partículas aciculares, se observaron otras de morfología irregular, cuyo análisis por EDX mostró que correspondían a un compuesto de Al, las cuales no habían intervenido en el proceso de heterocoagulación. Por tanto, sólo se utilizaron para estudios posteriores las muestras con un contenido en cationes Al $\leq 10\%$.

Tabla 4.2.- Contenido en cationes Al nominal y determinado por XRF y XPS (relación atómica Al/Fe+Al) para las diferentes muestras de goetita recubiertas con óxido de aluminio.

Muestra	Al ^{nom} (%) _{at}	Al ^{XRF} (%) _{at}	Al ^{XPS} (%) _{at}
G(Al) ₃	3	3.2	
G(Al) ₅	5	5.1	30
G(Al) ₁₀	10	10.2	

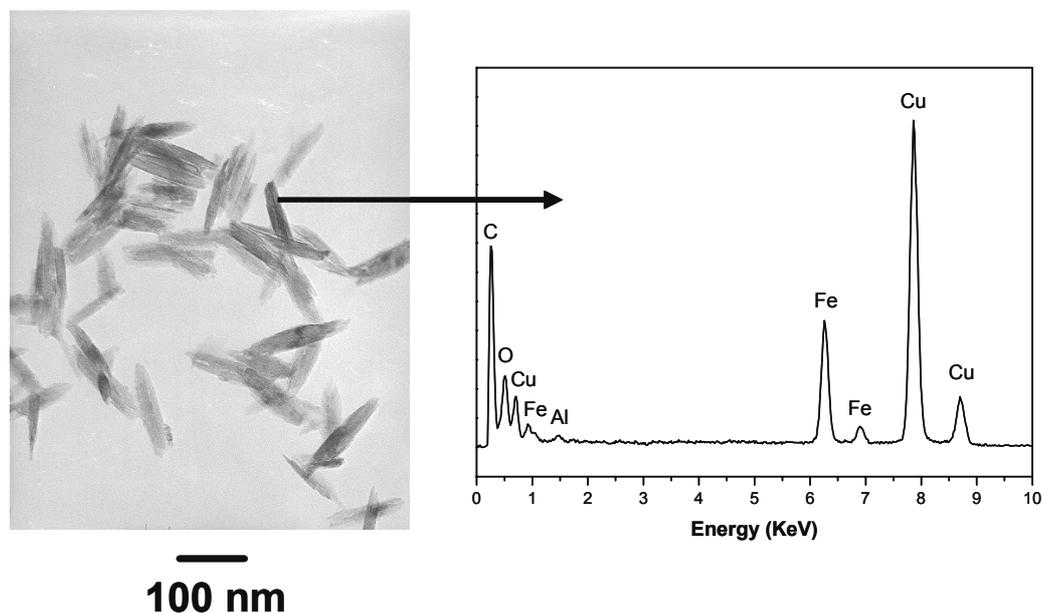


Fig. 4.2.- Imagen de TEM y espectro EDX obtenidos para la muestra de goetita que contiene un 5% de Al(III) (muestra G(Al)₅).

Una idea cualitativa de la uniformidad del recubrimiento obtenido, se ilustra a modo de ejemplo para la muestra G(Al)₅ mediante XPS. A partir del área de los picos de fotoelectrones Al2p (74.0 eV) y de Fe2p_{1/2} y Fe2p_{3/2} (724.7 y 710.7 eV respectivamente)¹ (Fig. 4.3), se obtuvo un contenido en cationes Al muy superior (30%) al determinado mediante XRF (~ 5%) (Tabla 4.2), indicando que existe un enriquecimiento muy importante en Al(III) de las capas más externas de las partículas de goetita.

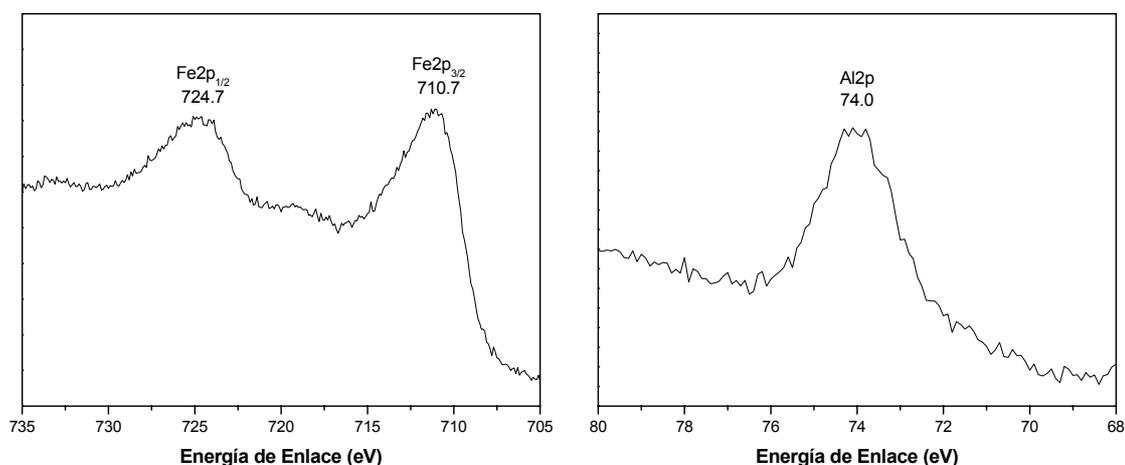


Fig. 4.3.- Espectros de fotoelectrones Fe2p y Al2p obtenidos para la muestra G(Al)₅.

La comparación del punto isoeléctrico (IEP) medido la muestra recubierta con los correspondientes a la goetita pura y al blanco de Al (Fig. 4.4), indica que dicho recubrimiento es bastante uniforme. Así, el valor obtenido para la muestra $G(Al)_5$ (9.1) fue similar al del blanco de Al (9.0), siendo en ambos casos claramente mayor que el de la goetita sin recubrir (7.6) (Fig. 4.4). Debe hacerse notar que los IEP medidos para el blanco de Al y las partículas recubiertas, sugieren que el recubrimiento podría consistir en un óxido de aluminio hidratado, ya que dichos valores son similares al reportado previamente para este compuesto.^{2,3}

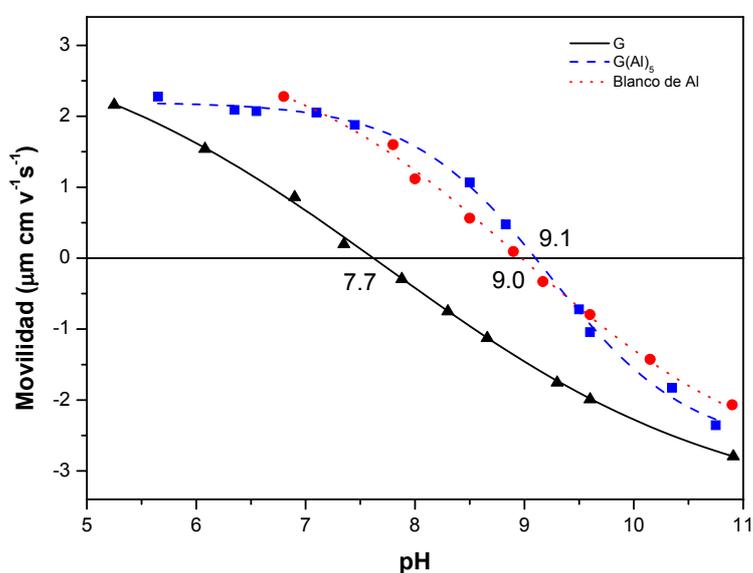


Fig. 4.4.- Movilidades electroforéticas medidas en función del pH para las muestras G, $G(Al)_5$ y el blanco de Al.

El espectro IR obtenido para el blanco de Al (Fig. 4.5), estaría de acuerdo con dicha asignación ya que presentó bandas a 630 y 1020 cm^{-1} , las cuales se han atribuido previamente a un óxido de aluminio hidratado de naturaleza amorfa,^{4,5} lo cual fue confirmado por XRD (no se muestra). Finalmente hay que señalar que dicho espectro IR también presenta bandas a 1520 , 1425 y 855 cm^{-1} , que indican la presencia adicional de una cierta cantidad de aniones carbonato, probablemente adsorbidos sobre las partículas del óxido de aluminio precipitado.^{4,5}

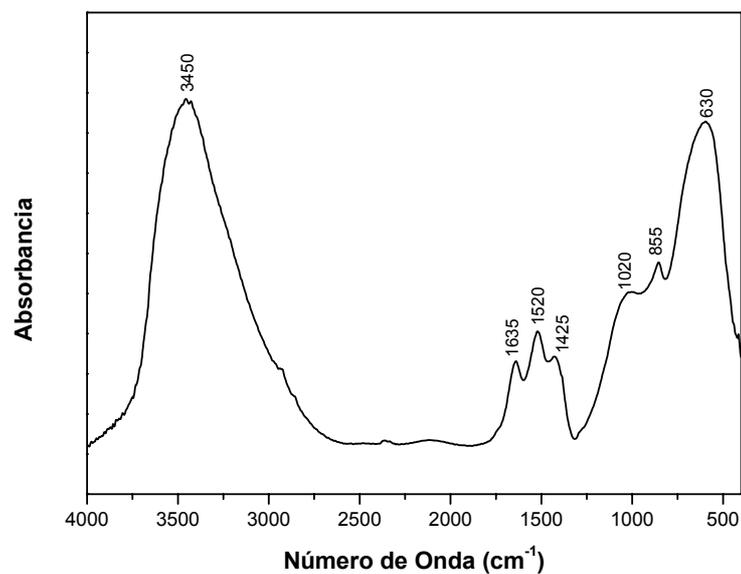


Fig. 4.5.- Espectro IR obtenido para el blanco de Al.

4.1.2. Obtención de partículas de α -Fe

4.1.2.1. Deshidroxilación de goetita

La evolución térmica de las muestras de goetita protegidas con diferentes cantidades de óxido de aluminio fue similar, por lo que se ilustrará a modo de ejemplo para el caso de la muestra G(Al)₅.

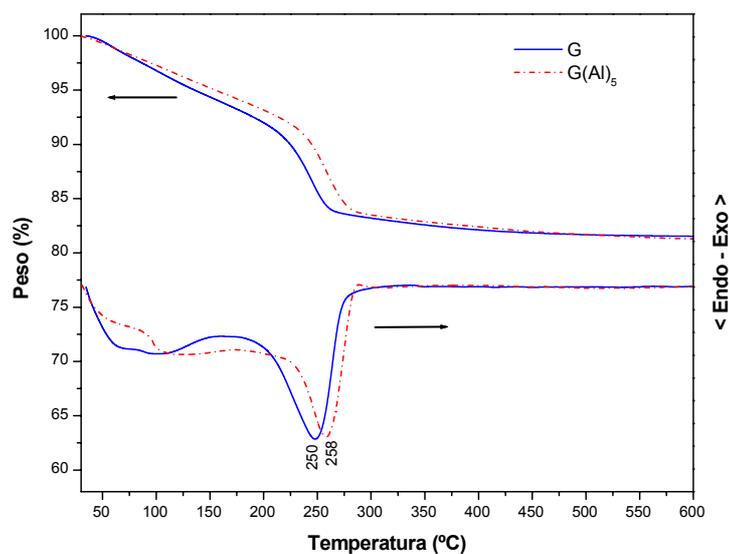


Fig. 4.6.- Curvas DTA/TG obtenidas para las muestras G y G(Al)₅.

El diagrama DTA/TG obtenido fue similar al de la goetita sin proteger (Sección 3.2.1), exceptuando un ligero desplazamiento hacia mayores temperaturas (desde 250 hasta 258°C) del pico endotérmico debido a la transformación de goetita en hematites (Fig. 4.6), lo cual podría ser atribuido a que la presencia del óxido de aluminio en la superficie de las partículas retarda ligeramente el proceso de eliminación de agua implicado en la transformación goetita-hematites.⁶

En vista de estos resultados, la muestra G(Al)₅ fue calentada a temperaturas crecientes partiendo de la temperatura mínima de deshidroxilación (~ 300°C) (muestra H(Al)₅), observándose que la sinterización entre las partículas tiene lugar a temperaturas mayores (> 500°C) (Fig. 4.7) que en la muestra de hematites sin proteger (H) (400°C) (Sección 3.2.1, Fig. 3.15), lo cual ilustra el efecto antisinterizante del óxido de aluminio.

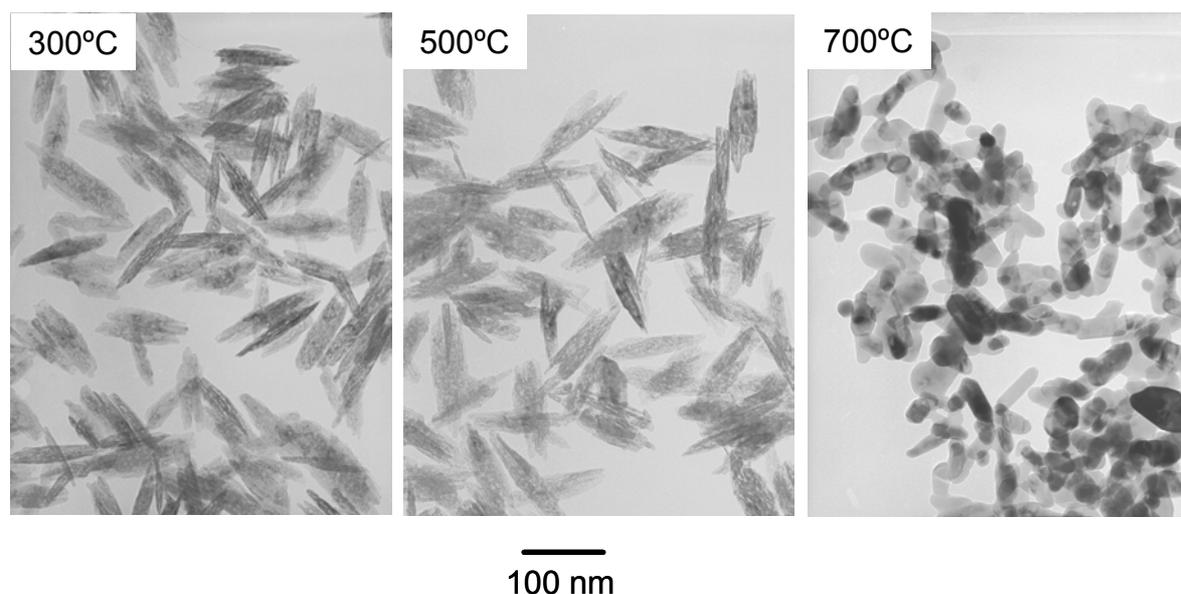


Fig. 4.7.- Imágenes de TEM obtenidas para la muestra H(Al)₅ sintetizada a diferentes temperaturas.

Con objeto de analizar los posibles cambios en la localización del Al(III) durante la deshidroxilación, se midieron, en primer lugar, los parámetros de red de las muestras de hematites obtenidas por deshidroxilación a 500°C. Hay que señalar que, según se ha mostrado por otros autores, los parámetros de red de la hematites están afectados por la presencia de defectos estructurales. Dado que se ha detectado que el grado de esta

influencia es mucho mayor para el parámetro c ,^{7,8} aquí solo prestaremos atención a la variación del parámetro a , que presentó una disminución en relación con el medido para la muestra de hematites sin proteger (H) obtenida a la misma temperatura (Tabla 4.3). Estos resultados indicarían que los cationes Al difunden desde la superficie hacia el interior de las partículas durante la transformación goetita-hematites, resultando una disolución sólida de Al(III) en la estructura de la hematites.⁷⁻¹³ Aunque, la variación de tal parámetro a para hematites dopadas con Al(III) obtenidas a temperaturas bajas (< 1000°C) no sigue la ley de Vegard (interpolación lineal entre los parámetros de red extremos de la disolución sólida hematites (α -Fe₂O₃)¹⁴ – corindón (α -Al₂O₃)¹⁵), debido a la presencia de grupos OH residuales en la estructura de la hematites,^{7,8} teniendo en consideración la regresión lineal dada por otros autores entre la cantidad de cationes Al en la estructura y el parámetro a de la celdilla,^{7,8} puede admitirse que, en nuestro caso, la mayor parte del Al(III) se encuentra formando una disolución sólida.

Tabla 4.3.- Parámetro de red “ a ” determinado para las muestras H(Al)₅ y H obtenidas por deshidroxilación a 500°C. El error en la determinación de los parámetros de red se incluye entre paréntesis.

Muestra	Al ^{XRF} (%) _{at}	a (Å) (experimental)
H	0	5.036 (1)
H(Al) ₅	5.1	5.029 (1)

De acuerdo con estos resultados, el contenido en Al(III) de las capas más externas de las partículas determinado mediante XPS para la muestra H(Al)₅ (15%), disminuyó con respecto a su correspondiente precursor (G(Al)₅) (30%).

4.1.2.2. Reducción de hematites

La reducción a α -Fe de las muestras de hematites protegidas con óxido de aluminio fue llevada a cabo a 500°C, temperatura máxima de deshidroxilación para la cual no se observó sinterización entre las partículas.

El diagrama TPR obtenido para dichas muestras fue similar al que se presenta en la Fig. 4.8, que corresponde a la muestra con un 5% de Al(III) ($H(Al)_5$), elegida como ejemplo representativo. En esta figura puede observarse un desplazamiento de los máximos de reducción hacia temperaturas más elevadas en relación con los correspondientes a la muestra sin proteger (H), siendo necesario realizar un tratamiento isotérmico adicional a 600°C para finalizar la reducción, lo que indica que la presencia de cationes Al en las partículas de hematitas retarda el proceso de reducción. De hecho, el consumo de H_2 , obtenido por integración numérica de las áreas de los picos, fue inferior (~ 85%) al esperado para una reducción completa. Este comportamiento ha sido observado previamente y se ha atribuido a que la presencia de cationes Al en la superficie de las partículas retarda la difusión del agua producida durante la reducción, siendo éste proceso el factor que principalmente controla la velocidad de reducción.¹⁶ Además, hay que señalar que el proceso de transformación de magnetita a α -Fe (máximo a 520°C) parece desdoblarse en dos etapas (Fig. 4.8), lo que podría ser debido a diferencias en la velocidad de reducción de distintas zonas de las partículas, siendo probablemente aquellas que contienen cationes Al las que se reducen más lentamente.

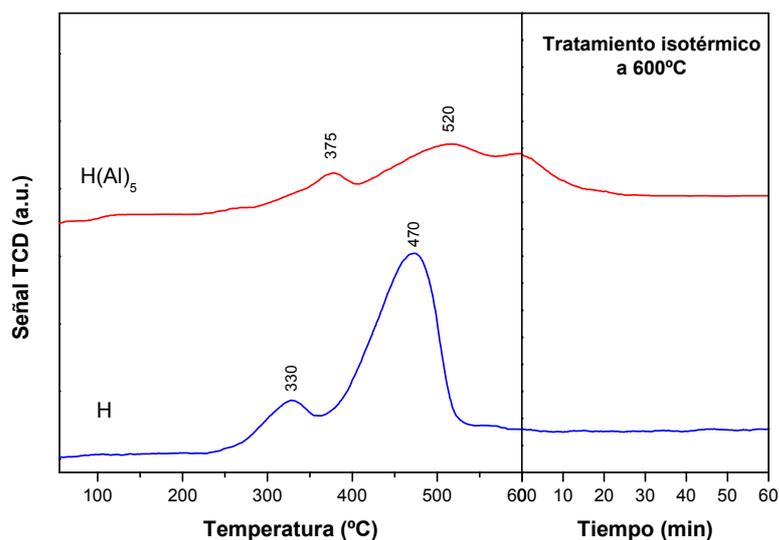


Fig. 4.8.- Diagramas TPR obtenidos para las muestras H (Sección 3.2.2) y $H(Al)_5$.

De acuerdo con estos resultados, la temperatura mínima requerida para finalizar la reducción de la muestra $H(Al)_5$ en las condiciones isotérmicas utilizadas para la muestra

sin proteger (flujo de $H_2 = 20 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ y tiempo = 4 horas), fue mayor (400°C) que la temperatura correspondiente a esta última (325°C), detectándose por XRD mezclas de Fe_3O_4 y α -Fe para temperaturas inferiores (350°C) (Fig. 4.9).

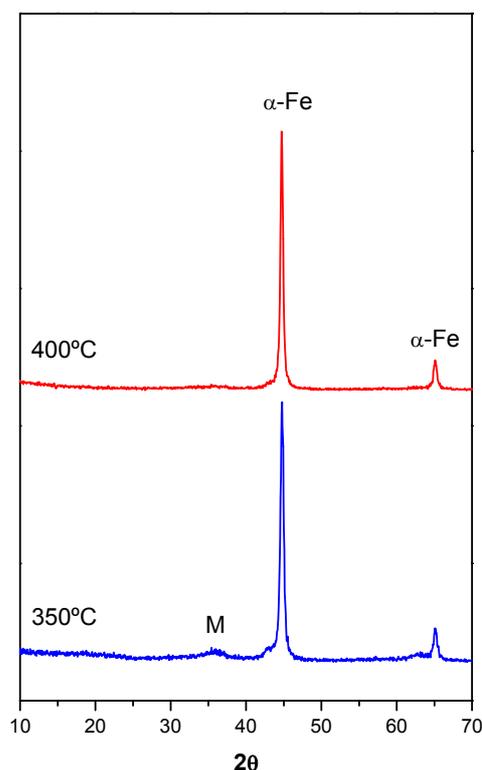


Fig. 4.9.- Difractogramas de R-X registrados para la muestra $Fe(Al)_5$ obtenida por reducción a diferentes temperaturas ($M = \text{magnetita}$).

Las partículas metálicas protegidas resultantes (muestra $Fe(Al)_5$) presentaban un tamaño mucho menor (longitud $\sim 90 \text{ nm}$ y anchura $\sim 18 \text{ nm}$) que las obtenidas sin protección (Fe) (Fig. 4.10). Debe mencionarse que la longitud estimada para estas partículas fue menor que la correspondiente a sus precursores de goetita ($\sim 120 \text{ nm}$), de acuerdo con la contracción de volumen esperada en la transformación de goetita a α -Fe (Apéndice I). Asimismo, el tamaño de cristal de α -Fe determinado para la muestra $Fe(Al)_5$ fue considerablemente menor (25 nm) que el obtenido para la muestra Fe (200 nm) (Tabla 4.3). Estos resultados demuestran que la protección de las partículas permite minimizar la sinterización entre las mismas durante el proceso de reducción.

Hay que resaltar que la concentración de Al(III) en las capas más superficiales de las partículas, determinada por XPS para la muestra $\text{Fe}(\text{Al})_5$, fue mucho mayor (32%) que la determinada en su correspondiente precursor de hematites (15%), lo que indicaría que los cationes Al difundieron desde el interior de las partículas hacia las capas más externas durante el proceso de reducción, de acuerdo con el efecto antisinterizante observado. Hay que hacer notar que la posición del pico de los fotoelectrones $\text{Fe}2p_{3/2}$ en dicho espectro (energía de enlace = 710.3 eV) (no se muestra), es característico del hierro oxidado,^{1,17} confirmando la presencia de una capa de pasivación en las partículas.

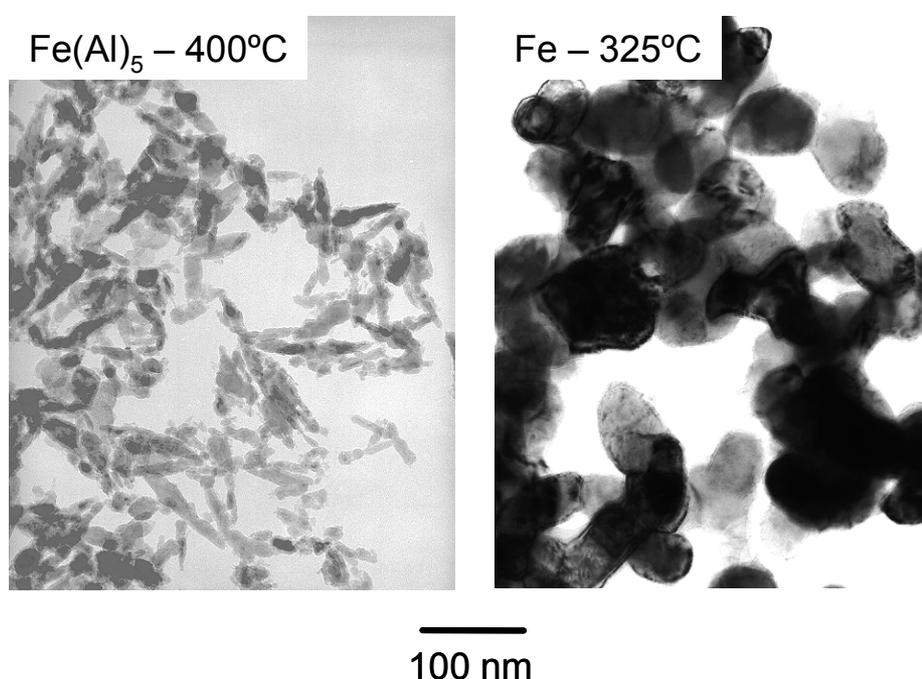


Fig. 4.10.- Imágenes de TEM de las muestras $\text{Fe}(\text{Al})_5$ y Fe obtenidas por reducción a 400°C y 325°C respectivamente.

Dicha capa de pasivación fue también puesta de manifiesto por el espectro Mössbauer de ^{57}Fe obtenido a 4.2 K para la muestra $\text{Fe}(\text{Al})_5$ (Fig. 4.11) que, al igual que en el caso de la muestra Fe, presentaba dos sextetos. El más intenso, consistente en líneas estrechas con H_{hf} 34.0 T, es característico del $\alpha\text{-Fe}$, mientras que el que presenta líneas más anchas y $H_{\text{hf}} \sim 50$ T, es debido a un óxido de hierro probablemente con estructura espinela¹⁸ que, de acuerdo con el comportamiento observado por TPR y con la alta

concentración de Al(III) en las capas más externas de las partículas determinada por XPS, contendría cationes Al. El contenido en hierro oxidado determinado por esta técnica para la muestra protegida (35%) fue mayor que el correspondiente a la muestra sin proteger (Fe) (10%), lo que podría explicarse por el menor tamaño de partícula y, por tanto, mayor superficie específica que presenta la primera de ellas.

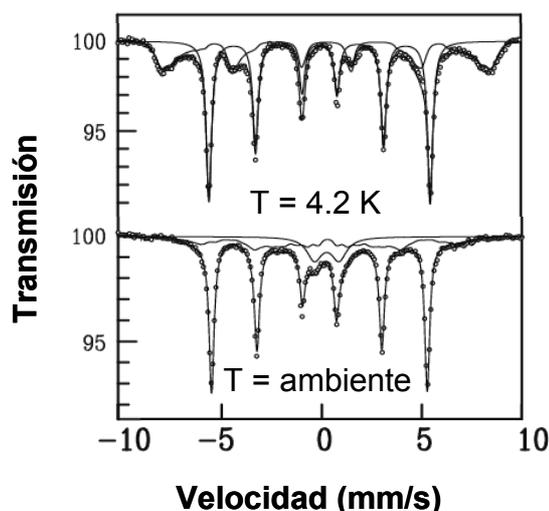


Fig. 4.11.- Espectros Mössbauer de ^{57}Fe obtenidos a diferentes temperaturas para la muestra $\text{Fe}(\text{Al})_3$.

Dado que la cantidad de Fe oxidada en las partículas metálicas es importante fue necesario obtener información sobre el comportamiento magnético de la capa de pasivación, ya que podría tener influencia sobre las propiedades magnéticas medidas para las partículas metálicas. Para ello, se requiere determinar la temperatura de bloqueo (temperatura por encima de la cual las partículas exhiben un comportamiento *superparamagnético*) (Apéndice II) del óxido que constituye dicha capa en las condiciones empleadas para obtener las curvas de histéresis medidas por VSM, que viene dada por la fórmula:

$$T_b^{\text{ms}} / T_b^{\text{vsm}} = \ln (v_{\text{vsm}} / v_{\text{ms}}) \quad [4.1]$$

donde T_b^{ms} y T_b^{vsm} son las temperaturas de bloqueo asociadas a la espectroscopía Mössbauer y VSM, respectivamente, y v_{vsm} y v_{ms} son las frecuencias características de la

espectroscopía Mössbauer (10^8 s^{-1}) y de las medidas magnéticas realizadas por VSM (10^{-2} s^{-1}).

Por tanto para calcular el valor T_b^{vsm} es necesario determinar previamente el valor de T_b^{ms} (temperatura en la que la frecuencia media de fluctuación de los momentos magnéticos coincide con ν_{ms}),¹⁹ lo cual se llevó a cabo a partir de los espectros Mössbauer registrados a temperaturas $> 4.2 \text{ K}$. Dichos espectros fueron similares al obtenido a 4.2 K para temperaturas $\leq 150 \text{ K}$ (no se muestran), observándose como única diferencia un aumento en la anchura del sexteto correspondiente al óxido de hierro. Sin embargo, a temperatura ambiente (Fig. 4.11), el espectro obtenido está constituido por:

- 1) Un sexteto de líneas estrechas con un valor de $H_{\text{hf}} = 33.0 \text{ T}$ característico del $\alpha\text{-Fe}$.¹⁹⁻²¹
- 2) Un doblete con un desdoblamiento debido a la interacción cuadrupolar hiperfina ($\Delta E_Q = 1.2 \text{ mm/s}$), correspondiente a la fracción de cristales de óxido de hierro con comportamiento *superparamagnético*.¹⁹⁻²¹
- 3) Un sexteto muy ancho y poco definido, debido a la fracción del óxido de hierro con comportamiento *ferrimagnético*.²⁰

La presencia de los dos subespectros asociados a la capa de pasivación indicaría que dicha capa consiste en dos fracciones de cristales diferenciadas. Una, cuyos momentos magnéticos fluctúan con una frecuencia (ν) mayor que la frecuencia característica de la espectroscopía Mössbauer ($\nu_{\text{ms}} = 10^8 \text{ s}^{-1}$), los cuales presentan un comportamiento *superparamagnético*, y otra en la que los momentos magnéticos fluctúan con $\nu < \nu_{\text{ms}}$, que presentan un comportamiento *ferrimagnético*.^{19,20} Teniendo en cuenta que la frecuencia de fluctuación de los momentos magnéticos depende del volumen del cristal y de la temperatura (Apéndice II),^{19,20} es obvio que los cristales de mayor volumen exhibirán un comportamiento *ferrimagnético*, y los de menor volumen un comportamiento *superparamagnético*. Dado que a temperatura ambiente las proporciones relativas de ambos subespectros fue muy similar ($\sim 50\%$), la frecuencia media de fluctuaciones de los momentos prácticamente coincide con ν_{ms} a dicha temperatura, por lo que ésta se puede considerar como el valor T_b^{ms} para el óxido de hierro presente en la capa de pasivación.

Así, a partir de la ecuación 4.1, se estimó un valor de T_b^{vsm} muy inferior (~ 100 K) a la temperatura ambiente. Por tanto, es razonable asumir que el óxido de hierro de la capa de pasivación, tendrá un comportamiento *superparamagnético* durante el tiempo de la medida mediante VSM. Debido a este comportamiento, la capa de óxido no debe contribuir al valor de H_c de las partículas, por lo que dicho valor estará exclusivamente determinado por la parte metálica (α -Fe) de las mismas.

4.1.3. Propiedades magnéticas de las partículas de α -Fe

Las propiedades magnéticas obtenidas para la muestra metálica protegida ($Fe(Al)_5$) a partir de su curva de histéresis (Fig. 4.12), se presentan en la Tabla 4.4, junto con las de la muestra sin proteger (Fe) con fines comparativos.

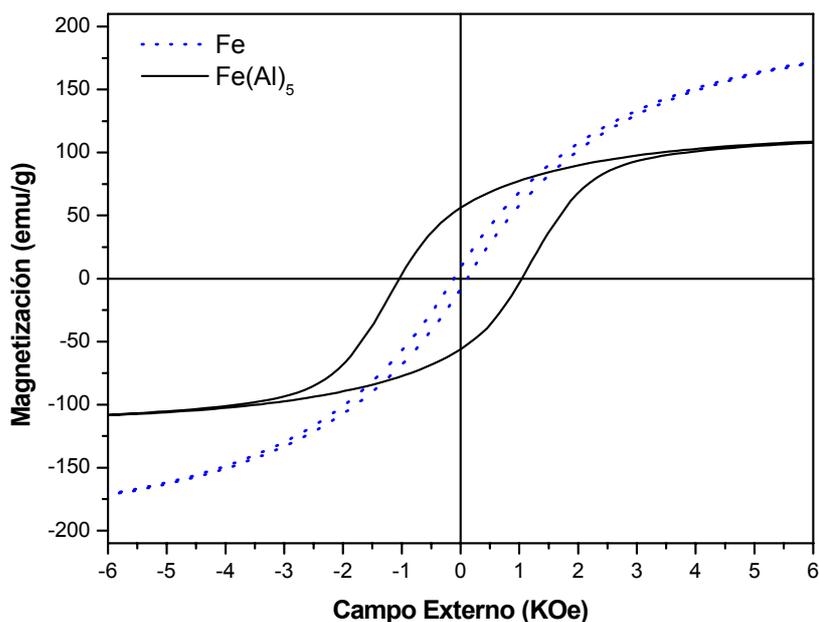


Fig. 4.12.- Curvas de histéresis obtenidas a temperatura ambiente para las muestras $Fe(Al)_5$ y Fe.

De acuerdo con las diferencias en composición y morfología anteriormente mostradas entre ambas muestras, éstas presentaron diferencias muy significativas en sus propiedades magnéticas. Así, el valor de H_c se incrementó desde 110 Oe para la muestra Fe hasta 1050 Oe para la muestra $Fe(Al)_5$, lo que es fundamentalmente atribuido a la mejor

morfología acicular de las partículas de ésta última, ya que como se ha mencionado anteriormente, la coercitividad en este material viene determinada principalmente por la anisotropía de forma (Apéndice II).²² Asimismo, el considerable aumento observado en el valor de M_r/M_s para la muestra $Fe(Al)_5$ (0.47) en relación con el de la muestra Fe (0.04) (Tabla 4.4), indicaría un cambio del comportamiento magnético en el interior de las partículas de *multidominio* a *monodominio* cuando éstas son protegidas,^{22,23} lo cual también debe contribuir al importante aumento observado en el valor de H_c .^{22,23} Contrariamente, el valor de M_s para la muestra protegida (120 emu/g) fue muy inferior que el de la muestra sin proteger (200 emu/g) (Tabla 4.4), lo que puede ser atribuido tanto a la presencia de cationes Al diamagnéticos como al mayor contenido en hierro oxidado para la primera de ellas.

Con objeto de optimizar las propiedades magnéticas de las muestras metálicas finales, se estudiaron los efectos sobre dichas propiedades tanto de las condiciones experimentales que intervienen en el proceso de reducción como del contenido en Al(III) que estas muestras presentan.

Tabla 4.4.- Efecto del contenido en Al(III) y de las condiciones experimentales de reducción sobre el tamaño de cristal y las propiedades magnéticas de las muestras metálicas finalmente obtenidas.

Muestra	Al^{XRF} (%)_{at}	T_R (°C)	Flujo H₂ (dm³h⁻¹)	t_R (min)	D_{RX} (nm)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r/M_s
Fe(Al) ₅	5.1	400	20	240	25	1050	120	0.47
		450	20	240	35	900	127	0.40
		500	20	240	40	750	135	0.35
		400	10	240	26	1030	122	0.46
		400	2	240	27	1010	123	0.46
		400	20	60	24	1040	118	0.48
		400	20	480	24	1020	121	0.47
Fe(Al) ₁₀	10.2	400	20	240	25	1040	103	0.47
Fe(Al) ₃	3.2	400	20	240	34	970	130	0.42
Fe	0	325	20	240	200	110	200	0.04

Las propiedades magnéticas de la muestra Fe(Al)_5 obtenida por reducción a temperaturas $> 400^\circ\text{C}$, se presentan en la Tabla 4.4. Como se puede observar, cuando la temperatura de reducción se incrementó desde 400°C hasta 500°C , los valores de H_c y M_r/M_s de la muestra Fe(Al)_5 disminuyeron, mientras que los valores de M_s aumentaron ligeramente. Estas variaciones deben atribuirse a la pérdida de la acicularidad de las partículas (Fig. 4.10 y 4.13) como consecuencia de la sinterización entre las mismas, como sugiere el aumento de tamaño de cristal de α -Fe observado en la muestra Fe(Al)_5 al aumentar la temperatura de reducción (Tabla 4.4). Por tanto, estos resultados indican que la temperatura óptima de reducción es 400°C .

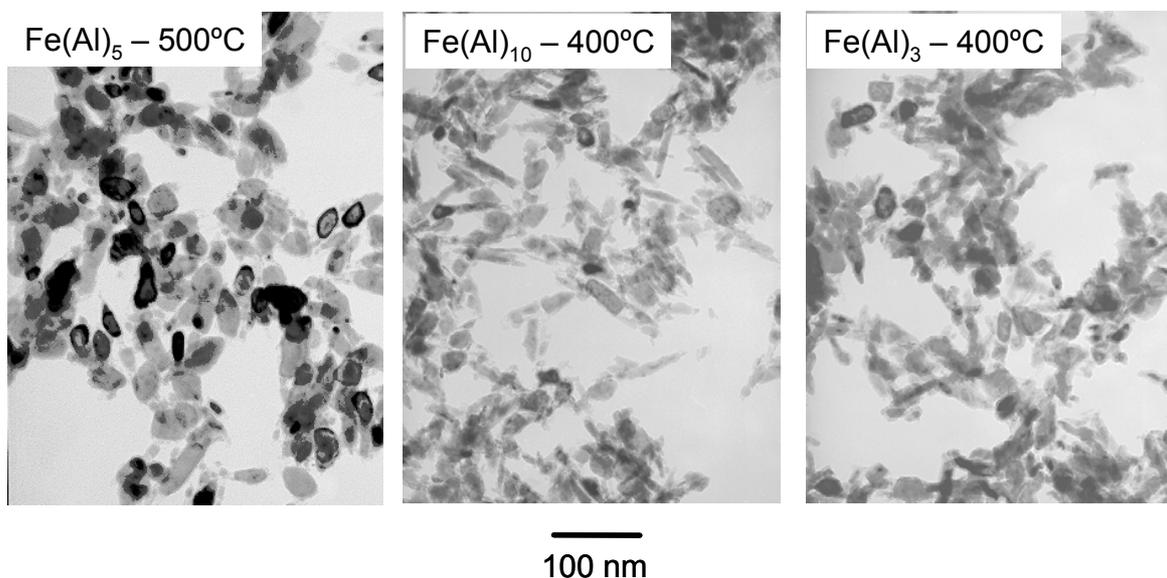


Fig. 4.13.- Imágenes de TEM de la muestra Fe(Al)_5 obtenida por reducción a 500°C y de las muestras Fe(Al)_{10} y Fe(Al)_3 obtenidas por reducción a 400°C .

Por otra parte, cuando se modificaron el flujo de H_2 (desde 2 hasta $20 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) y el tiempo de reducción (desde 1 hasta 8 horas), dentro de un rango en el que se obtuvo únicamente α -Fe en el correspondiente difractograma de R-X (Fig. 4.14), manteniéndose constante la temperatura (400°C), no se observaron variaciones significativas en las propiedades magnéticas de las partículas. Por tanto, se mantuvieron para estudios posteriores un flujo de $\text{H}_2 = 20 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ y un tiempo de reducción = 4 horas.

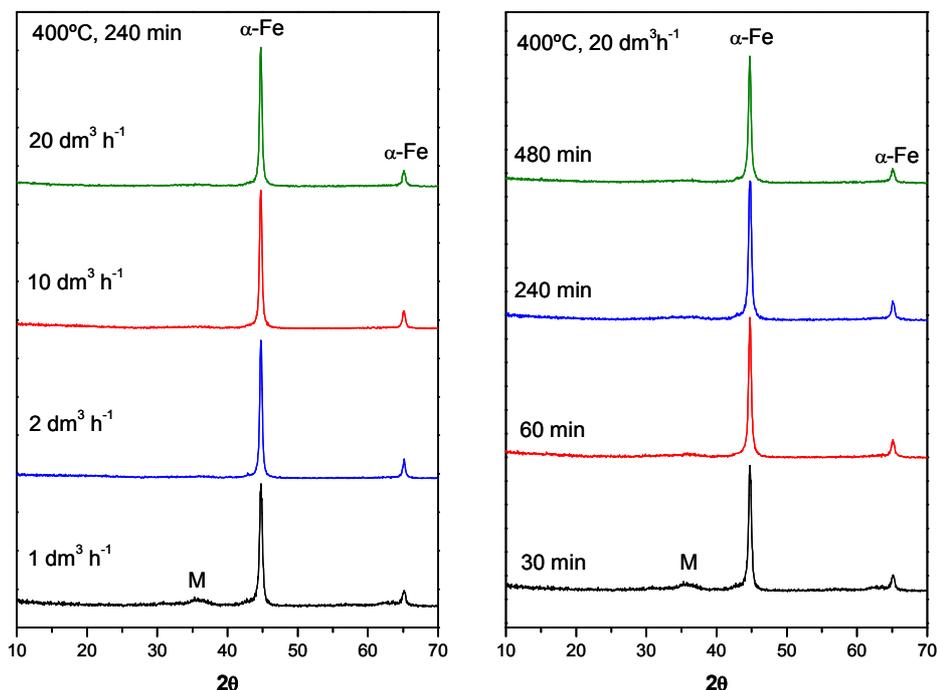


Fig. 4.14.- Difractogramas de $R-X$ obtenidos para la muestra $Fe(Al)_5$ obtenida por reducción a $400^\circ C$, utilizando diferentes flujos de H_2 y tiempos de reducción.

En la Tabla 4.4 también se muestran las propiedades magnéticas obtenidas para las muestras con diferente contenido en cationes Al, reducidas en las condiciones anteriormente optimizadas. Como cabría esperar, los valores de M_s aumentaron (desde 102 hasta 130 emu/g) cuando el contenido en Al(III) de las partículas disminuyó desde un 10% hasta un 3% (Tabla 4.4) al ser estos cationes diamagnéticos. Por otro lado, para las muestras con un contenido en Al(III) $\geq 5\%$, los valores de H_c y M_r/M_s permanecieron prácticamente constantes, lo cual está de acuerdo con una morfología (Fig. 4.10 y 4.13) y tamaño de cristal similares (Tabla 4.4). Sin embargo, ambos parámetros magnéticos disminuyeron ligeramente para la muestra con un 3% de Al(III) (Tabla 4.4), debido a una peor preservación de la morfología acicular (Fig. 4.13) como consecuencia del proceso de sinterización, tal como sugiere su mayor tamaño de cristal (Tabla 4.4). En vista de estos resultados se concluye que la mejor protección frente a la sinterización mediante el recubrimiento con óxido de aluminio, se consigue para relaciones atómicas $Al/Fe+Al \geq 5\%$, siendo la cantidad óptima $\sim 5\%$, debido al mayor valor de M_s que resulta en este caso.

4.2. PROTECCIÓN POR DOPADO DE NANOPARTÍCULAS DE GOETITA CON CATIONES Al

4.2.1 Dopado de goetita con cationes Al

Para el dopado de goetita con cationes Al, se empleó el mismo método de síntesis desarrollado para la goetita pura (muestra G), adicionándose la cantidad deseada de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a las disoluciones de partida (Sección 2.1.1).

Se observó que al aumentar la relación atómica Al/Fe+Al adicionada, disminuyó progresivamente la longitud y la relación axial de las partículas de goetita (Tabla 4.5), obteniéndose partículas equiaxiales para cantidades de Al(III) > 5%. Este efecto ha sido observado previamente por otros autores^{7,24-27} y se ha atribuido al aumento de la fortaleza del enlace de hidrógeno al aumentar la sustitución de Al(III), puesto que dicho enlace es más fuerte en la diáspora (α - AlOOH) que en la goetita (α - FeOOH) debido a la menor distancia entre O_I y el O_{II} -H existente en aquella (Apéndice I).^{24,27} Este comportamiento favorece el crecimiento más rápido de las partículas en la dimensión cristalográfica a , ya que la velocidad de crecimiento en esta dirección está gobernada fundamentalmente por la fortaleza del enlace de hidrógeno.²⁷

Tabla 4.5.- Composición, dimensiones de las partículas y parámetros de red medidos para las muestras de goetita dopadas con distintas cantidades de Al(III). La desviación estándar relativa de los valores de las dimensiones y el error en la determinación de los parámetros de red se incluyen entre paréntesis.

Muestra	Al ^{nom} (%) _{at}	Al ^{XRF} (%) _{at}	Al ^{XPS} (%) _{at}	L (nm)	A (nm)	L/A	a (Å)	b (Å)	c (Å)
G	0	0		120 (21%)	24 (29%)	5.2 (30%)	4.622 (4)	9.956 (4)	3.028 (1)
G_{Al3}	3	3.2		68 (27%)	22 (33%)	3.2 (32%)	4.620 (2)	9.940 (2)	3.021 (1)
G_{Al5}	5	5.1	17	62 (25%)	23 (32%)	3.0 (28%)	4.616 (1)	9.935 (2)	3.018 (1)

El análisis por EDX de las muestras dopadas mostró la presencia de cantidades similares de cationes Al en cada partícula, como se lustra en la Fig. 4.15 para el caso de la

muestra G_{Al5} (5% de Al). El análisis cuantitativo de estas muestras por XRF puso de manifiesto que su contenido en Al(III) era muy similar a la cantidad inicialmente adicionada (Tabla 4.5).

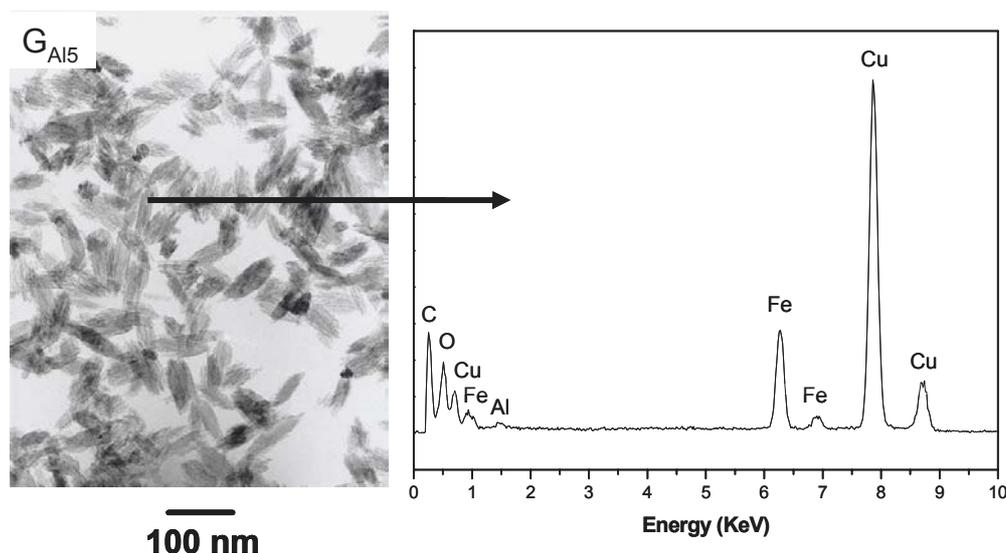


Fig. 4.15.- Imagen de TEM y espectro EDX obtenidos para la muestra de goetita dopada con un 5% de Al(III) (G_{Al5}).

4.2.1.1. Localización de los cationes Al en las partículas de goetita

Tal como se muestra en la Tabla 4.5, los parámetros de red a , b y c de las muestras G_{Al3} y G_{Al5} disminuyeron progresivamente en relación con los de la muestra G , lo que indica la sustitución en la estructura de la goetita de cationes Fe(III) (radio iónico = 0.64 Å) por Al(III), cuyo radio iónico es más pequeño (0.53 Å).²⁸ Hay que resaltar que la disminución observada para los parámetros b y c fue similar a la esperada por la ley de Vegard (interpolación lineal entre los parámetros de red extremos de la disolución sólida goetita (α -FeOOH)²⁹-diáspora (γ -AlOOH)³⁰) (Fig. 4.16), lo que indica que los cationes Al se encuentran formando una disolución sólida en la red de la goetita. Hay que hacer notar que, tal como se ha observado en otros estudios previos, el parámetro a no sigue dicha ley (Fig. 4.16), lo cual se ha atribuido, al igual que en el caso de la hematites, a la existencia de defectos estructurales.^{7,24-27,31,32}

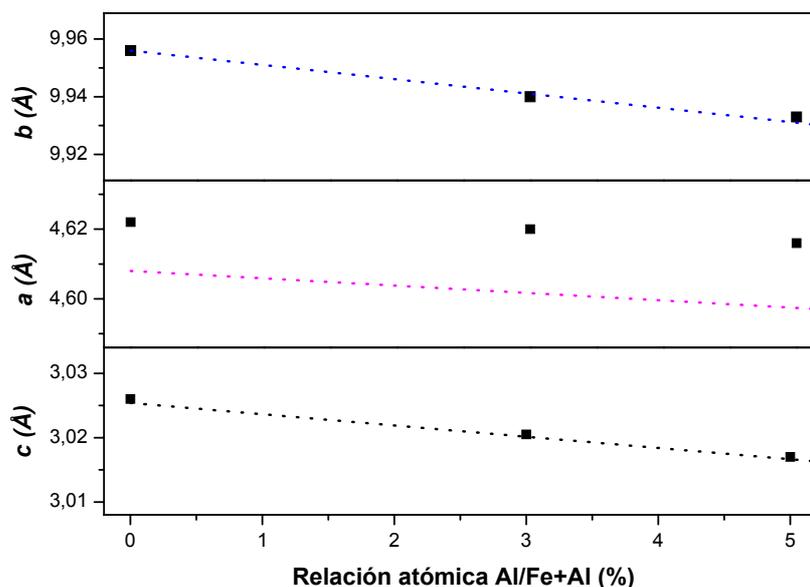


Fig. 4.16.- Parámetros de red (a , b , c) determinados para las muestras de goetita en función de su contenido en Al(III) (en puntos) y los calculados según la ley de Vegard (en líneas de puntos).

La presencia de Al(III) en la red de goetita también fue puesta de manifiesto por los espectros IR de las muestras dopadas, tal como se ilustra para la muestra G_{Al5} en la Fig. 4.17. Como puede observarse, el espectro de esta muestra presentó un ligero desplazamiento hacia mayores números de onda en la posición de las dos bandas correspondientes a las vibraciones de deformación de -OH (γ -OH y δ -OH) (desde 795 hasta 800 y desde 890 hasta 900 cm^{-1} respectivamente) así como una mayor separación entre ambas (desde 95 hasta 100 cm^{-1}) en comparación con el espectro correspondiente a la muestra sin dopar (G). Esto se ha atribuido a la anteriormente mencionada mayor fortaleza del enlace de hidrógeno como consecuencia de la sustitución isomórfica de Fe(III) por Al(III).²⁴ Por otro lado, el desplazamiento hacia menores números de onda de la banda debida a la vibración del enlace Fe-O (ν -Fe-O) a 610 cm^{-1} en relación con la muestra sin dopar (630 cm^{-1}) (Fig. 4.17) se puede atribuir a la disminución de la acicularidad de las partículas dopadas.³³ Finalmente, en el espectro IR también pueden observarse bandas asociadas a los aniones carbonato (1510 y 1325 cm^{-1}) (no se muestran en la figura), indicando que estos aniones están también presentes en las muestras dopadas.

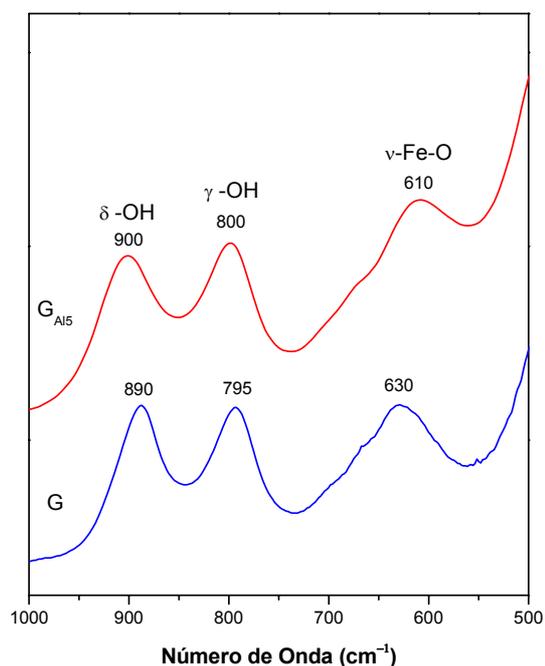


Fig. 4.17.- Espectros IR obtenidos para las muestras G y G_{Al5} .

Por otra parte, el contenido en Al(III) determinado por XPS para la muestra G_{Al5} , fue mayor (17%) que el determinado por XRF (~ 5%) (Tabla 4.5). Este comportamiento indica que el Al(III) en disolución sólida, se encuentra concentrado en las capas más externas de las partículas, si bien dicho enriquecimiento es menor al observado para las partículas recubiertas (30%) (Sección 4.1.1), como cabría esperar.

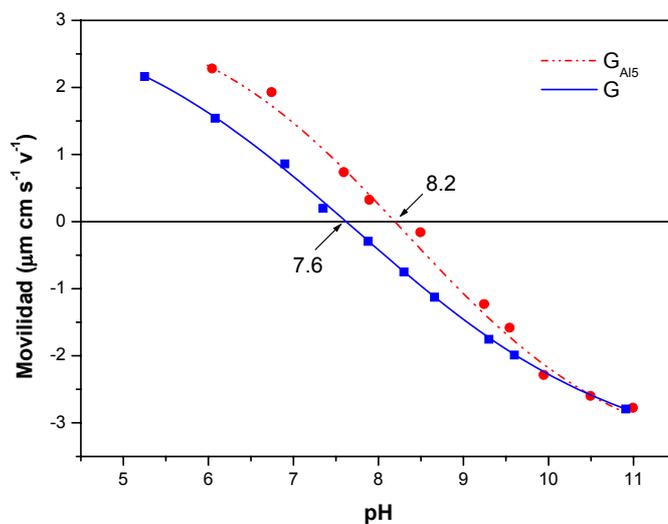


Fig. 4.18.- Movilidades electroforéticas medidas en función del pH para las muestras G y G_{Al5} .

La presencia de cationes Al en las últimas capas de las partículas también se puso de manifiesto por el desplazamiento del punto isoeléctrico de la muestra G_{Al5} hacia un valor más elevado (8.2) en comparación con el de la goetita sin dopar (7.6) (Fig. 4.18). No obstante, este desplazamiento fue menor que para el caso de las muestras recubiertas (9.1), de acuerdo con los resultados obtenidos mediante XPS.

El enriquecimiento en cationes Al de las capas más externas de las partículas dopadas, podría explicarse si se tiene en cuenta que la presencia de cationes Al en el medio de reacción acelera la formación del *green-rust* (descenso inicial de pH en Fig. 4.19) a través del cual se obtiene la goetita (Sección 3.1.2.1). Ello podría ser atribuido a que en el *green-rust* inicialmente formado las posiciones correspondientes a los cationes trivalentes son ocupadas por cationes Al(III) ($Al^{III}_xFe^{II}_y(OH)_{3x+2y-2z}(CO_3)_z$).³⁴ Esta fase se formaría más rápidamente que el *green-rust* de Fe(III) ya que no requiere la oxidación previa de Fe(II). Dado que, según observaciones llevadas a cabo por otros autores, el *green-rust* de Al(III) es más estable que el que contiene Fe(III),³⁴ su descomposición debe ser más lenta y, por tanto, los cationes Al se incorporarían en las últimas etapas del crecimiento de las partículas de goetita.

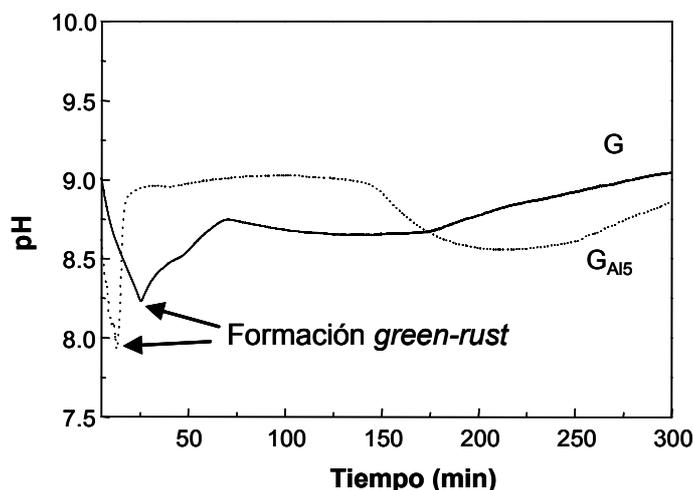


Fig. 4.19.- Variación del pH durante el proceso de síntesis de las muestras G y G_{Al5} .

4.2.2. Obtención de partículas de α -Fe

4.2.2.1. Deshidroxilación de goetita

Los resultados obtenidos del estudio de la transformación de la goetita dopada con cationes Al en hematites se ilustran para la muestra G_{Al5} , elegida como ejemplo representativo. El diagrama DTA/TG obtenido fue similar al de la muestra sin dopar (G) (Fig. 4.20), con la salvedad de que la posición del pico endotérmico debido a la deshidroxilación de la goetita, se encontraba desplazado hacia mayores temperaturas (desde 250°C hasta 275°C), lo cual se ha atribuido a la ya mencionada mayor fortaleza del enlace de hidrógeno en presencia de Al(III) en disolución sólida con la goetita.^{24,35}

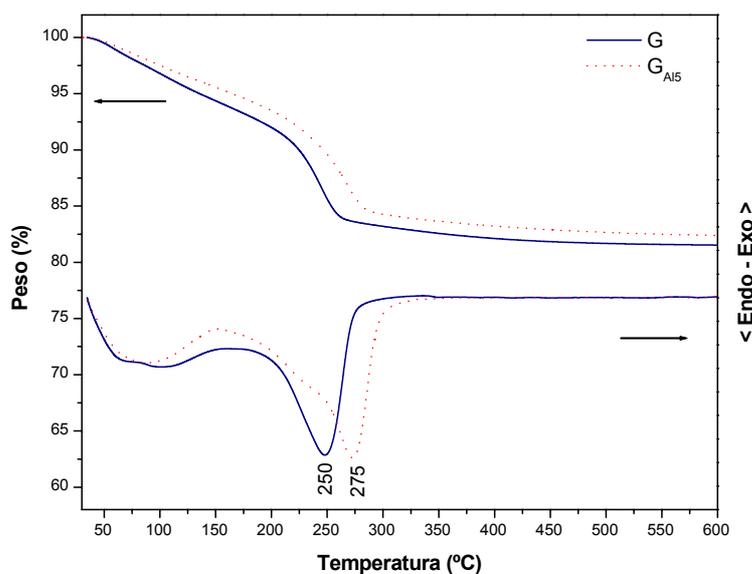


Fig. 4.20.- Curvas DTA/TG obtenidas para las muestras G y G_{Al5} .

En este caso, sólo se mantuvo la morfología acicular de las partículas (muestra H_{Al5}) cuando la deshidroxilación se llevó a cabo a la temperatura mínima requerida para este proceso (300°C) (Fig. 4.21). Esta temperatura es claramente menor a la temperatura de sinterización determinada para la muestra recubierta con una cantidad similar de cationes Al (muestra $H(Al)_5$) (> 500°C), lo cual indicaría que la protección de las partículas de goetita con cationes Al mediante recubrimiento, es más efectiva que por dopado, de

acuerdo con el mayor contenido en Al(III) de las capas más externas de las partículas para la muestra de goetita recubierta.

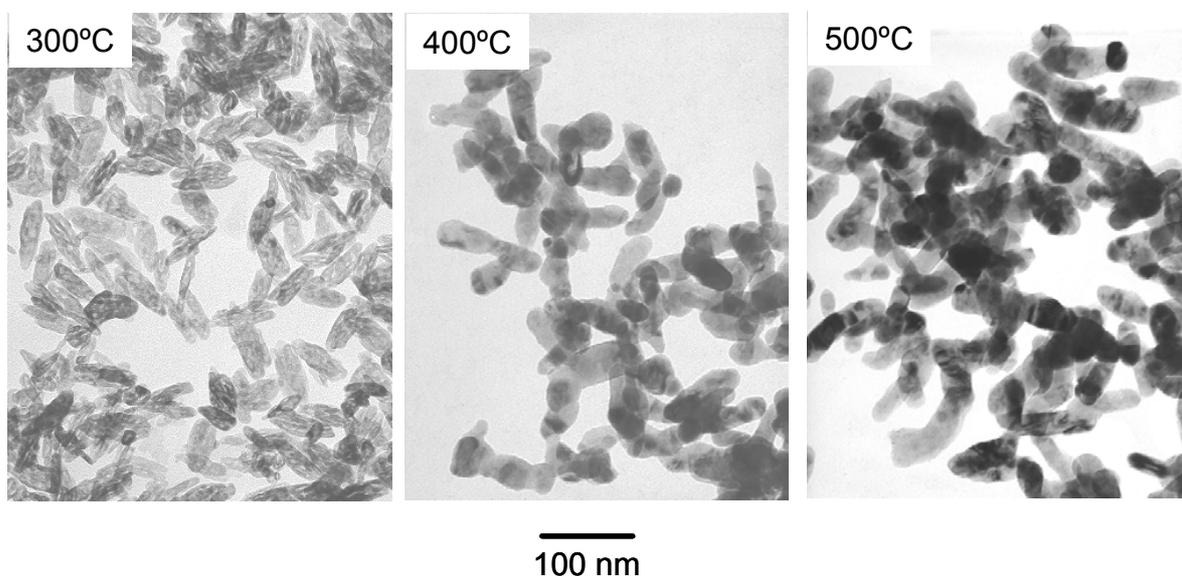


Fig. 4.21.- Imágenes de TEM de la muestra H_{Al5} obtenida por deshidroxilación a diferentes temperaturas.

4.2.2.2. Reducción de hematites

El diagrama TPR para la muestra H_{Al5} (no se muestra) fue similar al obtenido para la muestra H(Al)₅ (Fig. 4.8), siendo necesario también, en este caso, llevar a cabo un tratamiento isotérmico adicional a 600°C para finalizar el proceso de reducción. Además, en este caso, el consumo de H₂ también fue menor que el esperado en una reducción completa (~ 85% del total), lo que podría también ser atribuido a la menor velocidad de reducción de aquellas zonas que contienen cationes Al.

Teniendo en consideración estos resultados, la muestra H_{Al5} fue reducida en las condiciones experimentales optimizadas anteriormente para la muestra H(Al)₅ (Temperatura = 400°C, Flujo de H₂ = 20 dm³·h⁻¹, tiempo = 4 horas) (Sección 4.1.3). El difractograma de R-X obtenido para la muestra resultante (Fe_{Al5}) presentó, además de los picos debidos al α -Fe, un pico ancho y débil alrededor de 35° (Fig. 4.22), atribuido a un óxido de hierro del tipo espinela, que sugiere la oxidación de una mayor fracción de las partículas metálicas durante el proceso de pasivación.

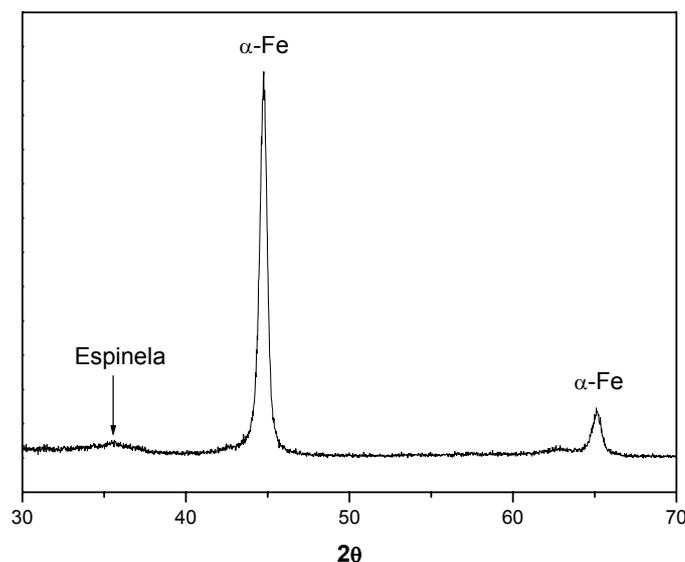


Fig. 4.22.- Difractograma de R-X obtenido para la muestra Fe_{Al5} .

4.2.3. Propiedades magnéticas de las partículas de α -Fe

Las propiedades magnéticas obtenidas para la muestra Fe_{Al5} se recogen en la Tabla 4.6, en la que puede observarse que el valor de H_c obtenido (920 Oe) fue algo menor que el de la muestra protegida por recubrimiento óptima ($Fe(Al)_5$) (1050 Oe), lo que puede atribuirse a la menor acicularidad que aquella presenta (Fig. 4.23), puesto que la cantidad de Al(III) y su localización durante el proceso de obtención de α -Fe fue similar en ambos casos (Fig. 4.24).

Tabla 4.6.- Proporción de hierro oxidado y propiedades magnéticas obtenidos para las muestras Fe_{Al5} y $Fe(Al)_5$.

Muestra	Al ^{XRF} (%) _{at}	Fe ^{oxid} (%) _{at}	H _c (Oe)	M _s (emu/g)	M _r /M _s
Fe _{Al5}	5.1	45	920	112	0.5
Fe(Al) ₅	5.2	35	1050	120	0.47

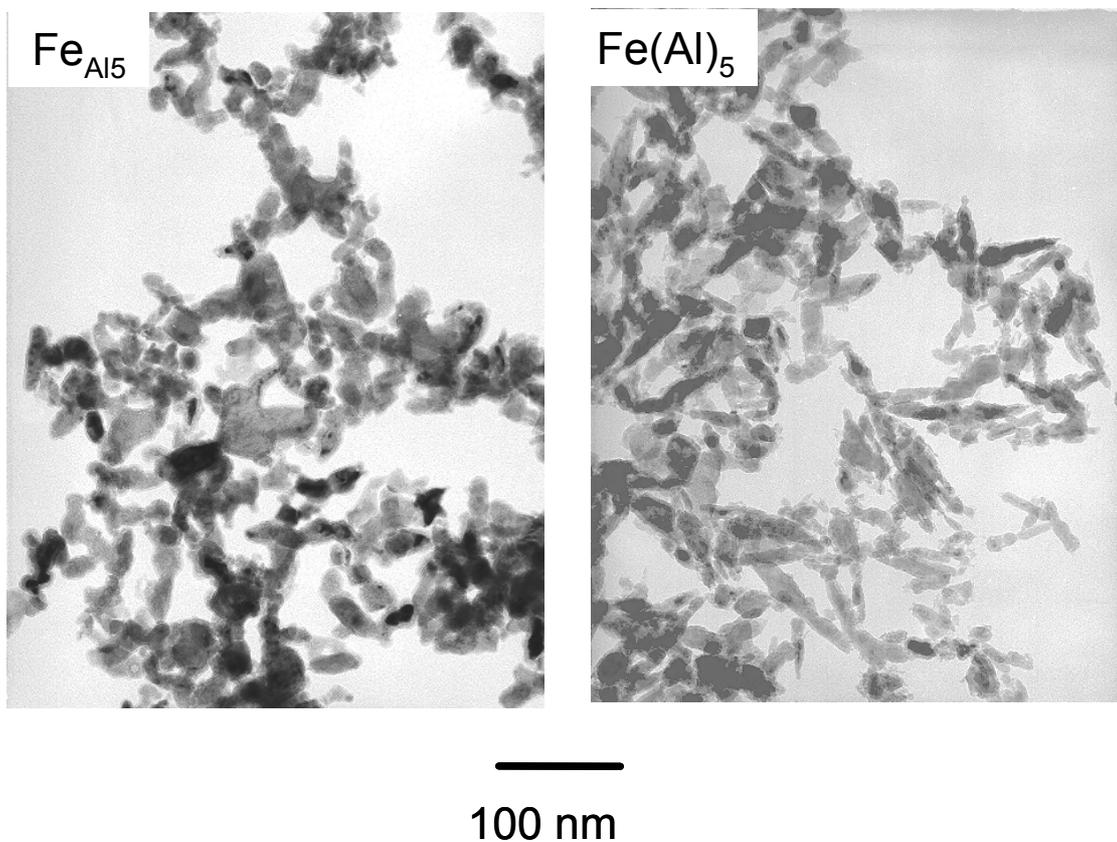


Fig. 4.23.- Imágenes de TEM correspondientes a las muestras Fe_{Al5} y $Fe(Al)_5$ obtenidas por reducción a $400^\circ C$.

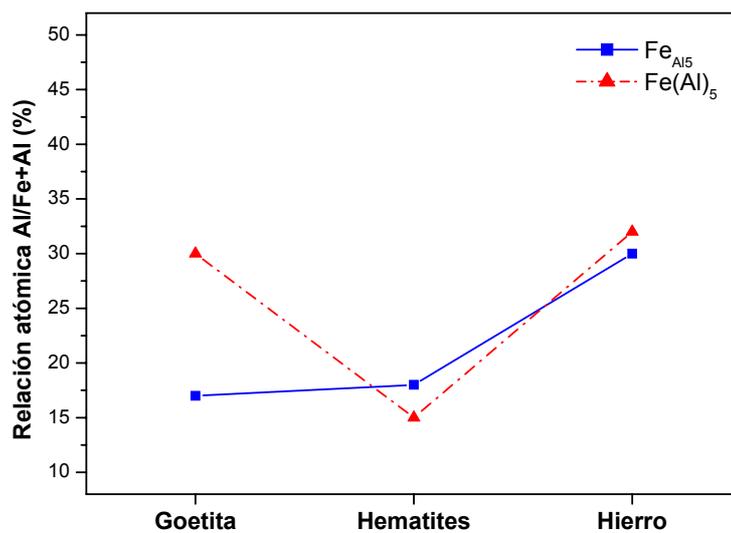


Fig. 4.24.- Variación del contenido en Al(III) determinado por XPS durante la transformación de goetita a hematites y finalmente a hierro metálico para las muestras Fe_{Al5} y $Fe(Al)_5$.

Asimismo, el valor de M_s para la muestra Fe_{Al5} fue también ligeramente menor (112 emu/g) que el de la muestra $Fe(Al)_5$ (120 emu/g), lo que podría atribuirse, de acuerdo con los datos obtenidos mediante difracción de R-X, a la mayor proporción de óxido de hierro en las partículas obtenidas por dopado del precursor. De acuerdo con esta observación, el contenido de hierro oxidado determinado a partir del espectro Mössbauer obtenido a 4.2 K para la muestra Fe_{Al5} , fue mayor (45%) que el de la muestra $Fe(Al)_5$ (35%) (Tabla 4.6). Este resultado se explicaría teniendo en cuenta la mayor área superficial expuesta a la corrosión para la muestra dopada con Al(III), como consecuencia de su menor tamaño de partícula (Fig. 4.23).

Finalmente, el valor de M_r/M_s para la muestra dopada (0.5) fue el esperado para un comportamiento magnético monodominio en las partículas, al igual que en el caso de las muestras protegidas por recubrimiento (Tabla 4.6).

De los resultados obtenidos en este estudio, se concluye que, si bien es posible minimizar la sinterización entre las partículas durante el proceso de síntesis de α -Fe mediante dopado de la goetita con cationes Al(III), este método es algo menos efectivo que la protección por recubrimiento de dicha fase con óxido de aluminio.

4.3. PROTECCIÓN MEDIANTE RECUBRIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS DE GOETITA CON ÓXIDO DE ITRIO

4.3.1. Preparación y caracterización del recubrimiento

El recubrimiento de los precursores de goetita con óxido de itrio se llevó a cabo mediante un proceso de heterocoagulación, para lo cual las partículas de goetita seleccionadas (muestra G) (Tabla 3.1), se dispersaron en disoluciones de $Y(NO_3)_3$ previamente precipitadas mediante un aumento de pH (Sección 2.1.2). En la Fig. 4.25 puede apreciarse que las partículas de goetita y el precipitado de Y(III) (blanco de Y) tienen potenciales zeta de distinto signo en un margen de pH comprendido entre 12.5 y 9.4, por lo que para producir la heterocoagulación entre ambas fases, el pH fue disminuido lentamente desde 12.7 hasta un valor de 9.4, tal como se esquematiza en la Fig. 4.26.

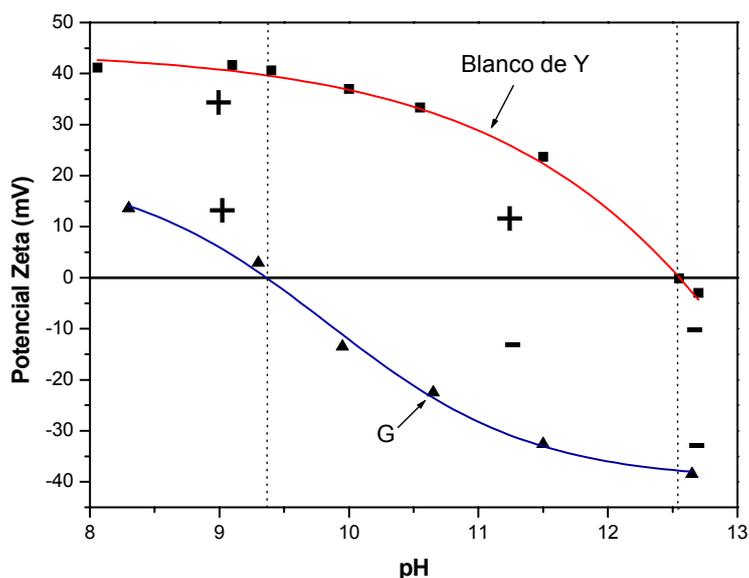


Fig. 4.25.- Valores de potencial zeta medidos a diferentes pH para las muestras G y el precipitado de Y(III) (blanco de Y).

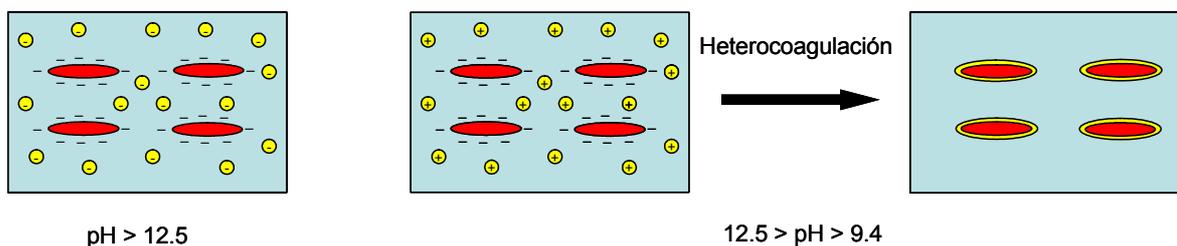


Fig. 4.26.- Esquema del proceso de recubrimiento de goetita con óxido de itrio.

Para relaciones atómicas $Y/Fe+Y \leq 10\%$, las muestras resultantes estaban constituidas exclusivamente por partículas aciculares (Fig. 4.27), cuyos análisis por EDX (Fig. 4.27) mostraron que contenían una proporción similar en Y(III). El análisis cuantitativo (XRF) de dichas muestras, puso de manifiesto que su contenido en cationes Y era muy similar a la cantidad inicialmente adicionada (Tabla 4.7).

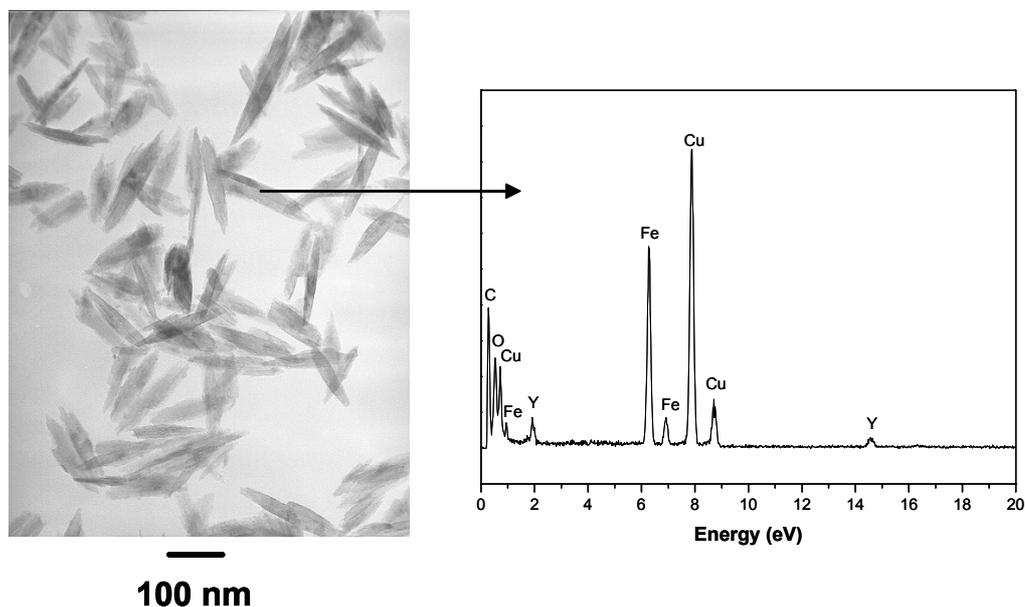


Fig. 4.27.- Imagen de TEM y espectro EDX obtenidos para la muestra de goetita recubierta con un 10% de cationes Y(III) (muestra G(Y)₁₀).

Tabla 4.7.- Contenido en cationes Y nominal y determinado por XRF o XPS (relación atómica Y/Fe+Y) para las diferentes muestras de goetita recubiertas con óxido de itrio.

Muestra	Y ^{nom} (%) _{at}	Y ^{XRF} (%) _{at}	Y ^{XPS} (%) _{at}
G(Y) ₃	3	3.3	
G(Y) ₅	5	5.2	32
G(Y) ₁₀	10	10.3	

La efectividad del proceso de recubrimiento fue puesto de manifiesto por la proporción de Y(III) obtenida a partir de las áreas de los picos de Y3d (157.0 eV) y de Fe2p_{1/2} y Fe2p_{3/2} (724.7 y 710.7 eV respectivamente) de los espectros XPS para la muestra G(Y)₅ (Fig. 4.28).¹ Así, para esta muestra, dicha proporción fue considerablemente superior (32%) a la determinada por XRF (~ 5%) (Tabla 4.7), de acuerdo con un enriquecimiento en cationes Y de las capas más externas de las partículas de goetita.

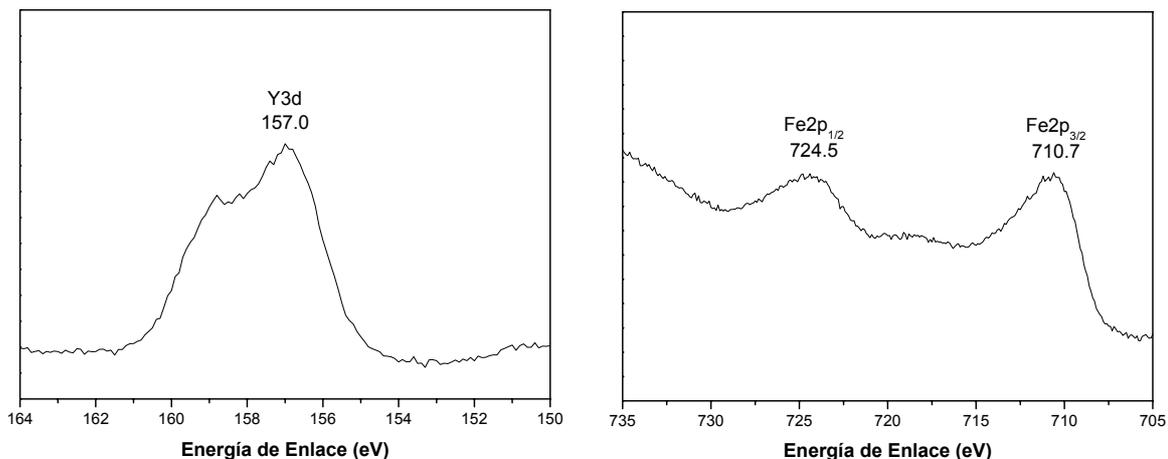


Fig. 4.28.- Espectros de fotoelectrones del Y3d y Fe2p obtenidos para la muestra G(Y)₅.

En este caso, el IEP del blanco de Y fue muy parecido (7.9) al de goetita pura (7.6), por lo que obviamente el IEP de la muestra recubierta G(Y)₅ fue también próximo a estos valores (7.7) (Fig. 4.29). Debe hacerse notar que el IEP medido para el blanco de Y es similar al reportado para el carbonato básico de itrio (Y(OH)CO₃),³⁶ lo que sugiere que el recubrimiento de las partículas de goetita podría consistir en este compuesto.

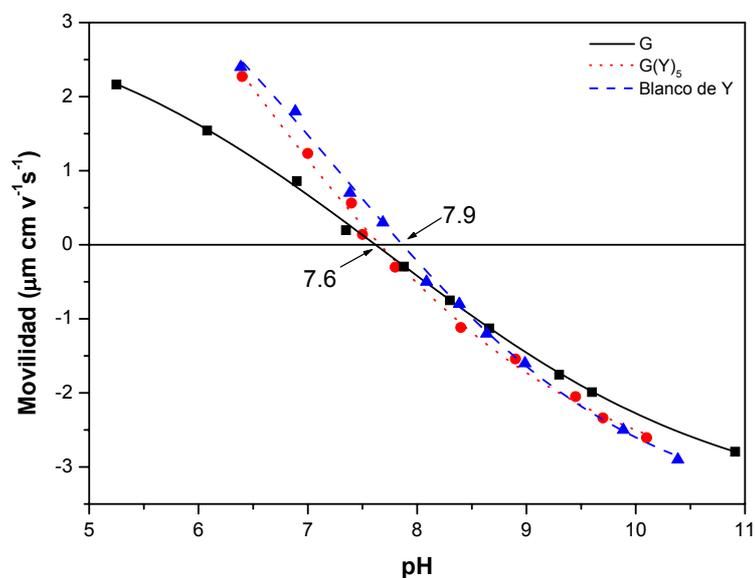


Fig. 4.29.- Movilidades electroforéticas medidas en función del pH para las muestras G, G(Y)₅, y el blanco de Y.

Con objeto de obtener una mayor información sobre la naturaleza del recubrimiento, fue necesario recurrir a la caracterización del blanco de Y, ya que tanto el espectro IR como el difractograma de R-X obtenidos para las muestras recubiertas fueron los característicos de la fase goetita, probablemente debido a la pequeña cantidad de compuesto de Y añadida para el recubrimiento. El difractograma obtenido para dicho blanco presentó picos muy anchos (no se muestra), indicando, por tanto, el carácter poco cristalino del mismo, mientras que su espectro IR (Fig. 4.30) presentó bandas muy intensas a 1520, 1395, 1080, 850 y 665 cm^{-1} , que han sido atribuidas al carbonato básico de itrio ($\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$) anteriormente mencionado.³⁷

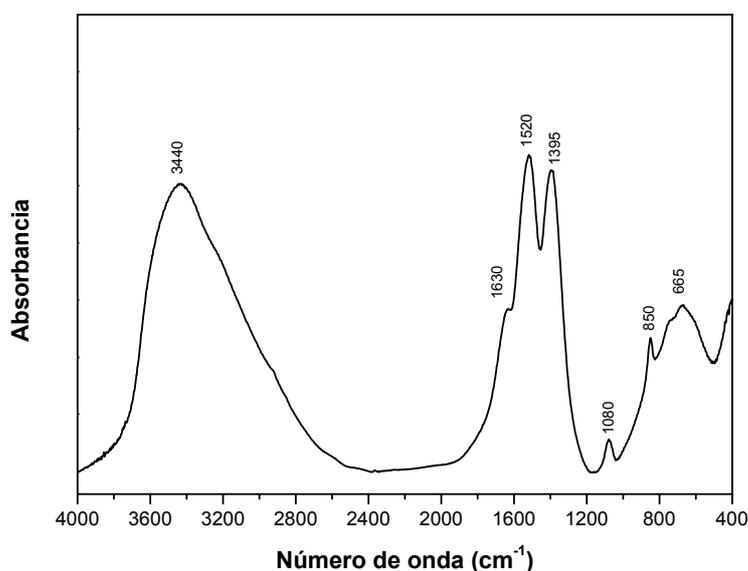


Fig. 4.30.- Espectro IR obtenido para el blanco de Y.

Finalmente, hay que resaltar que cuando se adicionó una cantidad de $\text{Y}(\text{III}) > 10\%$, además de las partículas aciculares, se observó también la presencia de partículas de morfología irregular, que consistían en un compuesto de Y, que no intervinieron en el proceso de heterocoagulación. Por tanto, sólo se tomaron en consideración para estudios posteriores las muestras con un contenido en cationes $\text{Y} \leq 10\%$.

4.3.2. Obtención de partículas de α -Fe

4.3.2.1. Deshidroxilación de goetita

El pico endotérmico debido a la deshidroxilación de goetita para la muestra $G(Y)_5$, elegida como ejemplo representativo, presentó, al igual que la muestra $G(Al)_5$ (Fig. 4.6), un ligero desplazamiento hacia mayores temperaturas (255°C) en relación con la muestra G (250°C) (Fig. 4.31). Asimismo, se detectó una pérdida de masa adicional por encima de 300°C , debida probablemente a la descomposición de $Y(OH)CO_3$, dando lugar a la cristalización de Y_2O_3 , proceso al que también estaría asociado el pico exotérmico que aparece a $\sim 395^\circ\text{C}$ (Fig. 4.31).³⁶⁻³⁸ Aunque dicho proceso no pudo ser confirmado mediante XRD para las muestras recubiertas, si fue puesto de manifiesto en el caso del blanco de Y , que presentó el difractograma característico del Y_2O_3 después de ser calentado a 400°C (no se muestra).

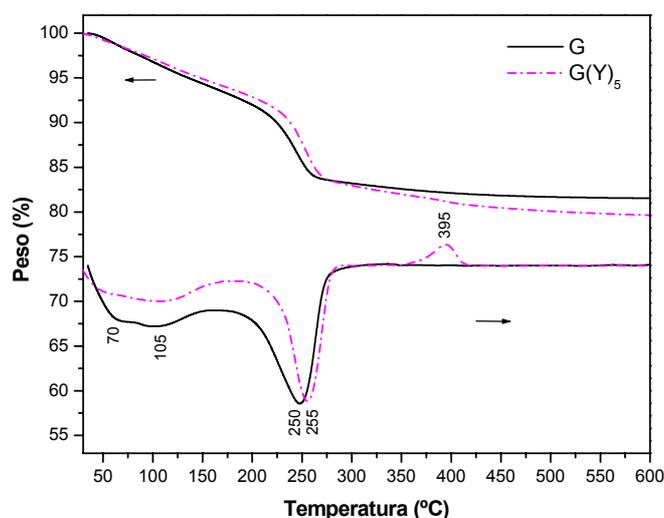


Fig. 4.31.- Curvas DTA/TG obtenidas para las muestras G y $G(Y)_5$.

Como puede observarse en la Fig. 4.32, la temperatura máxima de deshidroxilación a la cual las partículas recubiertas mantuvieron su morfología acicular fue similar (500°C) al caso de la muestra recubierta con óxido de aluminio (Sección 4.1.2.1), observándose un redondeo de las mismas cuando se emplearon mayores temperaturas. Por tanto, también en este caso todas las muestras recubiertas con óxido de itrio fueron deshidroxiladas a 500°C .

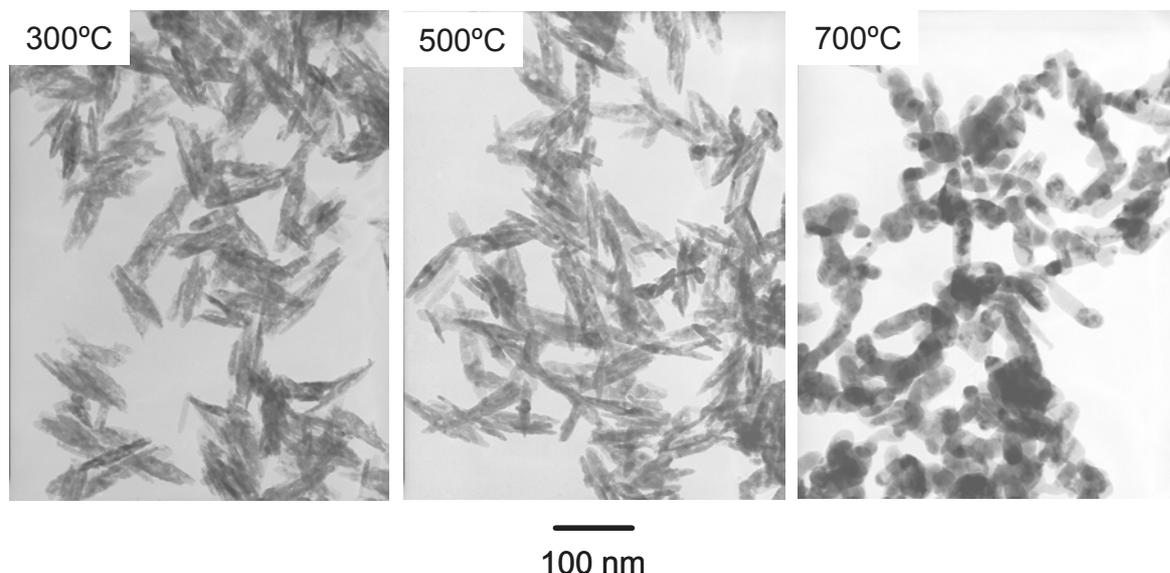


Fig. 4.32.- Imágenes de TEM de la muestra $H(Y)_5$ obtenida por calentamiento a diferentes temperaturas.

Finalmente, para el caso de la muestra $H(Y)_5$ obtenida a dicha temperatura, no se observó una variación significativa de los parámetros de red de la hematites con respecto a la muestra de hematites pura (H). Ello indicaría que este tratamiento no da lugar a la formación de una disolución sólida de los cationes Y en hematites, contrariamente a lo observado en el caso del recubrimiento con óxido de aluminio, como consecuencia, probablemente, de su mayor radio iónico (0.91 \AA) que el del Fe(III) (0.64 \AA).²⁸ De acuerdo con este comportamiento, la proporción de Y(III) determinada por XPS para la muestra $H(Y)_5$, fue similar (33%) a la determinada para su precursor de goetita (32%), lo cual indica la ausencia de difusión de los cationes Y hacia el interior de las partículas.

4.3.2.2. Reducción de hematites

Como se observa en el diagrama TPR obtenido para la muestra $H(Y)_5$, el proceso de reducción se completó a una temperatura mayor que en el caso de la muestra sin proteger (H) (Fig. 4.33). De manera análoga a la muestra $H(Al)_5$ (Fig. 4.8), el desdoblamiento en dos etapas del proceso de transformación de magnetita a α -Fe para la muestra $Fe(Y)_5$ (máximos a 450 y 520°C), indicaría que el proceso de reducción no ocurre a la misma velocidad en todas las zonas de las partículas, siendo probablemente aquellas que se encuentran en contacto con el óxido de itrio, las que se reducen más lentamente.

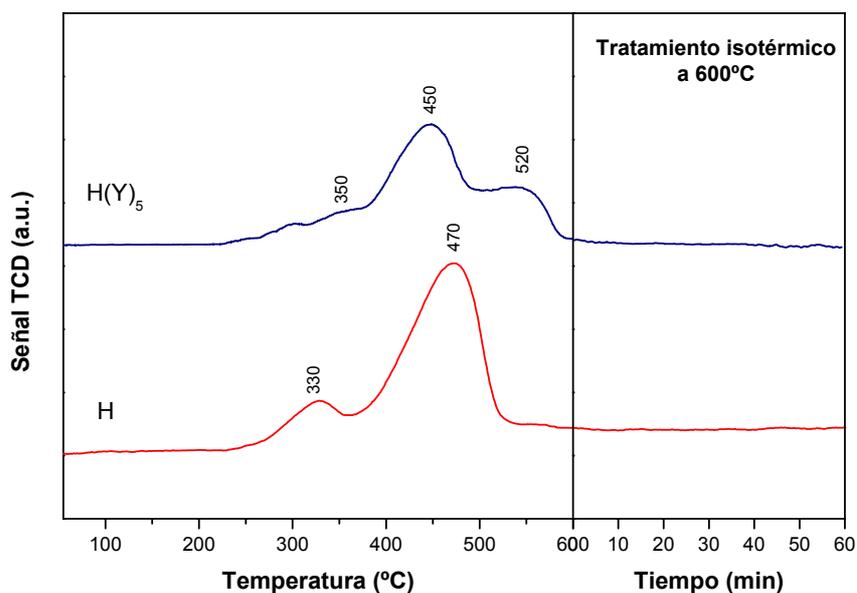


Fig. 4.33.- Diagramas de TPR obtenidos para las muestras $H(Y)_5$ y H.

De acuerdo con este comportamiento, la temperatura mínima requerida para reducir completamente a α -Fe la muestra $H(Y)_5$, en las condiciones isotérmicas optimizadas anteriormente para la reducción de la muestra protegida con óxido de aluminio ($H(Al)_5$) (flujo de $H_2 = 20 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ y tiempo de reducción = 4 horas), fue mayor (400°C) que la correspondiente a la muestra sin proteger (H) (325°C), tal como se mostró por XRD (Fig. 4.34).

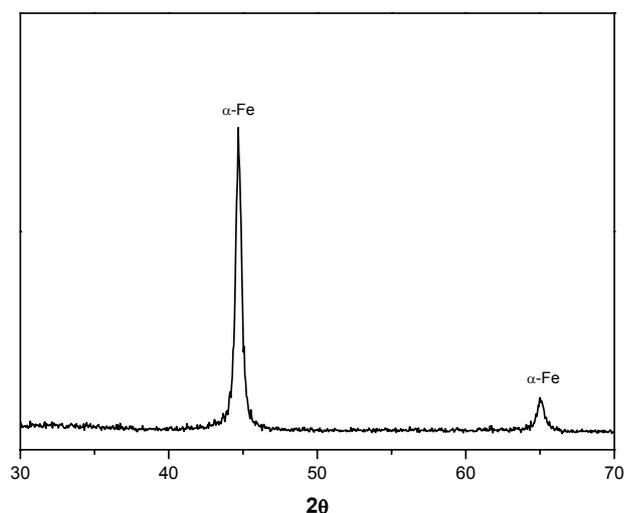


Fig. 4.34.- Difractograma de R-X obtenido para la muestra $Fe(Y)_5$.

4.3.3. Propiedades magnéticas de las partículas de α -Fe

Cuando se comparan las propiedades magnéticas de la muestra protegida con Al(III) óptima ($\text{Fe}(\text{Al})_5$) con las de la muestra protegida por recubrimiento con una cantidad similar de Y(III) ($\text{Fe}(\text{Y})_5$) (Fig. 4.35), se observa que, mientras que los valores de M_s y M_r/M_s fueron similares, el valor de H_c fue significativamente mayor para la muestra protegida con óxido de itrio (1300 Oe frente 1050 Oe) (Tabla 4.8). Esta variación no parece ser debida a diferencias en la morfología (Fig. 4.36), tamaño de las partículas ($\sim 90 \times 18 \text{ nm}$) o el tamaño de cristal de α -Fe ($\sim 25 \text{ nm}$) (Tabla 4.8) entre ambas muestras.

Tabla 4.8.- Tamaño de cristal, proporción de hierro oxidado y propiedades magnéticas para las muestras metálicas protegidas por recubrimiento con óxido de itrio. También se incluyen las características de la muestra protegida con óxido de aluminio óptima.

Muestra	Al ^{XRF} (%) _{at}	Y ^{XRF} (%) _{at}	D _{RX} (nm)	Fe ^{oxid} (%) _{at}	H _c (Oe)	M _s (emu/g)	M _r /M _s	V _a x10 ¹⁸ (cm ³)	V _f x10 ¹⁸ (cm ³)	V _a /V _f
Fe(Al) ₅	5.1	-	25	35	1050	120	0.47	2.4	6.6	0.36
Fe(Y) ₃	-	3.3	38	-	1200	130	0.42			
Fe(Y) ₅	-	5.2	27	37	1300	118	0.48	3.7	6.6	0.56
Fe(Y) ₁₀	-	10.3	26	-	1290	100	0.48			

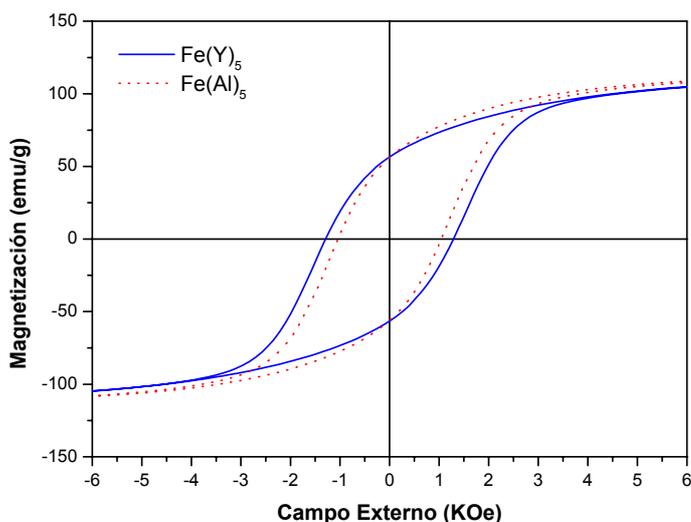


Fig. 4.35.- Curvas de histéresis obtenidas a temperatura ambiente para las muestras $\text{Fe}(\text{Y})_5$ y $\text{Fe}(\text{Al})_5$.

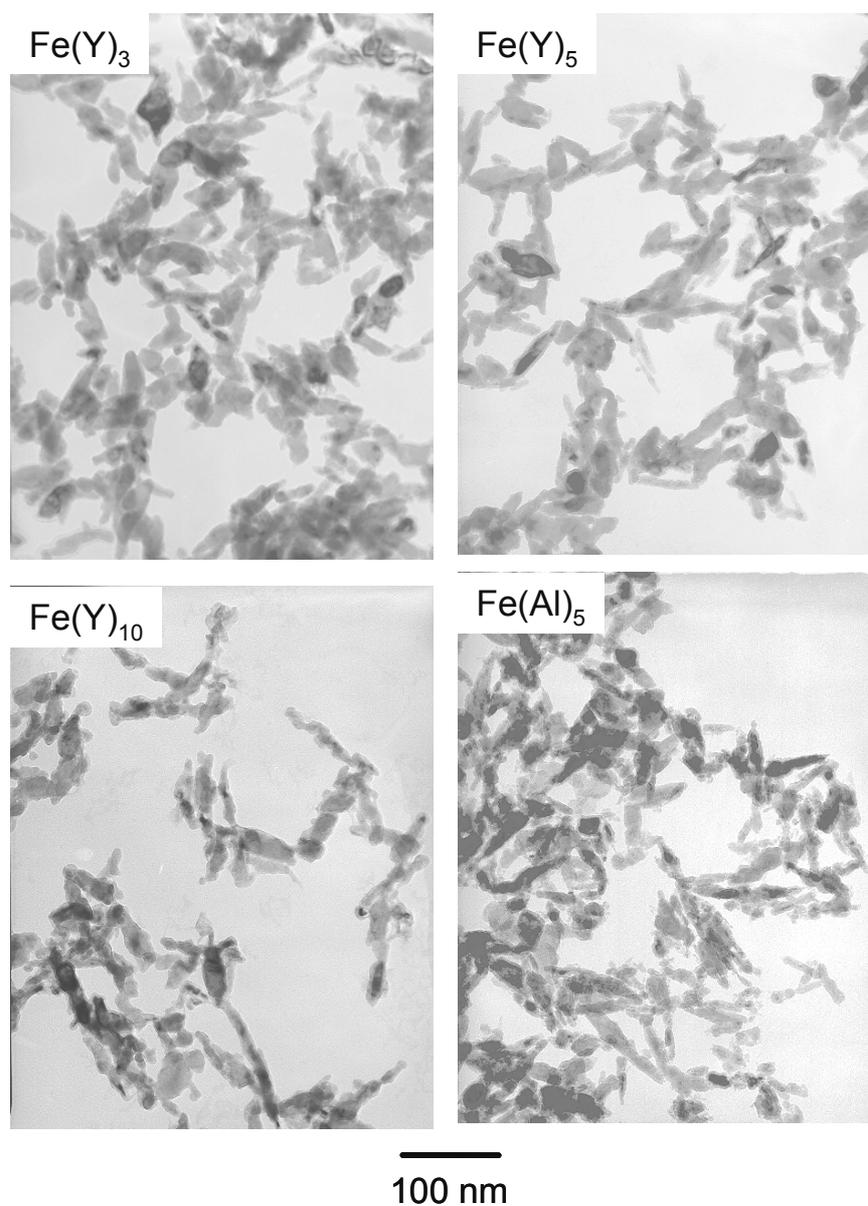


Fig. 4.36.- Imágenes de TEM obtenidas para las muestras metálicas $Fe(Y)_3$, $Fe(Y)_5$, $Fe(Y)_{10}$, y $Fe(Al)_5$.

Además, tampoco se observaron diferencias apreciables entre los espectros Mössbauer de ^{57}Fe obtenidos a 4.2 K y a temperatura ambiente para las muestras $Fe(Y)_5$ (Fig. 4.37) y $Fe(Al)_5$ (Fig. 4.11), lo que indicaría que en ambos casos, la capa de pasivación presentaba una composición (Tabla 4.8), estructura y comportamiento magnético similares, por lo que la diferencia en H_c para ambas muestras tampoco se podría atribuir a alguno de estos factores.

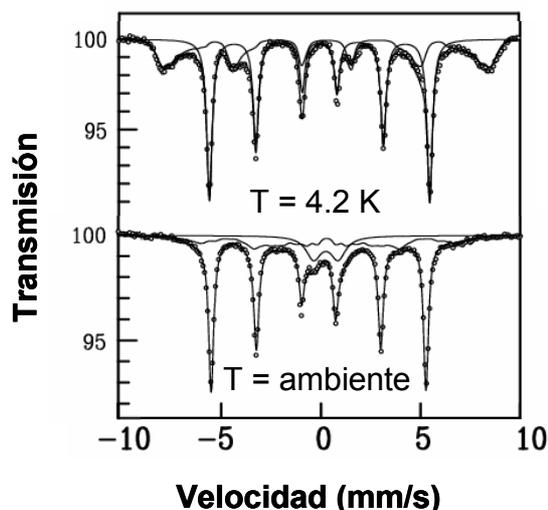


Fig. 4.37.- Espectros Mössbauer de ^{57}Fe obtenidos para la muestra $\text{Fe}(\text{Y})_5$ a 4.2 K y temperatura ambiente.

Con objeto de explicar dichas diferencias en H_c entre las muestras protegidas con óxido de itrio o aluminio, se determinaron tanto el volumen de activación (V_a) como el volumen físico (V_f) de las mismas (Sección 2.2.10), para así obtener información sobre el mecanismo a través del cual invierte la magnetización en las partículas, el cual puede influir notablemente sobre los valores de H_c (Apéndice II).^{22,23,39,40} La determinación de V_a se llevó a cabo a partir de las curvas de desmagnetización remanente DC (DCD) y de la viscosidad magnética medida para ambas muestras (Fig. 4.38 y 4.39), siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 2.2.10.

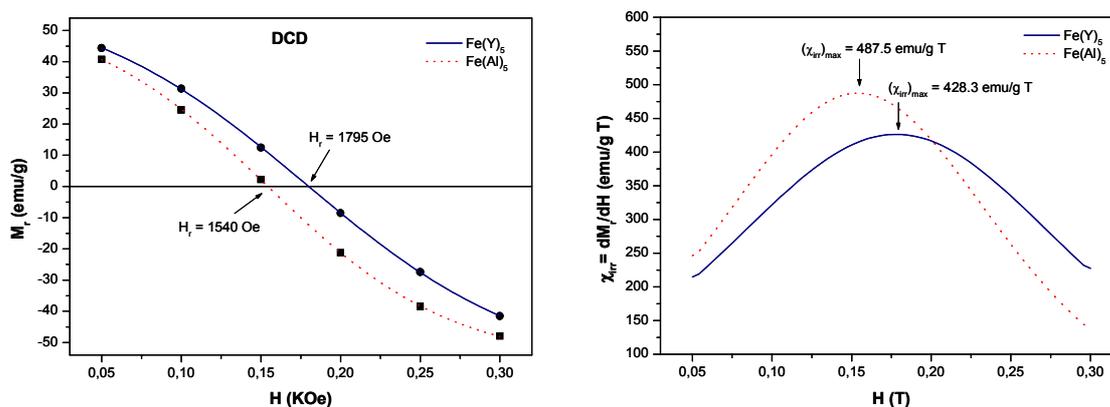


Fig. 4.38.- Magnetización remanente (M_r) obtenida en función del campo desimanador aplicado (H) (Curva DCD) (izquierda) y susceptibilidad magnética irreversible (χ_{irr}) medida en función del campo desimanador aplicado (H) (primera derivada de la curva DCD) (derecha) para las muestras $\text{Fe}(\text{Y})_5$ y $\text{Fe}(\text{Al})_5$.

Hay que hacer notar que, debido al comportamiento *superparamagnético* que presenta la parte oxidada de las partículas en ambos casos, se consideró el valor de V_f correspondiente a la parte metálica de dichas partículas a partir del tamaño de partícula observado por TEM (Sección 2.2.10), el contenido en hierro oxidado que éstas presentan (determinado por espectroscopía Mössbauer), y usando las densidades del α -Fe ($7.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y del γ -Fe₂O₃ ($5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

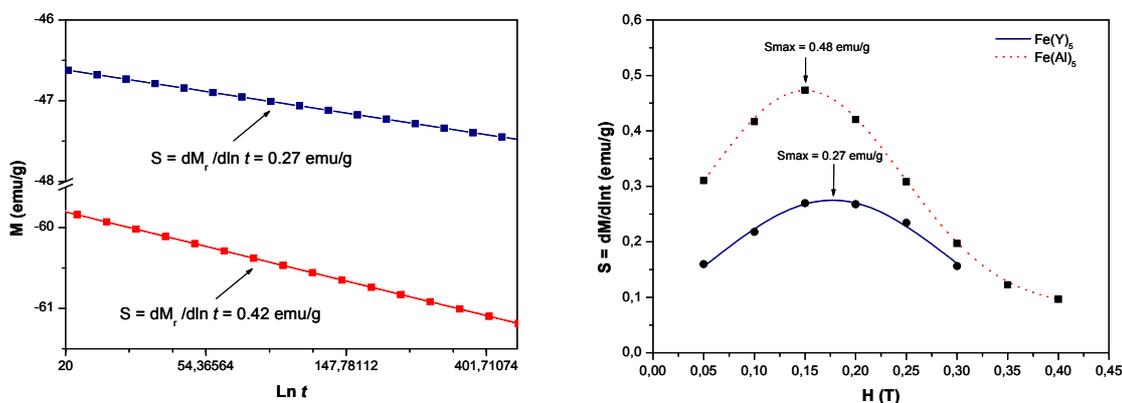


Fig. 4.39.- Variación de la magnetización (M) con $\ln t$ en presencia de un campo desimanador(H) constante de 0.2 T (izquierda), y variación de la viscosidad magnética (S) obtenida en función del campo desimanador aplicado (derecha) para las muestras $\text{Fe}(\text{Y})_5$ y $\text{Fe}(\text{Al})_5$.

Como se puede observar en la Tabla 4.8, los valores de V_a determinados para ambas muestras, fueron menores que los valores de V_f , lo cual indicaría la presencia de modos de rotación incoherentes de los momentos magnéticos en ambos casos.^{21,39-41} No obstante, el valor de V_a determinado para la muestra protegida con óxido de itrio, fue mayor ($3.7 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$) que el obtenido para la muestra protegida con óxido de aluminio ($2.4 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$). Puesto que el valor estimado de V_f para ambas muestras fue similar (Tabla 4.8), se concluye que, en el caso de la muestra protegida con óxido de itrio, la magnetización rota coherentemente en una fracción mayor del volumen de las partículas ($V_a/V_f = 0.56$), que en el caso de las partículas protegidas con óxido de aluminio ($V_a/V_f = 0.36$), lo cual justificaría el mayor valor de H_c que presentan las primeras.^{21,39}

Esta disminución en el valor de V_a para la muestra $\text{Fe}(\text{Al})_5$, podría ser atribuida a la presencia de una mayor cantidad de defectos estructurales en la parte metálica de las

partículas que, como es conocido, favorecen los modos de rotación incoherentes.^{39,42} Estos defectos podrían tener su origen en el precursor de hematites debido a la formación de la disolución sólida Al(III)-hematites que tiene lugar como consecuencia de la difusión de los cationes Al hacia el interior de las partículas durante la etapa de deshidroxilación, lo cual no ocurre para el caso de los cationes Y. Por tanto, estos resultados permiten concluir que si bien el grado de protección frente a la sinterización fue similar para las partículas recubiertas con óxido de itrio a la alcanzada con óxido de aluminio, las propiedades magnéticas de las partículas metálicas resultantes son mejores en el primer caso, debido a que la magnetización rota coherentemente en una mayor fracción de las mismas (mayor volumen de activación). Ello podría ser debido a la mayor cantidad de defectos estructurales presentes en las partículas protegidas con óxido de aluminio, como consecuencia de la difusión de los cationes Al hacia el interior de las partículas durante la etapa de deshidroxilación.

Finalmente, se estudió el efecto de la proporción de Y(III) presente en las partículas metálicas sobre las propiedades magnéticas de las mismas, con objeto de optimizar dicha protección, resumiéndose los resultados obtenidos en la Tabla 4.8. Como se observa, los valores de M_s disminuyeron cuando se incrementó la proporción de cationes Y en las muestras metálicas desde un 3 a un 10%, debido al carácter diamagnético de este catión. Por otro lado, los valores de H_c y M_r/M_s no aumentaron al aumentar el contenido en Y(III) entre el 5 y 10%, lo que estaría de acuerdo con la ausencia de diferencias apreciables entre la morfología de las partículas metálicas finales (Fig. 4.36), así como con sus valores similares de tamaño de cristal del α -Fe (~ 25 nm) (Tabla 4.8). Sin embargo, la disminución en el contenido en Y(III) (3%) (muestra Fe(Y)₃), dio lugar a una ligera disminución de ambos parámetros magnéticos, lo que podría ser debido a un ligero proceso de sinterización, que estaría de acuerdo con el mayor tamaño de cristal (38 nm) (Tabla 4.8) obtenido en este caso. Por tanto, la cantidad de Y(III) óptima que debe adicionarse a las partículas de goetita corresponde a una relación atómica Y/Fe+Y $\sim 5\%$.

4.4. CONCLUSIONES

- 1) El recubrimiento de las nanopartículas de goetita con óxido de aluminio (relación atómica Al/Fe+Al = 5%) ó itrio (relación atómica Y/Fe+Y = 5%), permite minimizar la sinterización y preservar la morfología acicular de las mismas durante su transformación a α -Fe, lo cual tiene un efecto muy favorable sobre la coercitividad (> 1000 Oe) y la cuadratura de la curva de histéresis, la cual alcanza valores (~ 0.5) que indican un comportamiento monodominio.
- 2) Las nanopartículas de goetita también pueden protegerse frente a la sinterización mediante dopado con cationes Al(III), si bien las nanopartículas de α -Fe resultantes presentan una coercitividad ligeramente inferior (920 Oe) con respecto a las obtenidas a partir de goetita recubierta con óxido de aluminio (1050 Oe), lo cual se debe principalmente a la menor relación axial y tamaño de las partículas dopadas.
- 3) El valor de coercitividad de las nanopartículas de α -Fe protegidas con óxido de itrio, es mayor (1300 Oe) que el de las protegidas con óxido de aluminio (1050 Oe), lo cual podría atribuirse a la mayor cantidad de defectos estructurales presentes en estas últimas.
- 4) Las nanopartículas de α -Fe protegidas presentan menores valores de magnetización de saturación que las partículas sin proteger, lo cual se debe a la mayor proporción de hierro oxidado (35-45%) que contienen como consecuencia de su menor tamaño, y también en menor medida, a su contenido en fases diamagnéticas.
- 5) El óxido de hierro presente en la capa de pasivación presenta un comportamiento superparamagnético, por lo que no tiene efecto sobre los valores de coercitividad de las nanopartículas de α -Fe.
- 6) De los parámetros experimentales que intervienen en el proceso de reducción (temperatura, flujo de H_2 y tiempo), solamente la temperatura afecta significativamente a las propiedades magnéticas, resultando una disminución de la coercitividad y de la cuadratura de la curva de histéresis al aumentar la temperatura, como consecuencia de una pérdida de la morfología acicular al avanzar los procesos de sinterización.

4.5. REFERENCIAS

1. D. Briggs and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Willey & Sons, New York (1983).
2. G. Yue-Hua and Z. Yi, *Mater. Chem. Phys.*, **47** (1997) 211.
3. G. R. Wiese and T. W. Healy, *J. Colloid Interface Sci.*, **118** (1987) 463.
4. C.J. Serna, J.L. White and S.L. Hem, *Clays Clay Miner.*, **25** (1977) 384.
5. M. Ocaña, V. Fornés and C.J. Serna, *Ceramics Internacional*, **18** (1992) 99.
6. S. Hisano and K. Saito, *J. Magn. Magn. Mater.*, **190** (1998) 371.
7. R.M. Cornell and U. Schwertmann, *Cation Substitution*, Chapter 3, in: "The iron oxides, Structure, properties, reactions, occurrence and uses", VCH, Weinheim, Germany (1996).
8. H. Stanjek and U. Schwertmann, *Clays Clay Miner.*, **40** (1992) 347.
9. C.S. Kosmas, D.P. Franzmeier and D.G. Schulze, *Clays and Clay Miner.*, **34** (1986) 625.
10. U. Schwertmann, J. Friedl, H. Stanjek and D.G. Schulze, *Clays and Clay Miner.*, **48** (2000) 159.
11. U. Schwertmann, R.W. Fitzpatrick, R.M. Taylor and D.G. Lewis, *Clays Clay Miner.*, **27** (1979) 105.
12. V. Barron, J.L. Rendon, J. Torrent and C.J. Serna, *Clays and Clay Miner.*, **32** (1984) 475.
13. V. Barron and J. Torrent, *Clays and Clay Miner.*, **32** (1984) 157.
14. JCPDF file No. 33-664 (α -Fe₂O₃).
15. JCPDF file No. 10-173 (α -Al₂O₃).
16. A. A. Van Der Huyesen and C.J. Klomp, *IEEE Trans. Magn.*, **5** (1969) 317
17. H. Tetsukawa, M. Inoue and H. Kondo, *J. Magn. Magn. Mater.*, **269** (2004) 423.
18. T.C. Rojas, J.C. Sánchez, J.M. Greneche, A. Conde and A. Fernández, *J. Mater. Sci.*, **39** (2004) 4877.
19. S. Mørup, J.A. Dumesic and H. Tojsoe, *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Vol. II, Ed. R.L. Cohen, Academia Press (1980).
20. F.J.T. Parker, F.E. Spada, T.J. Cox and A.E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.*, **77** (1995) 5853.

21. M.P. Morales, S.A. Walton, L.S. Prichard, C.J. Serna, D.P.E. Dickson and K. O'Grady, *J. Magn. Magn. Mater.*, **190** (1998) 357.
22. B.D. Cullity, *Fine Particles and Thin Films*, Chap. 11 in: "Introduction to Magnetic Materials", Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, pp. 287-356 (1972).
23. G. Bate, *Proceeding of the IEEE*, **74** (1986) 1513.
24. D.G. Schulze and U. Schwertmann, *Clay Miner.*, **19** (1984) 521.
25. D.G. Schulze and U. Schwertmann, *Clay Miner.*, **22** (1987) 83.
26. N.O. Nuñez, R. Pozas, M.P. Morales, P. Tartaj, P. Bonville, A.R. González-Elipe, A. Caballero, M. Ocaña and C.J. Serna, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 951.
27. C. Sudakar, G.N. Subbanna and T.R.N. Kutty, *J. Mater. Sci.*, **39** (2004) 4271.
28. R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32** (1976) 751.
29. JCPDF file No. 29-713 (α -FeOOH).
30. JCPDF file No. 5-355 (γ -AlOOH).
31. D.G. Schulze, *Clay Clay Miner.*, **32** (1984) 36.
32. E. Wolska and U. Schwertmann, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, **5** (1993) 213.
33. R.M. Cornell and U. Schwertmann, *Crystal Structure*, Chapter 2, in: "The iron oxides, Structure, properties, reactions, occurrence and uses", VCH, Weinheim, Germany (1996).
34. R. M. Taylor, U. Schwertmann, *Clays Clay Miner.*, **26** (1978) 373.
35. K. Jonás and K. Solymár, *Acta Chim. Acad. Scientiarum Hungaricae*, **6** (1970) 383.
36. R.C. Plaza, J.D.G. Durán, A. Quitantes, M.J. Ariza and A.V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.*, **194** (1997) 398.
37. B. Aiken, W.P. Hsu and E. Matijevic, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (1988) 845.
38. B. Aiken and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **126** (1988) 645.
39. G. Bottoni, *J. Magn. Magn. Mater.*, **120** (1993) 141.
40. G. Bottoni, D. Candolfo and A. Cecchetti, *J. Magn. Magn. Mater.*, **242** (2002) 335.
41. M.P. Morales, M. El-Hilo and K. O'Grady, *J. Magn. Magn. Mater.*, **140** (1995) 2211.
42. M. Stachen, M.P. Morales, M. Ocaña and C.J. Serna, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** (1999) 4465.

Capítulo V

Nanopartículas aciculares de Fe-Co

5.1. NANOPARTÍCULAS ACICULARES DE Fe-Co PREPARADAS POR DOPADO DE GOETITA CON CATIONES Co

5.1.1. Dopado de goetita con cationes Co

Para dopar las partículas de goetita con cationes Co, se siguió un procedimiento similar al anteriormente descrito para la síntesis de partículas de goetita pura de 120 nm de longitud (muestra G) (Tabla 3.1), adicionándose $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ a las disoluciones de partida en una relación atómica $\text{Co}/\text{Fe}+\text{Co} = 10\%$ (Sección 2.1.1). Hay que hacer notar que esta proporción corresponde a la cantidad máxima de cationes Co que pueden ser incorporados a la estructura de goetita, según se ha observado en muestras preparadas mediante coprecipitación de disoluciones de $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Fe}(\text{III})$ a $\text{pH} > 11$, seguida del envejecimiento del precipitado a temperatura $> 60^\circ\text{C}$.¹⁻⁵ Se observó que las partículas precipitadas en nuestras condiciones presentaban una morfología irregular, lo que nos condujo a llevar a cabo un estudio sistemático de los efectos de los parámetros experimentales sobre las características morfológicas de las partículas precipitadas.

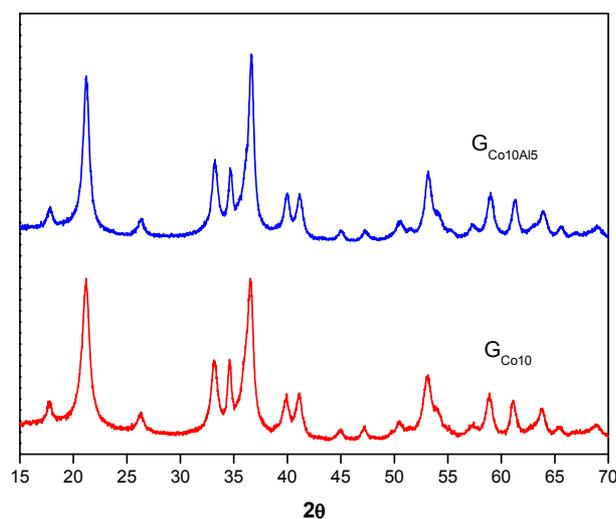


Fig. 5.1.- Diffractogramas de R-X obtenidos para las muestras de goetita dopada con un 10% de $\text{Co}(\text{II})$ ($G_{\text{Co}10}$) y codopada con un 10% de $\text{Co}(\text{II})$ y un 5% de $\text{Al}(\text{III})$ ($G_{\text{Co}10\text{Al}5}$).

En primer lugar, se varió la concentración de $\text{Fe}(\text{II})$ entre 0.075 y $0.6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, manteniéndose constantes el resto de variables experimentales. Se observó que para

obtener partículas de goetita (Fig. 5.1) con morfología acicular (Fig. 5.2) se requería una concentración de $\text{Fe(II)} = 0.6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Estas partículas (muestra $G_{\text{Co}10}$), cuya longitud y relación axial eran similares a las de la muestra sin dopar (Tabla 5.1), contenían cationes Co en una proporción similar (determinada por EDX) (Fig. 5.2), la cual se aproximaba (10.2%) a la presente en la disolución inicial (10%), de acuerdo con el análisis cuantitativo llevado a cabo mediante XRF para dicha muestra.

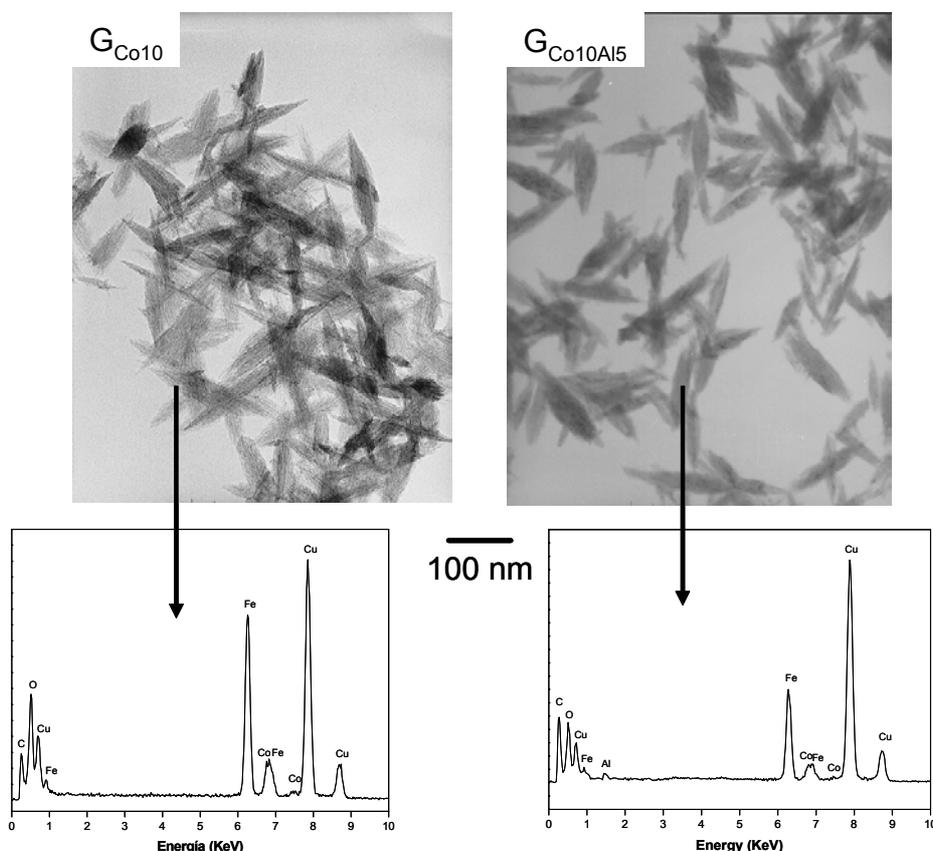


Fig. 5.2.- Imágenes de TEM y espectros EDX para las muestras de goetita dopada con un 10% de Co(II) ($G_{\text{Co}10}$) y codopada con un 10% de Co(II) y 5% de Al(III) ($G_{\text{Co}10\text{Al}5}$).

No obstante, como se observa en la Fig. 5.1, las partículas dopadas presentaban un grado de agregación elevado, lo cual está de acuerdo con observaciones previas llevadas a cabo por otros autores.⁶ Este comportamiento dificultaría el posterior recubrimiento de las partículas con óxido de itrio, necesario para que su protección sea

efectiva. Por ello, se descartó el empleo de este precursor para la obtención de partículas metálicas.

Dicha agregación no pudo evitarse mediante modificación sistemática del resto de parámetros experimentales (flujo de aire y relación molar $\text{CO}_3^{2-}/\text{Fe(II)}$), manteniendo una concentración de $\text{Fe(II)} = 0.6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, lo cual dio lugar a partículas con morfología más irregular, junto con partículas aciculares agregadas.

Tabla 5.1- Composición, dimensiones de las partículas y parámetros de red medidos para las muestras de goetita sin dopar (G), dopada con un 10% de Co(II) ($G_{\text{Co}10}$), y codopada con un 10% de Co(II) y 5% de Al(III) ($G_{\text{Co}10\text{Al}5}$). La desviación estándar relativa de los valores de las dimensiones y el error en la determinación de los parámetros de red se incluyen entre paréntesis.

Muestra	Co ^{XRF} (%) _{at}	Al ^{XRF} (%) _{at}	L (nm)	A (nm)	L/A	a (nm)	b (nm)	c (nm)
G	0	0	120 (21%)	24 (29%)	5.2 (30%)	0.4622 (4)	0.9956 (4)	0.3028 (1)
$G_{\text{Co}10}$	10.2	0	120 (35%)	27 (39%)	4.7 (38%)	0.4616 (2)	0.9986 (3)	0.3034 (1)
$G_{\text{Co}10\text{Al}5}$	10.3	5.1	100 (27%)	23 (31%)	4.5 (25%)	0.4620 (3)	0.9966 (3)	0.3025 (1)

5.1.2. Codopado de goetita con cationes Co y Al

Se ha mostrado que mediante el codopado de goetita con cationes Co y Al, es posible obtener partículas aciculares y dispersas a través de un procedimiento de síntesis distinto al aquí descrito,⁷ si bien éste producía partículas de mayor tamaño (~ 200 nm de longitud) a las producidas en este trabajo. Por ello, y con objeto de mejorar el grado de dispersión de las partículas de goetita dopada con cationes Co obtenidas mediante nuestro método de síntesis, se procedió al dopado adicional de la goetita con cationes Al. Con este objetivo, se emplearon las mismas condiciones experimentales usadas para la obtención de la muestra $G_{\text{Co}10}$, adicionándose además cantidades variables de $\text{Al(NO}_3)_3$ a las disoluciones de partida (Sección 2.1.1).

En efecto, para una relación atómica Al/Fe+Co+Al = 5% precipitaron partículas de goetita (Fig. 5.1) dispersas y de morfología acicular (Fig. 5.2) (muestra $G_{Co10Al5}$), con tamaño algo inferior (100 x 23 nm) a las obtenidas en ausencia de Al(III) (G_{Co10}) (120 x 27 nm) (Tabla 5.1). Hay que resaltar que en este caso, al contrario de lo que ocurre para las muestras dopadas solamente con cationes Al (Sección 4.2.1), la presencia de dichos cationes no afectó a la acicularidad de las nanopartículas obtenidas (relación axial ~ 5). Este comportamiento, junto con la pequeña disminución de tamaño observada con respecto a la goetita sin dopar (G) (Tabla 5.1), hace de esta muestra un precursor idóneo para la obtención de partículas de Fe-Co para registro magnético.

El análisis por EDX de varias partículas aisladas (Fig. 5.2) mostró que todas contenían una cantidad similar de cationes Al y Co, siendo la cantidad incorporada de ambos cationes (medida por XRF) (5.1% y 10.3% respectivamente) (Tabla 5.1) similar a la cantidad adicionada a la disolución de partida. Por último, el tamaño de cristal medido en la reflexión (020) de la goetita por XRD (24 nm) fue similar al ancho de la partícula medido por TEM, sugiriendo que, al igual que en el caso de la goetita sin dopar, las partículas codopadas son monocristalinas, siendo el eje cristalográfico [001] colinear con la dimensión más larga de la partícula.

Finalmente, hay que hacer notar que cuando se adicionaron proporciones de Al(III) $> 5\%$, se observó la precipitación adicional de partículas redondeadas, mientras que para proporciones $< 5\%$ se obtuvieron partículas agregadas. Asimismo, cuando se adicionaron cantidades de Co(II) $> 10\%$, manteniendo constante la cantidad de Al(III) (5%), resultaron, además de las partículas aciculares, partículas de morfología irregular que consistían en un compuesto de Co (analizado mediante EDX). Por ello, para estudios posteriores, solamente se utilizó la muestra $G_{Co10Al5}$.

5.1.2.1. Localización y naturaleza de los cationes Co y Al

Con objeto de analizar la localización y el estado químico de los cationes Co y Al en la muestra $G_{Co10Al5}$, se compararon, en primer lugar, los parámetros de red de la goetita para la muestra dopada con Co (G_{Co10}) con los de la muestra sin dopar (G) y, posteriormente, con los de la muestra codopada ($G_{Co10Al5}$). El aumento de los parámetros

de red b y c (Tabla 5.1) observado para la muestra G_{Co10} con respecto a los de la muestra G , estaría de acuerdo con la formación de una disolución sólida en la que el Co sería divalente, puesto que el radio iónico de este catión (en coordinación octaédrica y en configuración de bajo espín) es mayor (0.74 Å) que el del Fe(III) (0.65 Å en configuración de alto espín).^{8,9} Hay que tener en cuenta que en las estructuras de la mayor parte de los óxidos de cobalto, los cationes Co(II) en coordinación octaédrica se encuentran en la configuración de bajo espín, mientras que en los óxidos de hierro, los cationes Fe(III) se encuentran en la configuración de alto espín (Apéndice I).^{1,2,8} Asimismo, debe notarse que la poca variación del parámetro de red a de la muestra G_{Co10} con respecto al de la goetita pura (Tabla 5.1), debe atribuirse a la presencia de defectos estructurales^{4,6,10} los cuales, en este caso, estarían relacionados principalmente con las vacantes de O^{\ominus} o el exceso de OH^- que se originarían para compensar la diferente carga de los cationes Co(II) y Fe(III).¹¹

Hay que resaltar que estos resultados difieren de los obtenidos en los estudios realizados anteriormente sobre la introducción de cationes Co en la estructura de goetita, llevados a cabo con muestras preparadas por coprecipitación de sales de Fe(III) y Co(II) a pH elevado ($pH > 11$).¹⁻⁵ En este caso, basándose en el descenso lineal que tiene lugar en los parámetros de red al aumentar la concentración de Co, se sugiere que este catión se incorpora en la estructura de goetita como Co(III) (radio iónico de Co(III) (0.525 Å) < radio iónico de Fe(III) (0.65 Å) en configuración de alto espín),^{8,9} lo cual implicaría la oxidación del Co(II) a Co(III) durante el proceso de síntesis. Esta diferencia en el estado de oxidación del Co presente en ambos tipos de goetita fue confirmado mediante espectroscopías IR, XPS y EELS (no se muestran los datos), y se atribuyó al mayor pH de formación ($pH > 11$) para las muestras sintetizadas a partir de disoluciones de Fe(III) respecto al de las muestras obtenidas en este trabajo ($pH \sim 9$),¹² puesto que la oxidación de los cationes Co(II) a Co(III) se favorece por el incremento del pH.¹³

Debido a que la sustitución de Fe(III) por Co(II) en la goetita no es isomórfica, no se puede aplicar la regla de Vegard en este caso para obtener información adicional sobre la cantidad de Co(II) incorporado en la estructura de goetita. Sin embargo, cabría esperar que dicha cantidad sea menor que la cantidad total añadida de Co (relación atómica $Co/Fe+Co = 0.1$) puesto que es conocido que el grado de sustitución de Fe(III)

por cationes divalentes en goetita ($M(II)/M(II)+Fe(III) \leq 0.07$) es normalmente más bajo que por los trivalentes ($M(III)/M(III)+Fe(III) \geq 0.1$).^{6,11}

En el caso de la muestra $G_{Co10Al5}$, los parámetros de red b y c disminuyeron en relación con los de la muestra G_{Co10} (Tabla 5.1), siendo a su vez muy similares a los de la goetita sin dopar, lo que sugiere la incorporación simultánea de los cationes $Co(II)$ y $Al(III)$ en la estructura de la goetita. Así, el aumento de parámetros asociado a la sustitución de $Fe(III)$ (radio iónico = 0.65 Å) por $Co(II)$ (radio iónico = 0.74 Å) se vería compensado por la contracción de red que induciría la sustitución de $Fe(III)$ por $Al(III)$ (radio iónico = 0.53 Å).^{6,10,11,14}

El contenido en Co (24%) y Al (10%), determinado por espectroscopía XPS, para la muestra $G_{Co10Al5}$ fue mayor que el obtenido por XRF (10.3% y 5.1% respectivamente), indicando que estos cationes están preferentemente concentrados en las capas más externas de las partículas. Al igual que para el caso de las muestras de goetita dopadas únicamente con $Al(III)$, este enriquecimiento podría atribuirse a la descomposición más lenta del *green-rust* sustituido con cationes Al y/o Co , en relación con el *green-rust* compuesto únicamente por cationes Fe (Sección 4.2.1.1). No obstante, como se ha mencionado anteriormente, cabría esperar que parte del Co añadido no se incorpore a la estructura de la goetita, lo cual también podría contribuir a la alta concentración de este catión en las últimas capas de las partículas.

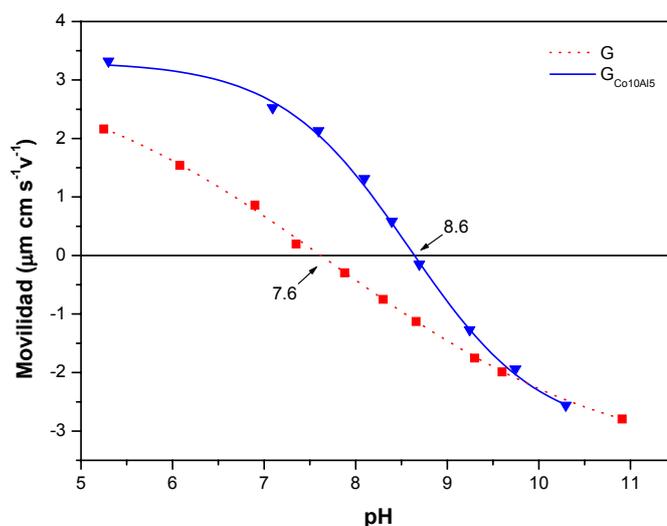


Fig. 5.3.- Movilidades electroforéticas frente al pH medidas para las muestras G y $G_{Co10Al5}$.

Finalmente, el aumento del IEP observado para la muestra $G_{Co10Al5}$ (8.6) con respecto al de la goetita sin dopar (7.6) (Fig. 5.3), sería consistente con la presencia de cationes Co y Al en las últimas capas de las partículas, ya que los óxidos/hidróxidos de Al o Co presentan mayores valores de IEP que la goetita.¹⁵

5.1.3. Obtención de partículas de Fe-Co

Tanto el comportamiento térmico frente a la sinterización como la temperatura de deshidroxilación determinada mediante DTA/TG (no se muestran las curvas) para la muestra codopada con cationes Co y Al y recubierta con óxido de itrio, según el procedimiento descrito en la Sección 4.3.1 (muestra $G_{Co10Al5}(Y)_5$), fueron similares a las observadas para la muestra sin dopar $G(Y)_5$ (Figs. 4.31 y 4.33). Por ello, la muestra $G_{Co10Al5}(Y)_5$ fue deshidroxilada para su transformación en hematites ($H_{Co10Al5}(Y)_5$) a la misma temperatura empleada para la muestra $G(Y)_5$ (500°C).

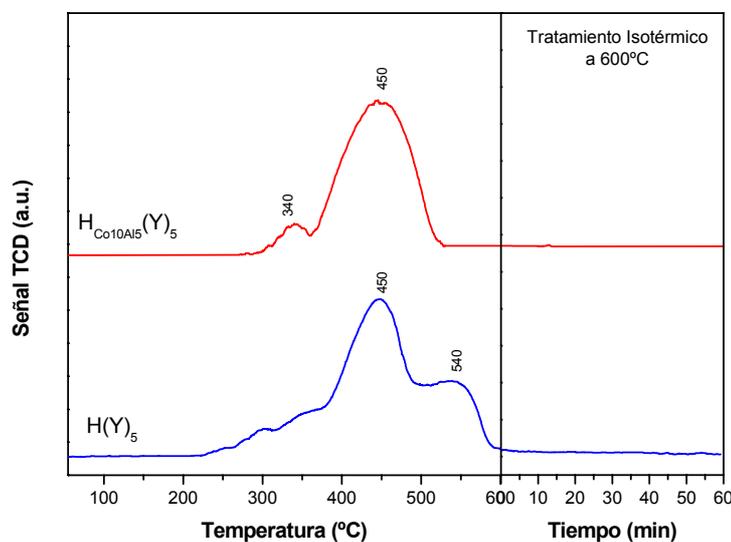


Fig. 5.4.- Diagramas TPR obtenidos para las muestras $H_{Co10Al5}(Y)_5$ y $H(Y)_5$.

Si se compara el diagrama TPR correspondiente a la muestra $H_{Co10Al5}(Y)_5$ con el de la muestra $H(Y)_5$ (Sección 4.3.2.2.) (Fig. 5.4), se concluye que la presencia del Co en las partículas acelera el proceso de reducción, como cabría esperar ya que es bien conocido que los cationes Co se reducen más fácilmente que los cationes Fe.^{13,16} De

manera análoga que en el caso de la muestra dopada solamente con cationes Al (H_{Al5}) (Sección 4.2.3), el consumo de H_2 de la muestra $H_{Co10Al5}(Y)_5$ también fue algo menor (~85%) que el esperado para completar su reducción, lo que parece indicar que en las partículas metálicas queda sin reducir una pequeña fracción de cationes Fe, probablemente en forma de una espinela de Fe, Al y Co.

De acuerdo con estos resultados, la reducción de la muestra $H_{Co10Al5}(Y)_5$ pudo finalizarse en condiciones isotérmicas previamente optimizadas, a una temperatura inferior (325°C) (Fig. 5.5) que en el caso de la muestra sin dopar ($H(Y)_5$) (400°C) (Sección 4.3.2.2). Debe hacerse notar que esta temperatura también fue inferior a la requerida para la reducción de partículas con un contenido en Co similar y de tamaño comprendido entre 200-400 nm ($375\text{-}450^\circ\text{C}$) obtenidas por otros autores,^{5, 8, 17-21} lo que podría ser atribuido al menor tamaño de las partículas preparadas en este trabajo, aspecto que también acelera el proceso de reducción.

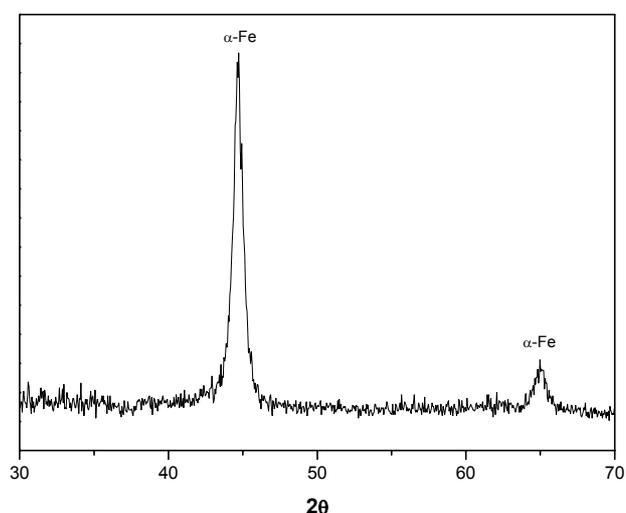


Fig. 5.5.- Diffractograma de R-X correspondiente a la muestra $Fe_{Co10Al5}(Y)_5$ obtenida por reducción a 325°C .

5.1.4. Propiedades magnéticas de las partículas de Fe-Co

Las propiedades magnéticas de las partículas metálicas codopadas obtenidas a 325°C (muestra $Fe_{Co10Al5}(Y)_5$), se presentan en la Tabla 5.2 junto con las de la muestra de $\alpha\text{-Fe}$ óptima ($Fe(Y)_5$) (Sección 4.3.3), con fines comparativos. Como puede observarse, el valor de H_c aumentó para la muestra dopada con Co (1470 Oe) con respecto al de la

muestra sin dopar (1300 Oe) (Tabla 5.2). También se observó que el valor de M_s obtenido para ambas muestras fue muy similar (~ 115 emu/g) a pesar de la presencia adicional de los cationes Al (5%) diamagnéticos en la muestra $Fe_{Co10Al5}(Y)_5$. Finalmente, hay que mencionar que el valor de M_r/M_s medido para la muestra $Fe_{Co10Al5}(Y)_5$ (0.49) fue también similar al de la muestra $Fe(Y)_5$ (0.48) (Tabla 5.2), sugiriendo que la muestra que contiene Co también presenta un comportamiento magnético *monodominio*.²²

Tabla 5.2.- Dimensiones de las partículas, proporción de Co en la aleación, contenido de hierro oxidado y propiedades magnéticas para las muestras $Fe_{Co10Al5}(Y)_5$ y $Fe(Y)_5$, incluida con fines comparativos.

Muestra	L (nm)	L/A	Co ^{XRF} (% _{at})	Co ^{aleado} (% _{at})	Fe ^{oxid.} (% _{at})	H _c (Oe)	M _s (emu/g)	M _r /M _s	V _a · 10 ¹⁸ (cm ³)	V _a /V _f
Fe(Y) ₅	90	5	0	0	37	1300	118	0.48	3.7	0.56
Fe _{Co10Al5} (Y) ₅	70	4.6	10.3	9	42	1470	110	0.49	2.0	0.5

Con objeto de explicar la mejora de H_c observada, la muestra $Fe_{Co10Al5}(Y)_5$ fue caracterizada en términos de la naturaleza y extensión de la aleación Fe-Co y de la capa de pasivación, de la morfología y el tamaño de partícula, y del mecanismo de inversión de la imanación.

El espectro Mössbauer obtenido para la muestra $Fe_{Co10Al5}(Y)_5$ a 4.2 K, presentó dos sextetos, uno de líneas anchas asociado a la capa de pasivación que será estudiada más adelante, y otro más intenso de líneas más finas asociado a la fracción metálica (Fig. 5.6). Este último fue ajustado mediante una distribución amplia de campos hiperfinos (Fig. 5.6), cuyo valor medio (36.0 T) era mayor que el valor esperado para el α -Fe (34.0 T). Este comportamiento sugiere la presencia de una aleación Fe-Co, ya que es conocido que el campo hiperfino del ⁵⁷Fe en aleaciones diluidas con Co (H_{hf}(c)) es mayor que el del α -Fe (H_{hf}(0)), y que aumenta linealmente con la concentración de Co (c) hasta alcanzar una relación atómica Co/Fe+Co $\sim 17\%$, según la expresión 5.1:^{23,24}

$$H_{hf}(c) = H_{hf}(0) [1 + 0.59 c] \quad [5.1]$$

Por encima de dicha concentración, H_{hf} sólo aumenta ligeramente hasta alcanzar un valor máximo (~ 37.8 T) para una concentración de Co $\sim 20\%$.²³

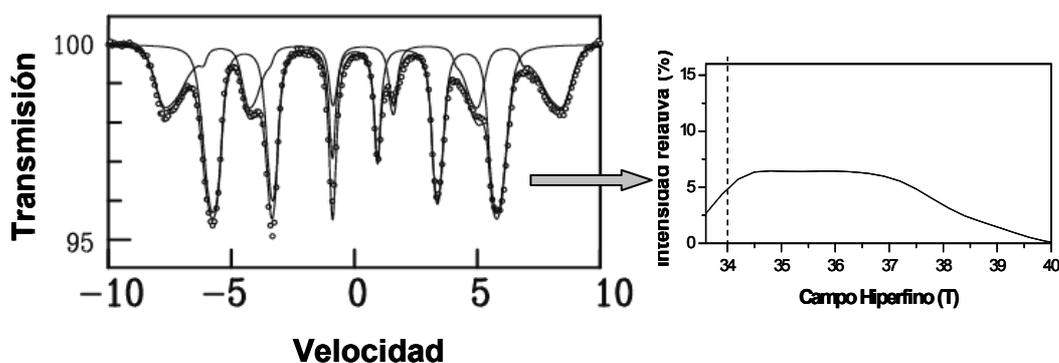


Fig. 5.6.-Espectro Mössbauer de ^{57}Fe obtenido a 4.2 K para la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Y})_5$ (izquierda) y distribución de campos hiperfinos correspondiente a la parte metálica de la misma (derecha).

De acuerdo con la expresión 5.1, el valor medio de H_{hf} determinado para la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Y})_5$ estaría asociado a la presencia de una aleación de Fe-Co, con un contenido en Co similar (9%) al determinado por XRF (10.3%), indicando que gran parte del Co contenido en la muestra, forma parte de la aleación. Estos resultados indicarían que el Co, el cual se encontraba principalmente concentrado en las capas más externas de las partículas en el precursor de goetita, difundió hacia el interior de las mismas durante los tratamientos térmicos que conducen a la obtención de las partículas metálicas finales, para formar la aleación Fe-Co, lo cual estaría de acuerdo con los resultados obtenidos por espectroscopía XPS. Así, el contenido en Co de las últimas capas para la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Y})_5$ (5%), fue menor que el determinado para sus correspondientes precursores de goetita (20%) y hematites (12%).

La presencia de dicha aleación también explicaría que la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Y})_5$ presente valores similares de M_s con respecto a la muestra sin dopar, a pesar de contener una cantidad adicional de cationes diamagnéticos Al(III). Así, es bien conocido que las partículas metálicas basadas en aleaciones Fe-Co presentan mayores valores de M_s que las de $\alpha\text{-Fe}$ (Apéndice II).²⁵⁻²⁷ Por tanto, la disminución de M_s que se originaría en las partículas de la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Y})_5$ por la presencia de los cationes Al, sería

compensada por el mayor valor de M_s de la aleación Fe-Co. Este incremento en M_s de dicha aleación también favorecería el aumento de H_c para la muestra dopada con respecto a la muestra sin dopar, puesto que aumenta la anisotropía de forma de las partículas, la cual aumenta no sólo con la relación axial de las mismas, sino con el cuadrado de M_s (Apéndice II).^{8,20,21,25}

La amplia distribución de campos hiperfinos observada en la Fig. 5.6 para la matriz metálica indicaría, además, que el Co no está distribuido homogéneamente en la aleación. Por el contrario y de acuerdo con la ecuación 5.1, existirían regiones con una concentración de Co que variaría en un rango continuo entre el 3 y el 15% (H_{hf} entre 34.5 y 37.0 T), encontrándose dichas concentraciones en proporciones relativas similares (~ 7%), junto con regiones más ricas en Co ($H_{hf} > 37.0$ T) con una proporción relativa mucho menor.

El sexteto más ancho con campo hiperfino ~ 50 T presente en el espectro Mössbauer (Fig. 5.6), debe atribuirse al óxido de hierro, probablemente con estructura de espinela, que constituye la capa de pasivación, la cual fue también detectada mediante espectroscopía XPS. Así, la posición de los picos $Fe2p_{3/2}$ (710.7 eV) y $Fe2p_{1/2}$ (724.0 eV) y del $Co2p_{3/2}$ (780.0 eV) y $Co2p_{1/2}$ (795.6 eV) en el espectro de la muestra $Fe_{Co10Al5}(Y)_5$ (Fig. 5.7), era característica de la presencia en las capas más externas de Fe y Co oxidados.^{28,29} Asimismo, en dicho espectro también se detectó la presencia de cationes Al e Y, siendo la concentración de ambos mayor que la determinada en el correspondiente precursor de goetita.

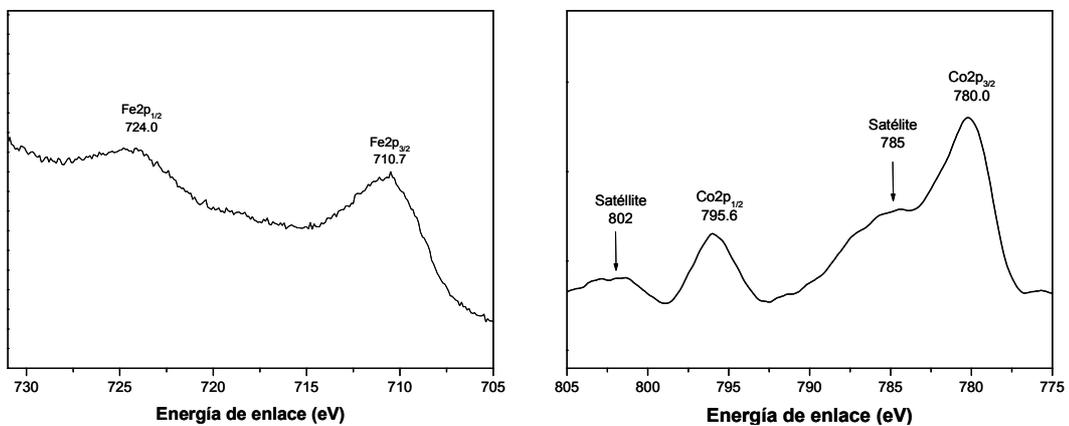


Fig. 5.7.- Espectros de fotoelectrones del Fe2p y del Co2p obtenidos para la muestra $Fe_{Co10Al5}(Y)_5$.

La proporción atómica de hierro oxidado en relación con el contenido total en Fe, fue ligeramente mayor (42%) que la de la muestra sin dopar $\text{Fe}(\text{Y})_5$ (37%) (Tabla 5.2), lo cual se debe al menor tamaño de partícula de la primera (fundamentalmente debido al menor tamaño de partícula de su precursor), que favorecería su oxidación. Sin embargo, al igual que en el caso de las muestras anteriormente analizadas, la fase espinela presente en la capa de pasivación no parece contribuir al valor de H_c puesto que presenta un comportamiento *superparamagnético*,^{30,31} tal como se concluye del análisis del espectro Mössbauer a temperatura ambiente para la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Y})_5$ (no se muestra).

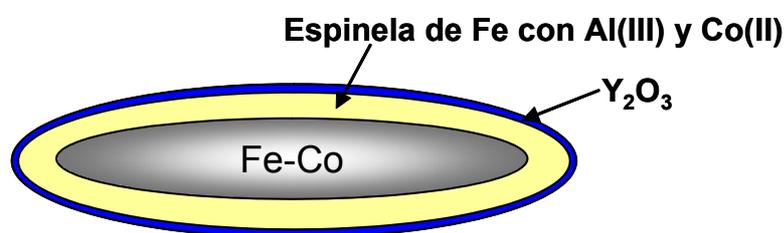


Fig. 5.8.- Representación esquemática de la distribución de los diferentes elementos en las nanopartículas de Fe-Co que constituyen la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Y})_5$. El centro metálico está representado mediante un gradiente de color, reflejando el tono más oscuro las zonas de mayor concentración de Co.

De acuerdo con estos resultados, parece razonable asumir que las partículas que constituyen la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Y})_5$, están formadas por una parte metálica constituida por una aleación Fe-Co cuyo contenido en Co disminuye gradualmente hacia el interior de las partículas, y una capa de pasivación constituida en su parte interior por una espinela de Fe que también puede contener cationes Co(II) y Al(III), y por una capa de Y_2O_3 en la parte más externa (Fig. 5.8).

Hay también que resaltar que, tal como parece observarse en las micrografías TEM, la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Y})_5$ preservó la morfología acicular mejor que la muestra sin dopar ($\text{Fe}(\text{Y})_5$) (Fig. 5.9), lo cual también debe contribuir al aumento observado de H_c . Esta mejora en la morfología podría atribuirse fundamentalmente a la menor temperatura de reducción requerida para la muestra dopada con cationes Co.

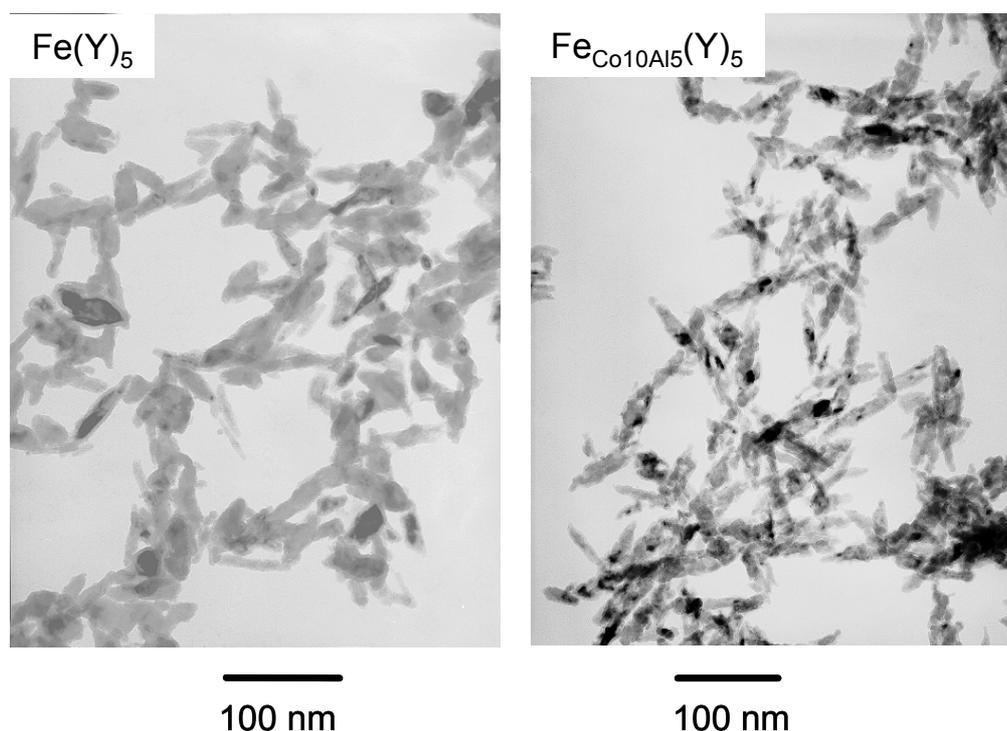


Fig. 5.9.- Imágenes de TEM obtenidas para las muestras metálicas $\text{Fe}(\text{Y})_5$ y $\text{Fe}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Y})_5$.

Finalmente, debe indicarse que, a partir del menor tamaño de partícula observado para la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Y})_5$ con respecto a la muestra $\text{Fe}(\text{Y})_5$ (Tabla 5.2), cabría esperar que la rotación coherente de los momentos magnéticos tengan lugar en una fracción mayor de las partículas en este caso, lo que también podría contribuir al aumento observado en su valor de H_c (Tabla 5.2).^{22,23,32} Sin embargo, el cociente V_a/V_f (Tabla 5.2) fue algo menor para la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Y})_5$ ($V_f = 4.1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$), lo cual podría atribuirse tanto a la presencia de los elementos dopantes, como al desorden magnético generado en la parte metálica por la distribución heterogénea del Co en la aleación Fe-Co que, como es bien conocido, favorecen los modos de rotación incoherentes en las partículas finales.^{21,33}

Como conclusión de este estudio, podemos afirmar que la incorporación de Co a las partículas metálicas de $\alpha\text{-Fe}$ mediante dopado de la goetita induce una mejora de las propiedades magnéticas de dichas partículas debido a que:

- 1) Se mantiene mejor la morfología acicular de las partículas al permitir completar la reducción de las mismas a temperaturas más bajas.

2) Los cationes Co difunden durante los procesos de deshidroxilación y reducción desde las capas más externas de las partículas hacia el interior de las mismas, formando una aleación Fe-Co.

No obstante, la cantidad máxima de Co que puede incorporarse a las aleaciones formadas mediante dicho procedimiento de dopado (~ 9%) es inferior al valor para el cual se esperarían obtener las propiedades magnéticas óptimas (~ 20-30%). Además, el Co no se encuentra uniformemente distribuido en la aleación, lo cual impediría una mejora más importante de los valores de H_c . Así pues, nuestro trabajo se dirigió a continuación a incrementar el contenido en Co y la homogeneidad en composición de las aleaciones Fe-Co, para lo cual se ensayó un procedimiento de adición de Co, basado en el recubrimiento de goetita sin dopar con hidróxido de Co(II). Los resultados obtenidos se discuten a continuación.

5.2. NANOPARTÍCULAS ACICULARES DE Fe-Co PREPARADAS MEDIANTE RECUBRIMIENTO CON HIDRÓXIDO DE Co(II) DE GOETITA

5.2.1. Recubrimiento con hidróxido de Co(II) de goetita

Las partículas de goetita sin dopar (muestra G) fueron recubiertas con Co(OH)_2 , mediante un proceso de heterocoagulación para lo cual, dichas partículas se dispersaron en disoluciones de $\text{Co(NO}_3)_2$, previamente precipitadas mediante un aumento de pH hasta un valor de 12.5 (Sección 2.1.2). Dado que las partículas de goetita y el precipitado obtenido en ausencia de goetita (blanco de Co) tienen potenciales zeta de distinto signo solamente en un rango de pH comprendido entre 12.3 y 9.4 (Fig. 5.10), el pH fue disminuido lentamente hasta 9.4 para producir la heterocoagulación. Este proceso se esquematiza en la Fig. 5.11.

Se observó que sólo cuando se adicionaron relaciones atómicas $\text{Co/Fe+Co} \leq 20\%$, las muestras obtenidas por este procedimiento consistían únicamente en partículas aciculares, cuyo análisis por EDX manifestó que contenían cationes Co en una proporción similar (Fig. 5.12). La determinación cuantitativa del contenido en Co en estas partículas mediante XRF, reveló que dicho contenido coincidía con la cantidad inicialmente

adicionada, indicando la precipitación total de dichos cationes. Sin embargo, cuando se adicionaron mayores cantidades de Co ($> 20\%$), se observaron además de las partículas aciculares, otras de forma esférica que correspondían a un compuesto de Co, de acuerdo con su análisis por EDX. Por tanto, para estudios posteriores solamente pudieron considerarse muestras con un contenido en Co $\leq 20\%$. En concreto, se estudiaron dos muestras que contenían un 10% ($G(\text{Co})_{10}$) y un 20% ($G(\text{Co})_{20}$) de Co respectivamente.

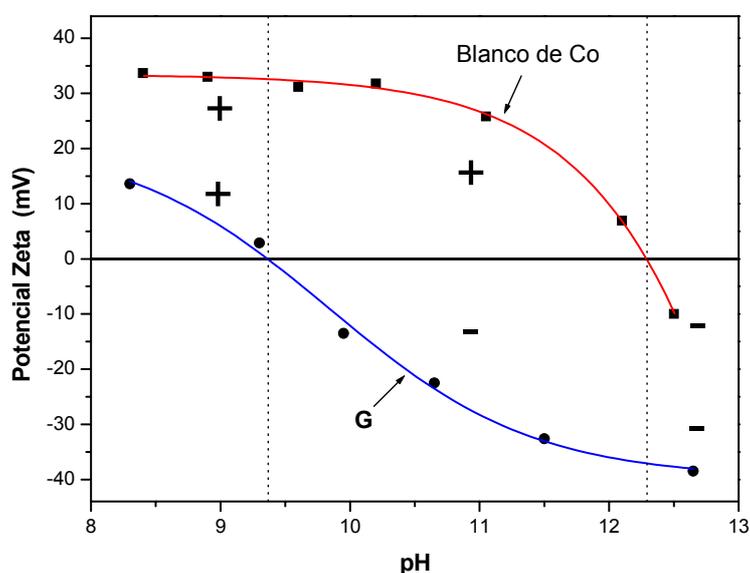


Fig. 5.10.- Valores de potencial zeta medidos en función del pH para las muestras G y el blanco de Co.

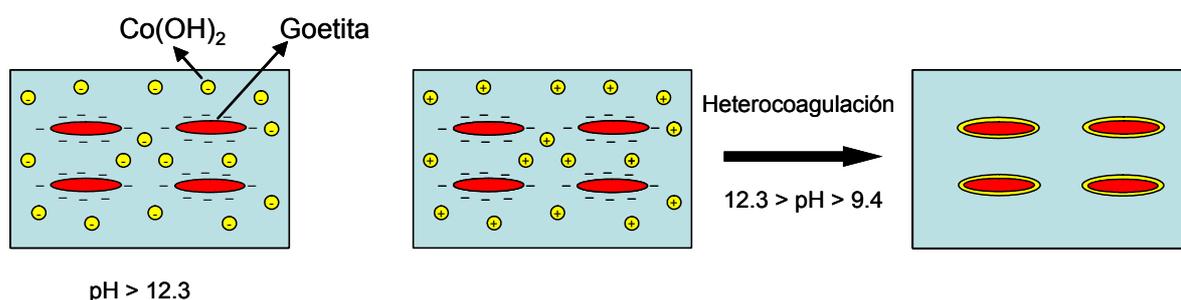


Fig. 5.11.- Esquema del proceso de recubrimiento de goetita con $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Los difractogramas de R-X obtenidos para ambas muestras indicaron que el recubrimiento de estas partículas consistía en $\text{Co}(\text{OH})_2$, ya que presentaban los picos correspondientes a esta fase³⁴ junto con los característicos de la goetita, como se observa

en la Fig. 5.13 para el caso de la muestra con 20% de Co(OH)_2 , elegida como ejemplo representativo.

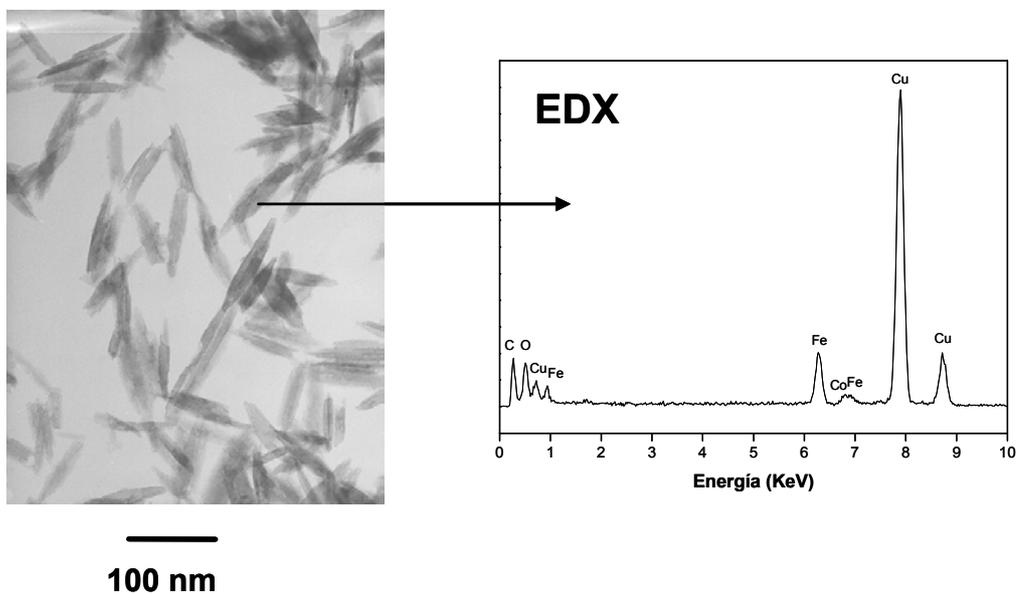


Fig. 5.12.- Imagen de TEM y espectro EDX obtenidos para la muestra de goetita recubierta con un 20% de Co(OH)_2 (muestra $G(\text{Co})_{20}$).

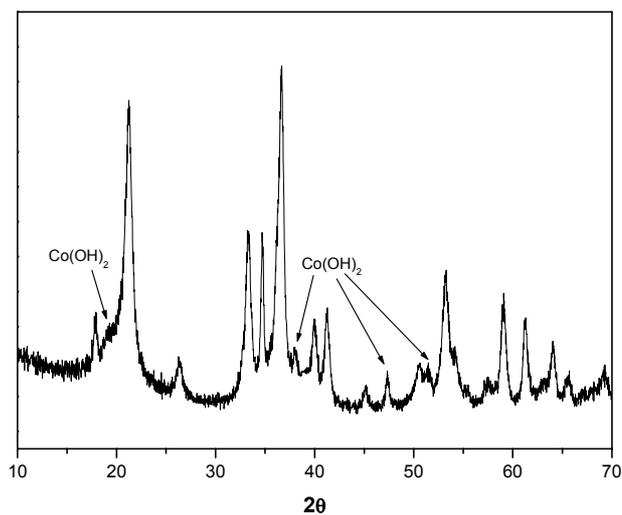


Fig. 5.13.- Difractograma de R-X obtenido para la muestra $G(\text{Co})_{20}$.

La presencia del recubrimiento sobre las partículas de goetita fue puesta de manifiesto por espectroscopía XPS. Así, la proporción de cationes Co determinada para la

muestra $G(\text{Co})_{20}$ a partir de los espectros XPS (40%), fue superior a la determinada por XRF (20.2%), indicando un claro enriquecimiento en Co de las capas más externas de las partículas, tal como cabría esperar en muestras recubiertas.

Por último, el aumento del IEP observado para la muestra $G(\text{Co})_{20}$ (9.7) con respecto a la goetita pura (7.6) (Fig. 5.14) estaría también de acuerdo con el recubrimiento con $\text{Co}(\text{OH})_2$, ya que el IEP medido para el blanco de Co (11.2), el cual es similar al reportado para esta especie por otros autores,¹⁵ fue claramente superior al de la goetita (Fig. 5.14). Sin embargo, la diferencia existente entre el IEP de la muestra recubierta y el del $\text{Co}(\text{OH})_2$ parece indicar que este recubrimiento no es completamente homogéneo. Un comportamiento similar se observó para la muestra de menor contenido en Co ($G(\text{Co})_{10}$).

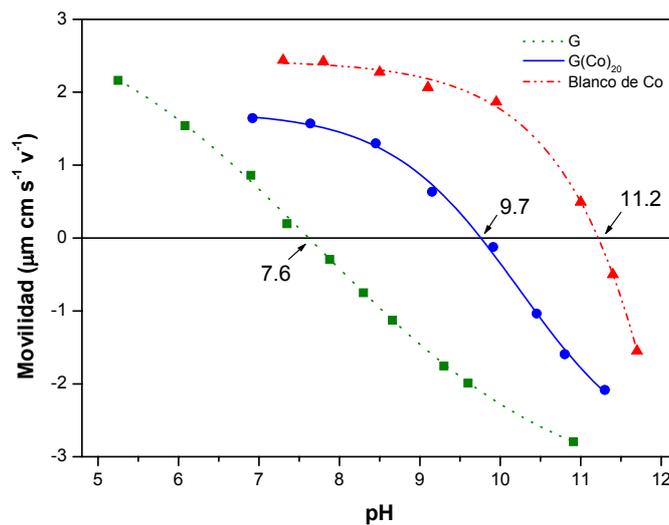


Fig. 5.14.- Movilidades electroforéticas medidas en función del pH para las muestras G, $G(\text{Co})_{20}$ y el blanco de Co.

5.2.2. Obtención de partículas de Fe-Co

En trabajos previos se ha mostrado que para conseguir partículas metálicas basadas en aleaciones de Fe-Co por reducción a partir de partículas de hematites recubiertas con compuestos de Co, es necesario evitar que se produzca la formación de partículas de cierto tamaño de cobaltita (Co_3O_4) (~ 50 nm) durante el tratamiento térmico, ya que dificultaría la difusión del Co hacia el interior de las partículas.^{21,35} Por ello, las

muestras $G(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$ y $G(\text{Co})_{20}(\text{Y})_5$, previamente recubiertas con óxido de itrio, fueron deshidroxiladas a 500°C en atmósfera de N_2 (Sección 2.1.3), con objeto de impedir la oxidación de $\text{Co}(\text{II})$ a $\text{Co}(\text{III})$ y, por tanto, la formación de cobaltita.

Posteriormente, la reducción de las muestras deshidroxiladas se llevó a cabo en dos etapas (Sección 2.1.3), con objeto de mejorar la distribución del $\text{Co}(\text{II})$ en las partículas finales. En primer lugar, las muestras de hematites fueron reducidas a magnetita (temperatura = 250°C , flujo de $\text{H}_2 = 2 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ y tiempo = 1 hora), y después de este tratamiento se calentaron a 500°C durante 1 hora en atmósfera de N_2 , para facilitar la difusión previa del $\text{Co}(\text{II})$ en la fase espinela.²¹ Finalmente, esta fase fue reducida en una segunda etapa a $\alpha\text{-Fe}$ (temperatura = 400°C , tiempo = 4 horas y flujo de $\text{H}_2 = 20 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Los difractogramas de R-X de las muestras resultantes ($\text{Fe}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$ y $\text{Fe}(\text{Co})_{20}(\text{Y})_5$), mostraron que se había alcanzado la reducción completa después de este tratamiento, así como la ausencia de otras fases de Co (Fig. 5.15).

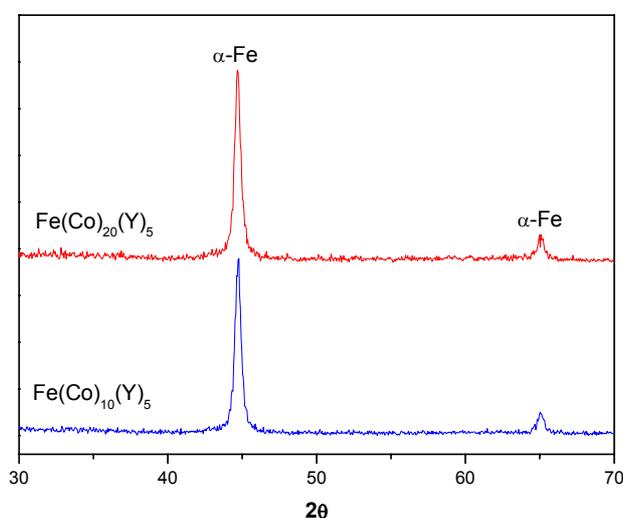


Fig. 5.15.- Difractogramas de R-X obtenidos para las muestras $\text{Fe}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$ y $\text{Fe}(\text{Co})_{20}(\text{Y})_5$.

5.2.3. Propiedades magnéticas de las partículas de Fe-Co

Las propiedades magnéticas de las muestras metálicas obtenidas se presentan en la Tabla 5.3, en la que también se incluyen las muestras $\text{Fe}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Y})_5$ y $\text{Fe}(\text{Y})_5$ con fines comparativos. Como se puede observar en dicha tabla, el valor de M_r/M_s para la muestra

más diluida en Co ($\text{Fe}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$) (0.49), fue similar al correspondiente a la muestra $\text{Fe}(\text{Y})_5$ (0.48), el cual es característico de un comportamiento *monodominio*.^{22,31} Sin embargo, la incorporación de un 10% de Co mediante este procedimiento, incrementó los valores de H_c y M_s (desde 1300 hasta 1420 Oe y desde 118 hasta 136 emu/g respectivamente). La mejora de estas propiedades magnéticas con respecto a la muestra de α -Fe, sugiere la formación de una aleación Fe-Co, puesto que no se observaron diferencias apreciables entre ambas muestras en cuanto al tamaño ($\sim 90 \times 18$ nm) (Tabla 5.3) y la morfología de partícula (Fig. 5.16).

Tabla 5.3.- Características morfológicas, proporción de Co aleado, contenido en hierro oxidado, y propiedades magnéticas para las muestras $\text{Fe}(\text{Y})_5$, $\text{Fe}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$, $\text{Fe}(\text{Co})_{20}(\text{Y})_5$ y $\text{Fe}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Y})_5$.

Muestra	L (nm)	L/A	Co ^{XRF} (% _{at})	Co ^{aleado} (% _{at})	Fe ^{oxid} (% _{at})	H _c (Oe)	M _s (emu/g)	M _r /M _s	V _a ¹⁸ x10 ¹⁸ (cm ³)	V _a /V _f
$\text{Fe}(\text{Y})_5$	90	5	0	0	37	1300	118	0.48	3.7	0.56
$\text{Fe}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$	90	5	10.2	9	35	1420	136	0.49	3.3	0.5
$\text{Fe}(\text{Co})_{20}(\text{Y})_5$	90	5	20.2	10	28	1430	134	0.48		
$\text{Fe}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Y})_5$	70	4.6	10.3	9	42	1470	110	0.49	2.0	0.5

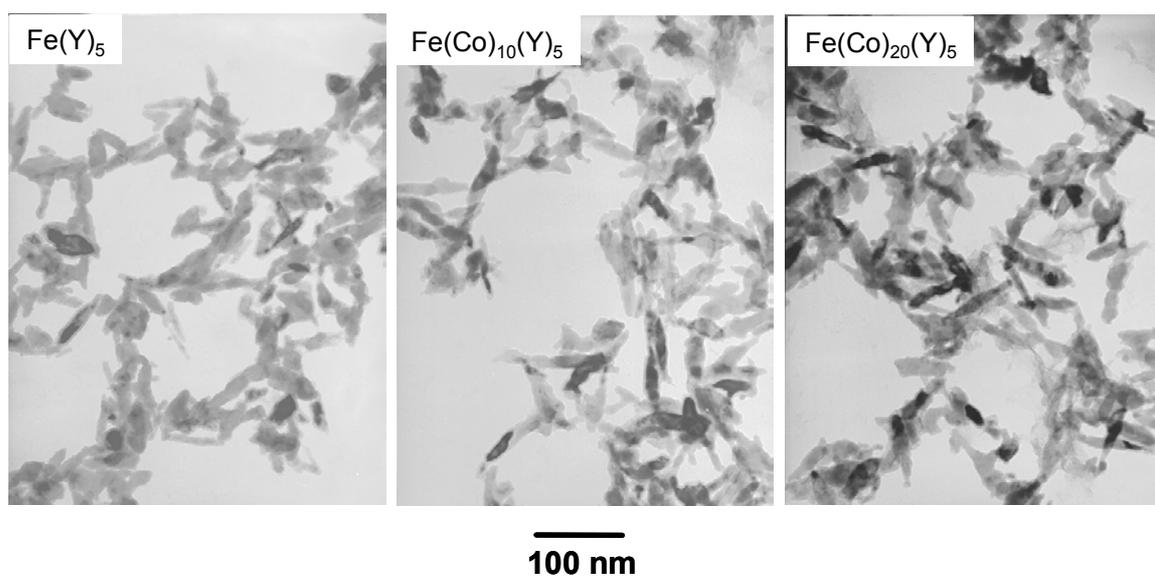


Fig. 5.16.- Imágenes de TEM obtenidas para las muestras $\text{Fe}(\text{Y})_5$, $\text{Fe}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$ y $\text{Fe}(\text{Co})_{20}(\text{Y})_5$.

La formación de la aleación Fe-Co para la muestra $\text{Fe}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$, fue confirmada mediante espectroscopía Mössbauer. Así, el espectro obtenido para esta muestra a 4.2 K (Fig. 5.17), presentó dos sextetos finos con campos hiperfinos a 34.4 T (intensidad relativa $\sim 35\%$) y 36.6 T (intensidad relativa $\sim 65\%$) asociados a aleaciones Fe-Co con distinto contenido en Co (Tabla 5.4). Debe notarse que la proporción de Co promedio presente en la fracción metálica para la muestra $\text{Fe}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$, estimada a partir de la ecuación 5.1 y de las proporciones relativas de los dos subspectros correspondientes a la aleación, fue similar ($\sim 9\%$) a la determinada por XRF (10.2%) (Tabla 5.3).

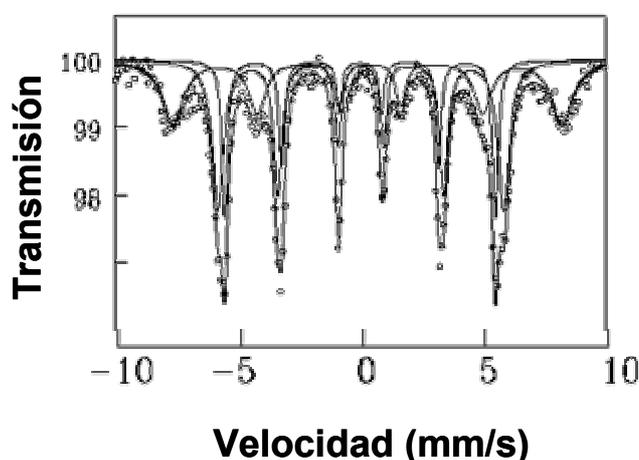


Fig. 5.17.- Espectro Mössbauer de ^{57}Fe obtenido a 4.2 K para la muestra $\text{Fe}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$.

Estos resultados indicarían que la mayor parte del Co difundió hacia el interior de las partículas, formando una aleación Fe-Co, que presentaba una distribución del Co heterogénea, con dos regiones bien diferenciadas. Una más enriquecida en Co ($\sim 13\%$) (sexteto con campo hiperfino 36.6 T), con la mayor proporción relativa ($\sim 65\%$), que puede asumirse razonadamente que se localiza en la parte más externa de la fracción metálica (Fig. 5.18), y otra más empobrecida en este elemento ($\sim 2\%$) (sexteto con campo hiperfino 34.4 T), y una menor proporción relativa ($\sim 35\%$), que se situaría en la parte más interna (Fig. 5.18). Esta distribución heterogénea del Co explicaría que del cociente V_a/V_f que presenta esta aleación (0.5), sea ligeramente menor que el correspondiente a la muestra $\text{Fe}(\text{Y})_5$ (0.56) (Tabla 5.3), por el mismo razonamiento anteriormente mencionado para la muestra dopada (Sección 5.1.4).

Tabla 5.4.- Campo hiperfino (H_{hf}), contenido en Co y proporción relativa correspondiente a los subespectros Mössbauer asociados a la fracción metálica (S_1/S_2+S_1 y S_2/S_1+S_2) determinados para las muestras metálicas $Fe(Co)_{10}(Y)_5$ y $Fe(Co)_{20}(Y)_5$.

Muestra	Subespectro 1			Subespectro 2		
	H_{hf} (T)	Co/Fe+Co (% at)	S_1/S_2+S_1 (%)	H_{hf} (T)	Co/Fe+Co (% at)	S_2/S_1+S_2 (%)
$Fe(Co)_{10}(Y)_5$	34.4	2	35	36.6	13	65
$Fe(Co)_{20}(Y)_5$	34.5	2	40	37.0	15	60

Además, el espectro Mössbauer obtenido a 4.2 K para la muestra $Fe(Co)_{10}(Y)_5$ también presentó un sexteto ancho con campo hiperfino ~ 50 T (Fig. 5.17) atribuido a la espinela de hierro presente en la capa de pasivación (Fig. 5.18) que, de acuerdo con el espectro de XPS obtenido para esta muestra (no se presenta), podría contener cationes Co(II). La cantidad de hierro oxidado en esta muestra, fue similar (35%) a la determinada para la muestra $Fe(Y)_5$ (Tabla 5.3), por lo que esta capa de óxido no contribuiría al aumento observado en M_s para la muestra $Fe(Co)_{10}(Y)_5$ (Tabla 5.3). Esta capa de óxido, según se concluye del análisis del espectro Mössbauer obtenido a temperatura ambiente (no se ilustra), tampoco parece contribuir al valor de H_c de la muestra, puesto que presenta un comportamiento *superparamagnético*.

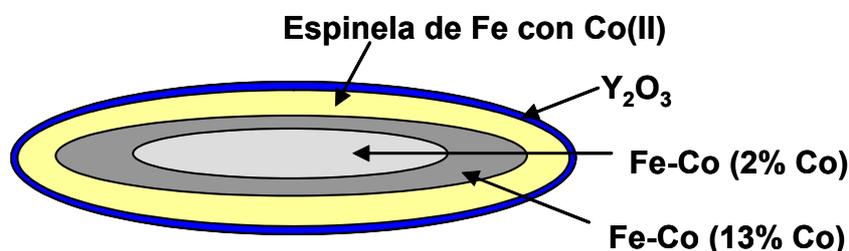


Fig. 5.18.- Representación esquemática de la distribución de los diferentes elementos en las nanopartículas de Fe-Co que constituyen la muestra $Fe(Co)_{10}(Y)_5$.

Hay que resaltar que el valor de M_s para la muestra $\text{Fe}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$, fue mayor (136 emu/g) que el obtenido para la aleación Fe-Co formada a partir de los precursores dopados con una cantidad equivalente de Co ($\text{Fe}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Y})_5$) (Tabla 5.3), lo cual debe atribuirse tanto a la presencia adicional de cationes Al diamagnéticos como al menor contenido en hierro oxidado para ésta última (Tabla 5.3). Sin embargo, los valores de H_c fueron similares para ambas muestras, como cabría esperar dado que ambas presentan una aleación con un contenido y una distribución de Co similares (Tabla 5.3).

Finalmente, debe indicarse que cuando se incrementó el contenido en Co mediante recubrimiento desde un 10% ($\text{Fe}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$) hasta un 20% ($\text{Fe}(\text{Co})_{20}(\text{Y})_5$), no variaron significativamente las propiedades magnéticas de las muestras metálicas finales. Este comportamiento parece indicar que la naturaleza de la aleación formada en ambas muestras es muy similar, lo cual se confirmó por espectroscopía Mössbauer. Así, la cantidad de Co presente y su distribución en la aleación para la muestra de mayor contenido en Co, fueron muy similares a las obtenidas para la muestra $\text{Fe}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$ (Tablas 5.3 y 5.4), indicando que la cantidad máxima de Co que puede alearse con el Fe mediante el recubrimiento de los precursores con $\text{Co}(\text{OH})_2$, corresponde a una relación atómica $\text{Co}/\text{Fe}+\text{Co} \sim 10\%$.

No obstante, el aumento de la cantidad de Co añadido mediante recubrimiento desde un 10% hasta un 20%, dio lugar a una disminución adicional de la cantidad de Fe oxidado (Tabla 5.3), lo cual podría estar asociado a la mayor cantidad de Co oxidado presente en las capas más externas de las partículas, tal como se determinó a partir del espectro de XPS para la muestra $\text{Fe}(\text{Co})_{20}(\text{Y})_5$ ($\sim 25\%$) en comparación con la cantidad determinada para la muestra $\text{Fe}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$ ($\sim 5\%$).

Como conclusión de este estudio puede indicarse que, a pesar que mediante el recubrimiento de partículas de goetita con $\text{Co}(\text{OH})_2$ es posible incorporar mayores cantidades de Co a los precursores (hasta un 20%) que por dopado de los mismos (hasta un 10%), la máxima cantidad de Co que se consigue alearse con el Fe mediante ambos procedimientos es similar ($\sim 10\%$), resultando, por tanto, valores de H_c parecidos para ambas muestras. Sin embargo, los valores de M_s fueron mayores para la muestra obtenida por recubrimiento, de acuerdo con la menor cantidad de hierro oxidado, debido

probablemente tanto a su mayor tamaño de partícula, como a la presencia adicional de cationes Al diamagnéticos en la muestra obtenida por dopado.

5.3. NANOPARTÍCULAS ACICULARES DE Fe-Co PREPARADAS MEDIANTE RECUBRIMIENTO CON HIDRÓXIDO DE Co(II) DE GOETITA DOPADA CON CATIONES Co Y Al

Con objeto de obtener aleaciones Fe-Co con un mayor contenido en Co, se recubrió con Co(OH)_2 el precursor de goetita previamente dopado con la cantidad de Co máxima (10%) ($\text{G}_{\text{Co}10\text{Al}5}$). Para este recubrimiento, se empleó una cantidad de Co(OH)_2 correspondiente a un 10% ya que, como hemos mostrado en la Sección 5.2.3, esta es la cantidad máxima que puede alearse con el α -Fe en partículas sin dopar mediante este procedimiento. Por tanto, el contenido total de Co presente en este caso fue 20%. Este precursor se recubrió posteriormente con óxido de itrio (muestra $\text{G}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$), y finalmente fue deshidroxilado y reducido (muestra $\text{Fe}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$) siguiendo el procedimiento descrito para las muestras de goetita puras recubiertas con Co(OH)_2 (Sección 5.2.2 y 5.2.3), resultando partículas aciculares de α -Fe (Fig. 5.19).



100 nm

Fig. 5.19.- Imagen de TEM obtenida para la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$.

Las propiedades magnéticas de la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}_{10}\text{Al}_5}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$ (Fig. 5.20), se muestran en la Tabla 5.5, junto con las de la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}_{10}\text{Al}_5}(\text{Y})_5$ con fines comparativos. Como puede observarse, el aumento de la cantidad de Co hasta un 20% por recubrimiento adicional de los precursores dopados, no dio lugar a variaciones significativas del valor de M_r/M_s de la muestra metálica resultante (0.5) (Tabla 5.5). Sin embargo, se observó un aumento considerable del valor de H_c (desde 1470 Oe hasta 1700 Oe), alcanzándose un valor muy elevado si se compara con los obtenidos hasta el momento para partículas aciculares de Fe-Co preparadas con otros métodos de síntesis descritos.^{5,8,17-21,36} Además, se observó un aumento en el valor de M_s para esta muestra (125 emu/g) con respecto a la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}_{10}\text{Al}_5}(\text{Y})_5$ (110 emu/g).

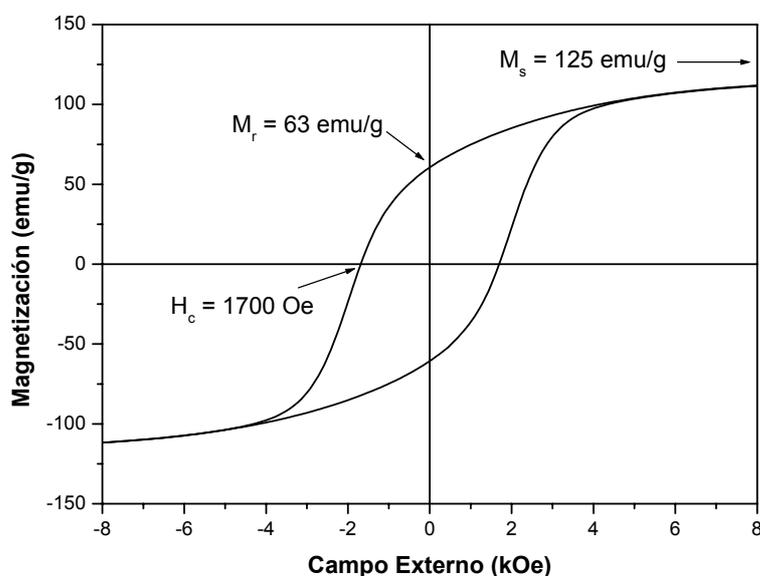


Fig. 5.20.- Curva de histéresis obtenida para la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}_{10}\text{Al}_5}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$.

Tabla 5.5.- Contenido total de Co, proporción de Co en la aleación, contenido en hierro oxidado y propiedades magnéticas para las muestras metálicas $\text{Fe}_{\text{Co}_{10}\text{Al}_5}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$ y $\text{Fe}_{\text{Co}_{10}\text{Al}_5}(\text{Y})_5$.

Muestra	Co ^{XRF} (%) _{at}	Co ^{aleado} (%) _{at}	Fe ^{oxid} (%) _{at}	H _c (Oe)	M _s (emu/g)	M _r /M _s	V _a (x10 ¹⁸ cm ³)	V _a /V _f
$\text{Fe}_{\text{Co}_{10}\text{Al}_5}(\text{Y})_5$	10.3	9	42	1470	110	0.49	2.0	0.5
$\text{Fe}_{\text{Co}_{10}\text{Al}_5}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$	20.2	15	43	1700	125	0.5	2.8	0.7

Para explicar esta mejora de las propiedades magnéticas para la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}_{10}\text{Al}_5}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$, ésta fue caracterizada, al igual que en los casos anteriores, en términos de la naturaleza de la aleación Fe-Co y extensión de la capa de óxido, de su morfología y tamaño de partícula, y de su mecanismo de inversión de la imanación, encontrándose las principales diferencias con respecto a la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}_{10}\text{Al}_5}(\text{Y})_5$ en cuanto a la cantidad y la distribución del Co en la aleación Fe-Co obtenida.

Así, el espectro Mössbauer obtenido a 4.2 K para la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}_{10}\text{Al}_5}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$ (Fig. 5.21) presentó dos sextetos finos correspondientes a la fracción metálica. Uno de H_{hf} 37.3 T (intensidad relativa ~ 90%), asociado a una aleación Fe-Co con un contenido en Co ~ 16.5%, y otro de H_{hf} 34.8 T (intensidad relativa ~ 10%) asociado a una aleación Fe-Co con un contenido en Co ~ 4 % (Tabla 5.6). Por tanto, la proporción media de Co aleado con el Fe fue mayor (~ 15%) que en la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}_{10}\text{Al}_5}(\text{Y})_5$ (~ 9%), lo que justificaría los mayores valores de H_c y M_s que aquella presenta.

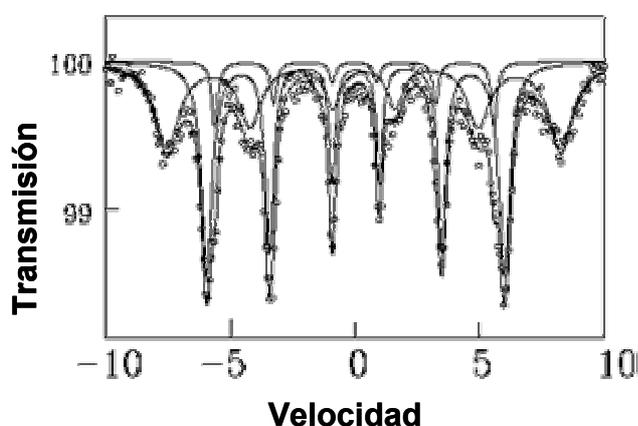


Fig. 5.21.- Espectro Mössbauer de ^{57}Fe obtenido a 4.2K para la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}_{10}\text{Al}_5}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$.

Debe notarse que la cantidad de Co presente en la aleación, en este caso, es menor que la determinada por XRF (20.2%) (Tabla 5.5), lo que indicaría que sólo una fracción del Co añadido por recubrimiento difunde y forma parte de la fracción metálica. Este comportamiento podría ser atribuido a la mencionada presencia de cationes Al en las capas más externas de las partículas (Fig. 5.22), los cuales podrían dificultar la difusión del Co hacia el interior de las mismas.

Tabla 5.6.- Campo hiperfino (H_{hf}), proporción de Co en la aleación y proporción relativa (S_1/S_2+S_1 y S_2/S_1+S_2) correspondiente a los subspectros Mössbauer asociados a la parte metálica de la muestra $Fe_{Co10Al5}(Co)_{10}(Y)_5$.

Subespectro 1			Subespectro 2		
H_{hf} (T)	Co/Fe+Co (% at)	S_1/S_2+S_1 (%)	H_{hf} (T)	Co/Fe+Co (% at)	S_2/S_2+S_1 (%)
34.8	4	10	37.3	16.5	90

Además, es de especial relevancia resaltar que la proporción relativa del sexteto con H_{hf} 37.3 T ($\sim 90\%$) fue muy superior al sexteto asociado al H_{hf} 34.8 T ($\sim 10\%$), indicando que la mayor parte del Co, en este caso, se encuentra distribuido en un mismo entorno en la aleación Fe-Co (Fig. 5.22), contrariamente al caso de la muestra $Fe_{Co10Al5}(Y)_5$ en donde la aleación presenta un gradiente de concentraciones (Fig. 5.8). Esta distribución más homogénea del Co, debe generar un mayor orden magnético,³³ lo que explicaría que el volumen de activación determinado para la muestra $Fe_{Co10Al5}(Co)_{10}(Y)_5$ ($2.8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$), y consecuentemente la relación V_a/V_f (0.7), sean más elevados que los obtenidos para la muestra $Fe_{Co10Al5}(Y)_5$ ($V_a = 2.0 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ y $V_a/V_f = 0.5$) (Tabla 5.5), indicando que los momentos magnéticos invierten coherentemente en una mayor parte de las partículas, lo cual también debe influir en el aumento observado de H_c .³³

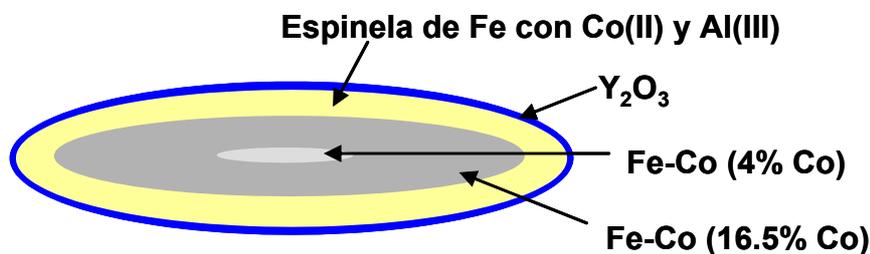


Fig. 5.22.- Representación esquemática de la distribución de los diferentes elementos en las nanopartículas de Fe-Co que constituyen la muestra $Fe_{Co10Al5}(Co)_{10}(Y)_5$.

No obstante, el valor de V_a/V_f obtenido de 0.7 para la muestra $Fe_{Co10Al5}(Co)_{10}(Y)_5$ al ser inferior a la unidad, indicaría la presencia adicional de rotaciones incoherentes de los momentos (Apéndice II),^{23,32,37} lo cual estaría de acuerdo con que el valor de H_c obtenido para esta muestra, sea inferior al valor calculado a temperatura ambiente para partículas similares que presentan un mecanismo de inversión coherente (~ 2900 Oe) (ecuación A-II.38) (Apéndice II).²²

Por último, se determinó el valor SFD para la muestra $Fe_{Co10Al5}(Co)_{10}(Y)_5$ a partir de la derivada obtenida de la curva DCD (Fig. 5.23) (Apéndice II).³⁸⁻⁴⁰ El valor SFD resultante (1650 Oe), fue similar al determinado en muestras comerciales de composición análoga,⁴⁰ por lo que dicho valor es aceptable para el empleo de nuestras partículas en medios de grabación.

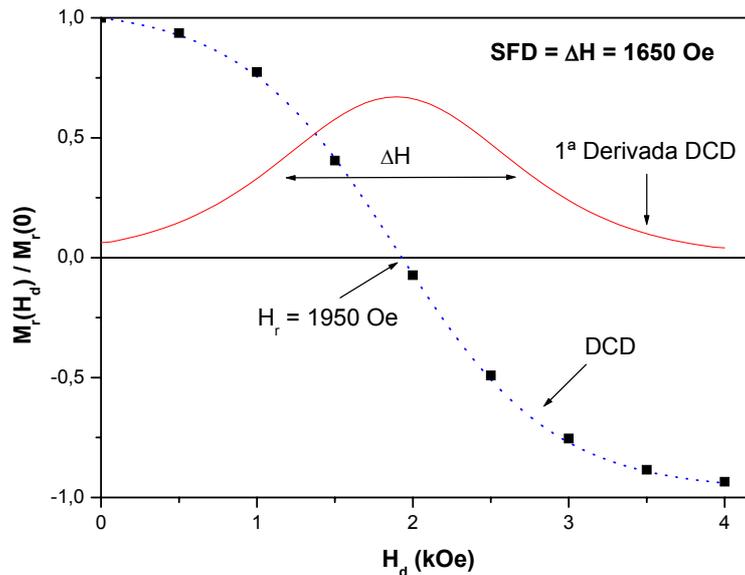


Fig. 5.23.- Magnetización remanente reducida ($M_r(H_d)/M_r(0)$) frente al campo desimador aplicado (H_d) (Curva DCD) para la muestra $Fe_{Co10Al5}(Co)_{10}(Y)_5$, y primera derivada de la curva de DCD (H_r = coercitividad remanente).

En conclusión, la incorporación de Co a los precursores de goetita en dos etapas sucesivas, primero mediante dopado y después por recubrimiento, permite obtener aleaciones con un contenido en Co máximo del 15%, que dan lugar a una mejora importante de sus propiedades magnéticas, en concreto, de sus valores de H_c y M_s .

Asimismo, mediante este procedimiento se obtiene una mayor homogeneidad de la distribución del Co en las mismas, lo cual también contribuye a la mejora en los valores de H_c , pues permite que la imanación rote de modo coherente en una mayor parte de las partículas.

5.4. ESTABILIDAD FRENTE A LA OXIDACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS ACICULARES DE Fe-Co

Por último, se procedió a evaluar la estabilidad frente a la corrosión de la muestra con mejores propiedades magnéticas obtenida en este trabajo ($Fe_{Co10Al5}(Co)_{10}(Y)_5$). Para ello, esta muestra fue envejecida durante 7 días a 60°C con una humedad relativa del 90%^{16,18,41} para analizar el progreso de la oxidación a través de la variación de M_s .

Como puede observarse en la Tabla 5.7, después de este tratamiento, sólo se produjo una pequeña disminución de esta magnitud desde 125 a 110 emu/g. Hay que resaltar que muestras de α -Fe empleadas en medios magnéticos con una vida media estimada de 24 años, presentaban una disminución similar en los valores de M_s ($\Delta M_s \sim 12\%$) después de someterse al mismo tratamiento,^{16,18,42} lo que indicaría que la estabilidad frente a la oxidación de nuestra muestra es bastante aceptable.

Tabla 5.7.- Variación de los valores de M_s (ΔM_s) para las muestras $Fe_{Co10Al5}(Co)_{10}(Y)_5$, $Fe(Al)_5$, $Fe(Y)_5$ y $Fe(Co)_{20}(Y)_5$, tras su tratamiento a 60°C durante 7 días en presencia de una humedad relativa del 90% (M_s^).*

Muestra	M_s (emu/g)	M_s^* (emu/g)	ΔM_s (%)
$Fe_{Co10Al5}(Co)_{10}(Y)_5$	125	110	12
$Fe(Al)_5$	118	90	24
$Fe(Y)_5$	115	103	10.5
$Fe(Co)_{20}(Y)_5$	134	134	0

En la Tabla 5.7 también se presentan las variaciones de M_s observadas tras este tratamiento para las muestras Fe(Al)_5 , Fe(Y)_5 y $\text{Fe(Co)}_{20}(\text{Y})_5$, analizadas con objeto de obtener información sobre el papel que juega cada elemento en la estabilidad observada. Como puede observarse, el elemento que menos contribuye a la estabilización de las partículas es el Al, ya que la muestra protegida con este elemento presentó la mayor variación de M_s . Por otra parte, mientras que la muestra Fe(Y)_5 presentaba una pequeña disminución en M_s ($\sim 10\%$), dicho valor permaneció invariable para la muestra $\text{Fe(Co)}_{20}(\text{Y})_5$, lo que indicaría que el Co es el principal responsable de la estabilidad de las partículas. Por último, hay que hacer notar que la disminución de M_s observada en la muestra $\text{Fe}_{\text{Co}10\text{Al}5}(\text{Co})_{10}(\text{Y})_5$, a pesar de la presencia en ella de Co e Y, se debe atribuir a su menor tamaño de partícula, lo cual favorece su oxidación.

5.5. CONCLUSIONES

- 1) La cantidad máxima de Co que puede ser incorporada en las nanopartículas de goetita por dopado corresponde a una relación atómica Co/Fe+Co del 10%, requiriéndose la incorporación adicional de una menor cantidad de cationes Al(III) (5%) para obtener nanopartículas altamente dispersas.
- 2) La presencia de Co en las nanopartículas metálicas obtenidas a partir de la goetita codopada con cationes Co(II) y Al(III), da lugar a un ligero aumento en la coercitividad (1470 Oe) con respecto a la obtenida para las partículas de $\alpha\text{-Fe}$ (1300 Oe).
- 3) El recubrimiento de nanopartículas de goetita con Co(OH)_2 permite incorporar una cantidad de Co en las mismas mayor (20%) que por dopado (10%), si bien los valores de coercitividad de las nanopartículas metálicas obtenidas a partir de ambos precursores son similares, debido principalmente a que el contenido de Co finalmente aleado con el Fe en ambos casos es similar ($\sim 10\%$).
- 4) Mediante el recubrimiento con Co(OH)_2 (10%) de las nanopartículas de goetita codopadas con Al(III) (5%) y Co (10%), es posible aumentar el contenido en Co de la aleación final hasta un 15%, y homogeneizar notablemente su distribución en la

misma, lo cual resulta en un aumento importante ($\Delta H_c \sim 400$ Oe) del valor de la coercitividad (1700 Oe).

- 5) El análisis del mecanismo de inversión de la imanación en las nanopartículas metálicas con mayor contenido en Co mediante la determinación del volumen de activación, sugiere que los momentos magnéticos rotan coherentemente en la mayor parte (70%) de la fracción metálica de las mismas.
- 6) La presencia de Co en las nanopartículas metálicas no tiene un efecto significativo sobre la proporción de Fe oxidado y el comportamiento magnético de la capa de pasivación, aunque ésta también podría contener en este caso cationes Co.
- 7) Las nanopartículas de Fe-Co obtenidas presentan gran estabilidad frente a la oxidación, debido fundamentalmente a la presencia de Co e Y en la capa oxidada de las mismas.

5.6. REFERENCIAS

1. R.M. Cornell and R. Giovanoli, *Clays Clay Miner.*, **37** (1989) 65.
2. J. Gerth, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **54** (1990) 363.
3. R.M. Cornell, *Clay Miner.*, **26** (1991) 427.
4. U.G. Gasser, E. Jeanroy, C. Mustin, O. Barres, R. Nüesch, J. Berthelin and A.J. Herbillon, *Clay Miner.*, **31** (1996) 465.
5. K. Iwasaki, and T. Yamamura, *Mater. Trans.*, **43** (2002) 2097.
6. C. Sudakar, G.N. Subbanna and T.R.N. Nutty, *J. Mater. Chem.*, **39** (2004) 4271.
7. N. O. Nuñez, *Tesis Doctoral*, Universidad Autónoma de Madrid (2002).
8. N.O. Nuñez, P. Tartaj, M.P. Morales, R. Pozas, M. Ocaña and C.J. Serna, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 3558.
9. R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32** (1976) 751.
10. D.G. Schulze and U. Schwertmann, *Clay Miner.*, **19** (1984) 83.
11. R.M. Cornell and U. Schwertmann, *Cations substitution*, Chap. 3 in: “The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses”, (VCH) Weinheim, Germany (1996).
12. R. Pozas, T.C. Rojas, M. Ocaña and C.J. Serna, *Clays Clay Miner.*, **52** (2004) 760.
13. F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas y J. Hernández, *Propiedades analíticas y reactivos de los elementos metálicos y sus cationes*, Cap. 5 en: “Química Analítica Cualitativa”, Paraninfo S.A., Madrid (2001).
14. N.O. Nuñez, R. Pozas, M.P. Morales, P. Tartaj, P. Bonville, A.R. González-Elipe, A. Caballero, M. Ocaña and C.J. Serna, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 951.
15. G.A. Parks, *Chem. Rev.*, **65** (1965) 117.
16. K. Okamoto, Y. Okazaki, N. Nagai and S. Uedaira, *J. Magn. Magn. Mater.*, **155** (1996) 60.
17. M. Kisimoto, T. Nakazumi, N. Otani and T. Sueyoshi, *IEEE Trans. Magn.*, **27** (1991) 4645.
18. J. Hsu, P.C. Kuo and M.Y. Lin, *J. Appl. Phys.*, **69** (1991) 4484.
19. M. Kawasaki and S. Higuchi, *IEEE Trans. Magn.*, **Sep.** (1972) 430.
20. N.O. Nuñez, P. Tartaj, M.P. Morales, P. Bonville and C.J. Serna, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 3119.

21. R. Mendoza-Reséndez, M.P. Morales, C.J. Serna, R. Pozas, M. Ocaña and P. Bonville, *Nanotechnology*, 2005 (in press).
22. B.D. Cullity, *Fine Particles and Thin Films*, Chap. 11 in: “Introduction to Magnetic Materials”, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts (1972).
23. M.P. Morales, S.A. Walton, L.S. Prichard, C.J. Serna, D.P.E. Dickson and K. O’Grady, *J. Magn. Magn. Mater.*, **190** (1998) 357.
24. I. Vincze, A.I. Campbell and A. Meyer, *J. Solid State Commun.*, **15** (1974) 1495.
25. B.D. Cullity, *Ferromagnetism*, Chap. 4 in: “Introduction to Magnetic Materials”, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts pp. 117-153 (1972).
26. M.P. Sharrock, *IEEE Trans. Magn.*, **36** (2000) 2420.
27. S. Hisano and K. Saito, *J. Magn. Magn. Mater.*, **190** (1998) 371.
28. H. Tetsukawa, M. Inoue and H. Kondo, *J. Magn. Magn. Mater.*, **269** (2004) 423.
29. D. Briggs and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York (1983).
30. C.P. Bean and J.D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, **30** (1959) 120.
31. G. Bate, *Proceeding of the IEEE*, **74** (1986) 1513.
32. G. Bottoni, D. Candolfo and A. Cecchetti, *J. Magn. Magn. Mater.*, **242-245** (2002) 335.
33. G. Bottoni, *J. Magn. Magn. Mater.*, **120** (1993) 141.
34. JCPDF file No. 30-443 (Co(OH)₂).
35. T. Ishikawa and E. Matijevic, *Langmuir*, **4** (1988) 26.
36. T. Uehori, A. Hosaka, Y. Tokuoka, T. Izumi and Y. Imaoka, *IEEE Trans. Magn.*, **14** (1978) 852.
37. K. O’Grady and H. Laidler, *J. Magn. Magn. Mater.*, **200** (1999) 616.
38. K. O’Grady, *IEEE Trans. Magn.*, **26** (1990) 1870.
39. R.W. Chantrell and K. O’Grady, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **25** (1992) 1.
40. M.P. Morales, C.J. Serna, K. O’Grady, L.S. Prichard, J.A. Hutchings, G.H. Milford and D.P.E. Dickson, *J. Magn. Magn. Mater.*, **193** (1999) 314.
41. Y. Yamamoto, K. Sumiya, A. Miyake, M. Kishimoto and T. Taniguchi, *IEEE Trans. Magn.*, **26** (1990) 2098.
42. N. Sugita, M. Maekawa and Y. Ohta, *IEEE Trans. Magn.*, **31** (1995) 2854.

Capítulo VI

Conclusiones Finales

1. Se han obtenido nanopartículas aciculares (relación axial ~ 5) de goetita con longitud ~ 100 nm y una estrecha distribución de tamaños, a través de la oxidación en aire de las suspensiones resultantes de la adición de Na_2CO_3 a disoluciones acuosas de FeSO_4 , mediante un control estricto de las condiciones experimentales.
2. Por deshidroxilación y reducción de estas nanopartículas de goetita pueden obtenerse partículas nanométricas de $\alpha\text{-Fe}$, requiriéndose una protección previa de aquellas mediante recubrimiento con óxido de aluminio ó itrio, para evitar su sinterización durante dichos procesos, y por tanto, para que conserven su morfología acicular.
3. El método más efectivo de protección consiste en el recubrimiento de las nanopartículas de goetita con óxido de itrio (relación atómica $\text{Y/Fe+Y} \sim 5\%$), lo cual resulta en una mejora muy importante de la coercitividad (1300 Oe) y de la cuadratura de la curva de histéresis, que alcanza un valor (~ 0.5) característico de un comportamiento monodominio.
4. La incorporación de Co a las partículas metálicas puede llevarse a cabo por dopado con Co(II) ó mediante recubrimiento con Co(OH)_2 de las nanopartículas de goetita, alcanzándose un contenido máximo de Co en la aleación Fe-Co final de $\sim 10\%$ en ambos casos, lo cual resulta en una ligera mejora adicional de la coercitividad ($\Delta H_c \sim 150$ Oe).
5. Para conseguir una mayor homogeneidad y un grado de dispersión adecuado de las nanopartículas de goetita obtenidas por dopado con Co, es necesaria la incorporación adicional a las mismas de una pequeña cantidad de Al(III) (relación atómica $\text{Al/Fe+Co+Al} = 5\%$).
6. Se han obtenido nanopartículas aciculares de Fe-Co (longitud 70 nm y relación axial ~ 5), con una coercitividad de 1700 Oe y una magnetización de saturación de 125 emu/g, mediante el recubrimiento con Co(OH)_2 (10%) de las nanopartículas de goetita codopadas con Co(II) (10%) y Al(III) (5%), lo que permite aumentar el contenido en Co de la aleación final hasta un 15%.
7. El alto valor de coercitividad que presentan las nanopartículas metálicas con mayor contenido en Co, se atribuye fundamentalmente a que éste se encuentra distribuido más

homogéneamente en la aleación, lo cual da lugar a que los momentos magnéticos roten coherentemente en la mayor parte (70%) de la fracción metálica de las mismas.

8. En todos los sistemas estudiados, las nanopartículas metálicas están rodeadas por una capa de hierro oxidado probablemente con estructura espinela, que puede contener cationes Al y/o Co, y que origina una disminución de los valores de magnetización de saturación, si bien dicha capa no contribuye a los valores de coercitividad puesto que presenta un comportamiento superparamagnético.
9. Las nanopartículas de Fe-Co obtenidas, presentan gran estabilidad frente a la oxidación, debido fundamentalmente a la presencia de Co e Y en la capa oxidada de las mismas.

Apéndice I

Estructuras cristalinas

A-I.1. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS ÓXIDOS/OXIHIDRÓXIDOS DE HIERRO

A-I.1.1. Empaquetamiento compacto de capas de aniones

La estructura cristalina de los óxidos/oxihidróxidos de hierro de interés para el desarrollo de este trabajo, se pueden representar, en primer lugar, como un apilamiento compacto de capas de aniones O^{2-} y/o OH^- en cuyos huecos octaédricos y/o tetraédricos se sitúan los cationes Fe. Puesto que los cationes son algo mayores que los huecos, el empaquetamiento de aniones para la mayoría de los óxidos de hierro se encuentra ligeramente distorsionado. Las capas aniónicas, las cuales se mantienen unidas entre sí por los cationes y/o por enlaces de hidrógeno, presentan una distancia media entre ellas de 0.23-0.25 nm y se encuentran apiladas a lo largo de una dirección cristalográfica particular. Estas capas se pueden compactar siguiendo una secuencia ABABAB (empaquetamiento hexagonal compacto) o ABCABC (empaquetamiento cúbico compacto). Debe notarse que, en el caso de los compuestos constituidos por cationes Fe(III), sólo una proporción de los huecos pueden ocuparse debido al balance de cargas. Así, la combinación de los diferentes huecos ocupados por los cationes, junto con las diferencias en la disposición de las capas de aniones anteriormente mencionada, son las que determinan las principales diferencias entre las estructuras de los óxidos de hierro.

Puesto que los cationes Fe(III) se encuentran en los óxidos de hierro en una configuración de alto espín (presenta sus 5 electrones *d* desapareados), independientemente de si se encuentran en una coordinación octaédrica o tetraédrica, la energía de estabilización del campo cristalino (CFSE) es nula, por lo que tienen poca preferencia por ocupar uno u otro tipo de hueco.¹ Sin embargo, en el caso del catión Fe(II), la CFSE es más alta para una coordinación octaédrica que para la tetraédrica, por lo que se verá favorecida la primera de ellas.¹

En cuanto a las distancias O-O que estas estructuras presentan, varían entre 0.304 y 0.29 nm cuando los huecos octaédricos son ocupados por cationes Fe(II) o Fe(III), aumentando hasta 0.33 nm cuando los huecos tetraédricos son ocupados por cationes Fe(III).

A-I.1.2. Apilamiento de octaedros y/o tetraedros

Tal como se mencionó anteriormente, los óxidos de hierro pueden representarse también mediante un apilamiento de octaedros y/o tetraedros constituidos por un catión central rodeado de sus aniones vecinos. Según esta representación, la unidad básica estructural de estos compuestos es el octaedro $\text{Fe}(\text{O})_6$ o $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$, ó más raramente, el tetraedro $\text{Fe}(\text{O})_4$. Para formar las diferentes estructuras, estos poliedros se unen compartiendo vértices, aristas ó caras (Fig.A-I.1), o por una combinación de los tres. De esta forma, la distancia Fe-Fe dependerá del tipo de unión, que en el caso de octaedros, será mayor cuando éstos se unen mediante vértices, y menor cuando lo hacen compartiendo caras (Tabla A-I.1). La representación de estas uniones es muy útil para la visualización de las diferentes estructuras y sus relaciones las unas con las otras.

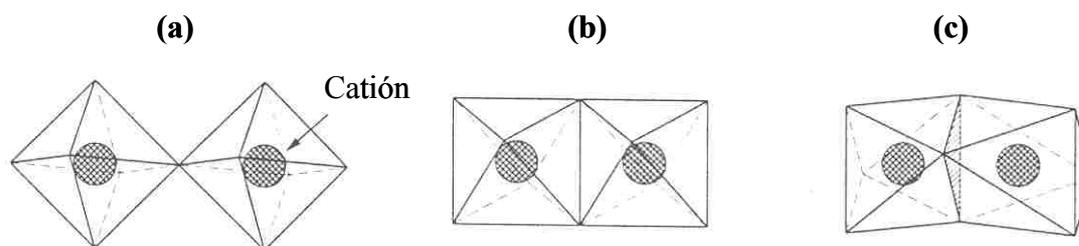


Fig. A-I.1.- Tipos de unión entre los octaedros en los óxidos de hierro (a) Unión mediante vértices, (b) aristas y (c) caras.

Tabla A-I.1.- Distancias Fe-Fe en función del tipo de unión existente entre los octaedros que describen las diferentes estructuras de algunos óxidos/oxihidróxidos de hierro.¹

Compuesto	Aristas (nm)	Vértices (nm)	Caras (nm)
Goetita	0.301 0.328	0.346	-
Lepidocrocita	0.306	0.371	-
Hematites	0.297	0.370 0.339	0.289

A continuación se describen detalladamente las estructuras cristalinas mediante ambos modelos para los óxidos/oxihidróxidos de hierro de interés para el desarrollo de este trabajo, cuyos principales datos cristalográficos se resumen en la Tabla A-I.2. También se describirá la estructura de los denominados *green-rust* por estar implicados en el proceso de síntesis de goetita seguido en este trabajo.

Tabla A-I.2.- Datos cristalográficos para los óxidos/oxihidróxidos de hierro de interés en el desarrollo de este trabajo. Además, se incluyen los datos cristalográficos del α -Fe.

Compuesto	Sistema cristalino	Grupo espacial	Tipo de apilamiento	<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	Ángulos celdilla-unidad
Goetita (α -FeOOH)	Ortorrómbico	¹⁶ D _{2h} -Pbnm	ABABAB [100]	0.4608	0.9956	0.3021	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Lepidocrocita (γ -FeOOH)	Ortorrómbico	¹⁷ D _{2h} -Cmcm	ABCABC [150]	0.3880	1.2540	0.3070	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hematita (α -Fe ₂ O ₃)	Hexagonal	¹⁶ D _{2h} -R3c	ABABAB [001]	0.5034	-	1.3752	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	Cúbico	⁷ O _h -Fd3m	ABCABC [111]	0.8396	-	-	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Maghemita (γ -Fe ₂ O ₃)	Cúbico	⁷ O _h -Fd3m	ABCABC [111]	0.8340	-	-	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hierro (α -Fe)	Cúbico	⁹ O _h -Im3m	Cúbico centrado en el cuerpo (bcc)	0.2866	-	-	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

A-I.1.3. Green-Rust

Los denominados *green-rust* son un grupo de hidroxisales de Fe(II) y Fe(III), que se forman frecuentemente durante el proceso de oxidación del Fe(OH)₂. La estructura de los *green-rust* es similar al del Fe(OH)₂ y consiste en capas de octaedros Fe^{II}(OH)₆, en los que algunos de los cationes Fe(II) se oxidan a Fe(III) de modo que la relación Fe(II)/Fe(III) esté comprendida entre 0.8 y 3.6. El exceso de carga positiva creada por los cationes Fe(III) es compensada por la incorporación de aniones, tales como el Cl⁻, SO₄⁼ ó CO₃⁼, que se sitúan entre las capas de los octaedros. Así, por ejemplo, el *green-rust* de SO₄⁼ presenta

una celdilla-unidad hexagonal (grupo espacial R3/m), cuyos parámetros son $a = 0.317$ nm y $c = 1.09$ nm.

A-I.1.4. Goetita (α -FeOOH)

La goetita (α -FeOOH) es isoestructural con la diáspora (α -AlOOH). Tiene una celdilla unidad ortorrómbica que presenta 4 fórmulas unidad, cuyos parámetros de red son $a = 0.4608$ nm, $b = 0.9956$ nm y $c = 0.3021$ nm (Tabla A-I.2). Su estructura consiste en un apilamiento hexagonal compacto de aniones $O^=$ y OH^- a lo largo de la dirección [100] (Tabla A-I.2), en donde los cationes Fe(III) ocupan la mitad de los huecos octaédricos dentro de la misma capa en la que se ordenan ocupando filas dobles separadas entre sí por filas dobles vacías (Fig. A-I.2). Además, la estructura cristalina de la goetita, también se puede describir como un apilamiento de octaedros $FeO_3(OH)_3$, que comparten aristas entre sí, formando cadenas dobles de octaedros que se extienden paralelamente a la dirección cristalográfica [001] (Fig. A-I.2). A su vez, estas cadenas dobles se unen a las cadenas dobles adyacentes compartiendo vértices, quedando ambas cadenas dobles desplazadas entre sí en una distancia de $c/2$ (Fig. A-I.2).

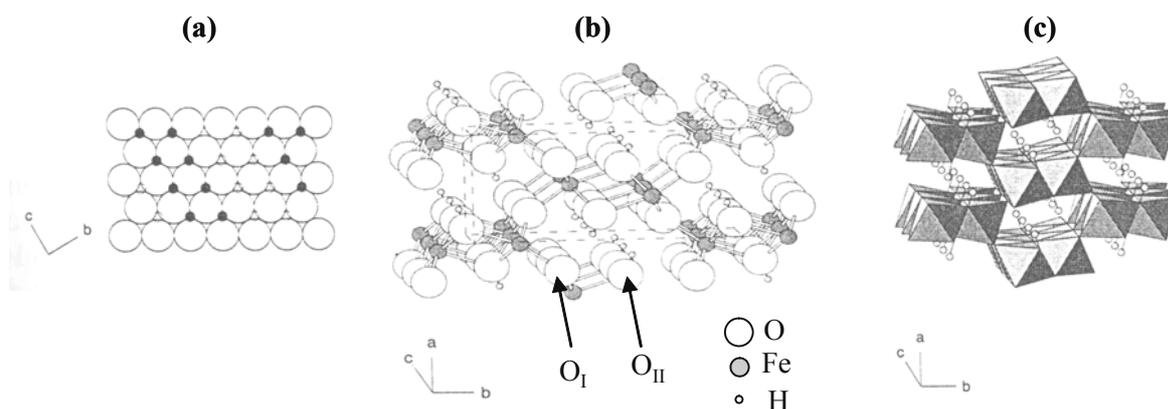


Fig. A-I.2.- Estructura cristalina de la goetita. (a) Proyección sobre la dirección cristalográfica [100]. (b) Representación según el modelo de esferas. (c) Representación según el modelo de apilamiento de poliedros.

Tal como se aprecia en la Fig. A-I.2 se pueden distinguir dos tipos de átomos de oxígeno. El primero de ellos (designado como O_I) es compartido por octaedros de dos

cadena dobles diferentes, mientras que el otro (designado como O_{II}) está compartido por octaedros de la misma cadena y, además, se encuentra también unido a un átomo de H. Puesto que la distancia $O_{II}-O_{II}$ es menor que cualquier otra distancia O-O de la estructura, las cadenas dobles de octaedros se encuentran ligeramente torcidas las unas con respecto a las otras.

Los enlaces de hidrógeno, los cuales atraviesan diagonalmente los lugares que presentan vacantes de cationes, ayudan a enlazar las cadenas de octaedros. Así, el enlace de hidrógeno une un O_{II} de un octaedro a un O_I de otro octaedro situado en una cadena en diagonal a aquella. Además, hay que resaltar que el átomo de H no se encuentra alineado con el vector O_I-O_{II} , sino que se encuentra desviado un ángulo de 11.6° con respecto a él, situándose además más cercano al átomo O_{II} (distancia $O_{II}-H...O_I = 0.276$ nm y $O_{II}-H = 0.099$ nm), por lo que se puede considerar a los átomos H y O_{II} como un grupo OH.

Por último, destacar que aunque los cristales de goetita muestran una multitud de formas y tamaños, esencialmente presentan una morfología básica de tipo acicular. La longitud de estos cristales aciculares de goetita varía desde unas pocas decenas de nanómetros hasta varias micras. Los cristales sintéticos de goetita acicular están alargados en la dirección [001] (eje c) y a menudo presentan caras terminales (021). Esta morfología parece haber sido adoptada como consecuencia de la extensión de las cadenas dobles de octaedros que comparten vértices de forma paralela a la dirección [001].

A-I.1.5. Lepidocrocita (γ -FeOOH)

La lepidocrocita (γ -FeOOH), es isoestructural con la bohemita (γ -AlOOH), y presenta una celdilla unidad ortorrómbica que contiene cuatro fórmulas unidad, cuyos parámetros de red son $a = 0.388$ nm, $b = 1.254$ nm y $c = 0.307$ nm (Tabla A-I.2). La estructura cristalina de la lepidocrocita consiste en un empaquetamiento cúbico compacto de aniones O^- y OH^- dispuesto en la dirección [051], ocupando los cationes Fe(III) la mitad de los huecos octaédricos.

Al igual que la goetita, la estructura de la lepidocrocita también se puede representar mediante octaedros $Fe(O,OH)_6$ que comparten aristas entre sí, llegando a

formar cadenas dobles de octaedros que se extienden paralelas al eje cristalográfico c . Estas cadenas dobles, a diferencia de la goetita, comparten aristas con las cadenas dobles adyacentes, las cuales quedan también desplazada en $c/2$ con respecto a su cadena vecina, formándose de esta manera capas dobles de octaedros onduladas (Fig. A-I.3), separadas entre sí por una doble fila de huecos octaédricos vacíos.

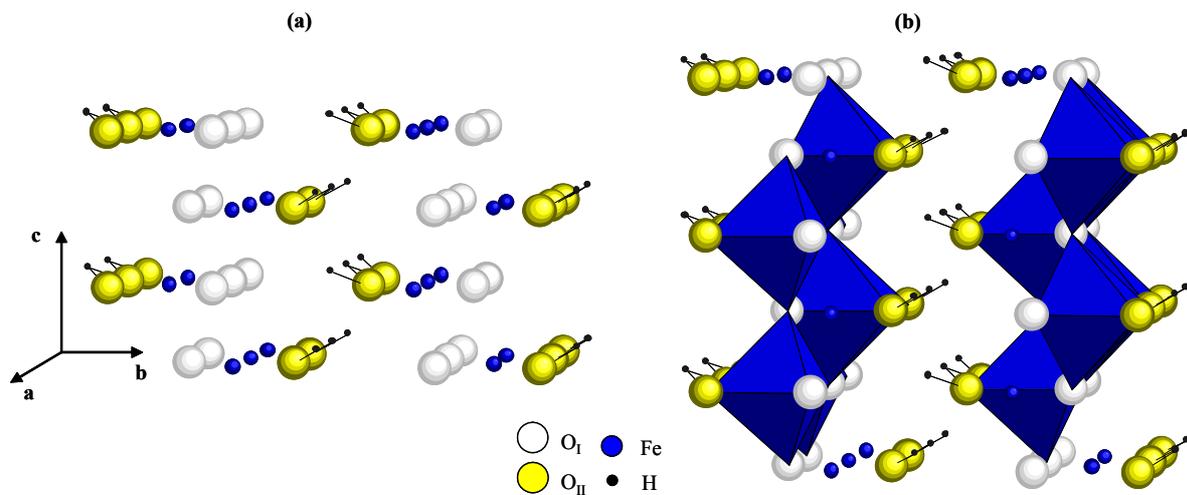


Fig. A-I.3.- Representación de la estructura cristalina de la lepidocrocita. (a) Modelo de esferas. (b) Modelo de apilamiento de poliedros.

A-I.1.6. Hematites (α - Fe_2O_3)

La hematites (α - Fe_2O_3) es isoestructural con el corindón (α - Al_2O_3), y presenta una celdilla unidad hexagonal con 6 fórmulas unidad, cuyos parámetros son $a = 0.5034$ nm y $c = 1.3752$ nm (Tabla A-I.2). La estructura de la hematites puede ser descrita como un empaquetamiento hexagonal compacto de aniones O^- situado en la dirección $[001]$, es decir, las capas de aniones son paralelos al plano (001) (Fig. A-I.4), en donde los cationes Fe(III) ocupan de manera ordenada $2/3$ de los huecos octaédricos, de modo que se ocupan dos huecos consecutivos en el plano (001) , dejando uno vacante.

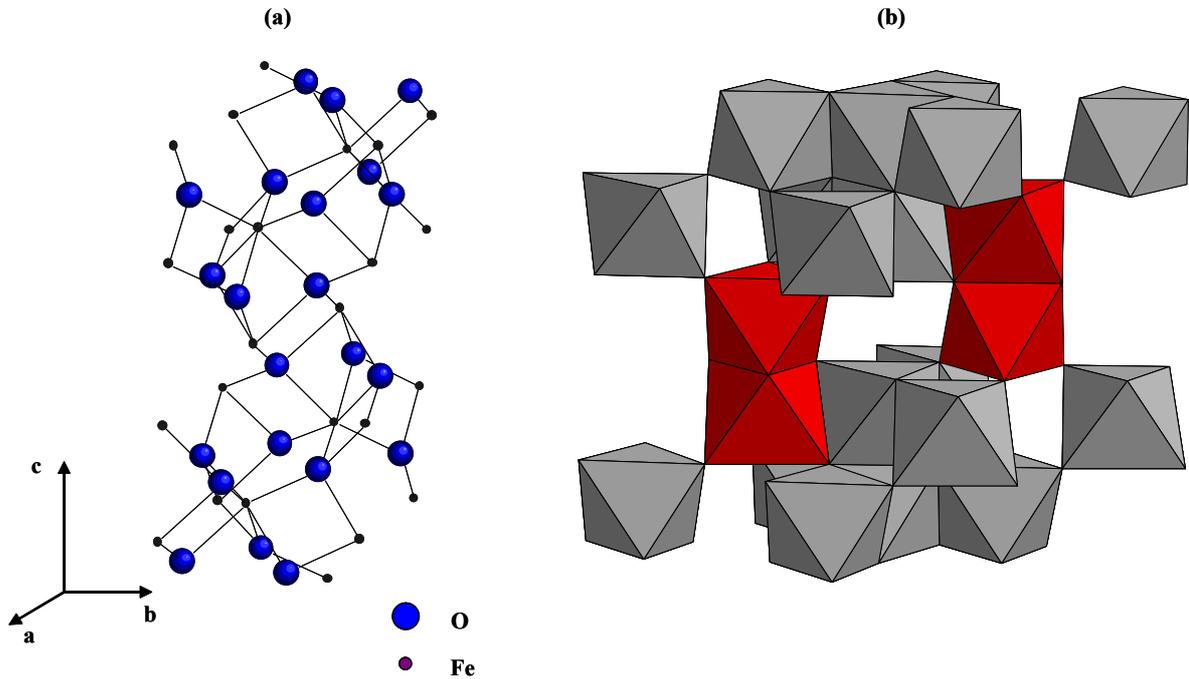


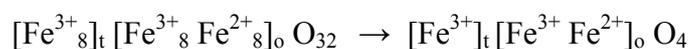
Fig. A-I.4.- Estructura cristalina de la hematita. (a) Representación según el modelo de esferas. (b) Representación según el modelo de apilamiento de poliedros. En rojo se muestran los octaedros que comparten caras.

La estructura de la hematita se puede representar también por octaedros $\text{Fe}(\text{O})_6$ que comparten aristas con 3 octaedros vecinos del mismo plano y una cara con un octaedro de un plano adyacente (Fig. A-I.4). La unión por caras, la cual ocurre a lo largo del eje c , es responsable de la distorsión de la red respecto al empaquetamiento ideal. Los cationes $\text{Fe}(\text{III})$ de los octaedros que comparten dichas caras se repelen, acercándose éstos a las caras no compartidas. Debido a ello, las distancias O-O en la cara compartida de un octaedro son más pequeñas (0.2669 nm) que en una arista no compartida (0.3035 nm), por lo que dichos octaedros se encuentran distorsionados trigonalmente.

Por último, mencionar que tanto en los cristales de hematita naturales como en los sintéticos, es habitual la presencia de grupos OH^- ocupando las posiciones de los aniones O^- , lo que origina una deficiencia catiónica para mantener el balance de cargas. Estas hematitas hidroxiladas, se han denominado hidrohematitas ó protohematitas, cuya fórmula es $\text{Fe}_{2-x/3}(\text{OH})_x\text{O}_{3-x}$.¹

A-I.1.7. Magnetita (Fe₃O₄)

La magnetita (Fe₃O₄) presenta una estructura de espinela inversa, con una celdilla unidad cúbica centrada en las caras con 8 fórmulas unidad, cuyo parámetro de red es $a = 0.8396$ nm. La estructura de la magnetita se puede representar como un empaquetamiento cúbico compacto de aniones O⁻ (32 por celda) en la dirección [111], en donde 1/2 de los huecos octaédricos (16 de 32) son ocupados por cationes Fe(III) (8 huecos) y Fe(II) (8 huecos), mientras que 1/8 de los huecos tetraédricos (8 de 64) son ocupados por cationes Fe(III) (Fig. A-I.5). Por tanto la fórmula de la celdilla y la fórmula-unidad de la magnetita puede venir descrita como:

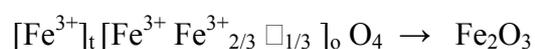


en donde “t” representa los huecos tetraédricos y “o” los huecos octaédricos. Además, la estructura de la magnetita puede representarse también mediante capas de octaedros y de octaedros/tetraedros situados a lo largo de la dirección [111] (Fig. A-I.5).

A-I.1.8. Maghemita (γ -Fe₂O₃)

La maghemita (γ -Fe₂O₃) presenta una estructura cristalina similar a la de la magnetita (Fig. A-I.5), difiriendo solamente en que todos o la gran mayoría de los cationes Fe están en su estado trivalente. Como consecuencia, la celdilla unidad se contrae ligeramente, disminuyendo el parámetro de red a desde 0.8396 nm para la magnetita, hasta 0.834 nm para la maghemita, aunque dicho parámetro puede variar dentro de este rango, como resultado de la presencia de una disolución sólida entre magnetita y maghemita.

En la estructura de la maghemita, el exceso de carga positiva debida a la oxidación de los cationes Fe(II) a Fe(III), es compensada con vacantes de cationes. Así, la celda unidad de la maghemita contiene 32 O⁻, 21_{1/3} Fe(III) y 2_{1/3} vacantes, de modo que los cationes Fe(III) presentes se distribuyen al azar sobre los 8 huecos tetraédricos y 16 huecos octaédricos, mientras que las vacantes ocurren solamente en los huecos octaédricos. De esta forma, la fórmula unidad para la maghemita viene dada como sigue:



en donde □ representa las vacantes presentes en los huecos octaédricos.

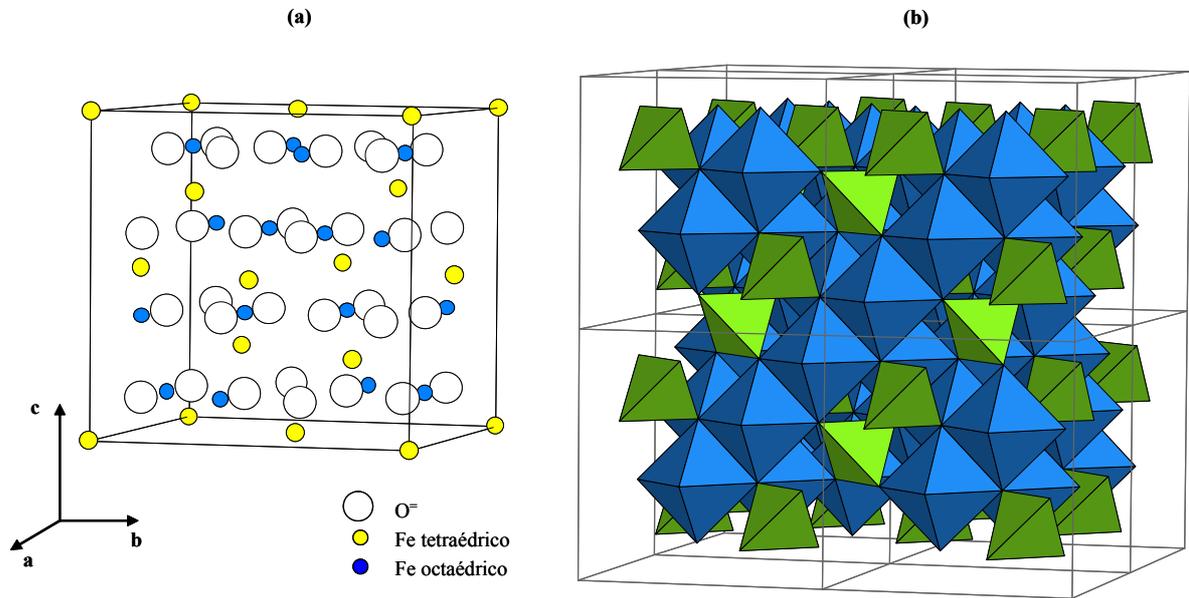


Fig. A-I.5.- Representación de la estructura cristalina de la magnetita. (a) Celdilla unidad y (b) Modelo de apilamiento de poliedros, con capas alternativas de octaedros y tetraedros-octaedros.

A-I.2. ESTRUCTURA DEL α -Fe

El hierro presenta cuatro formas alotrópicas: α -Fe, β -Fe, γ -Fe, δ -Fe, siendo la fase α -Fe la única estable a temperaturas por debajo de los 800°C .²

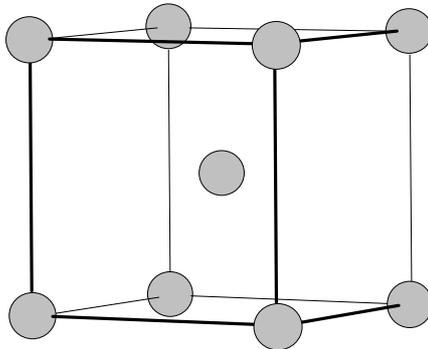


Fig. A-I.6.- Representación de la celdilla cúbica centrada en el cuerpo del α -Fe.

La fase α -Fe presenta una red cúbica centrada en el cuerpo (bcc), con un parámetro $a = 0.2866$ nm (Tabla A-I.2).³ Dicha celdilla presenta un átomo de Fe en el centro, el cual está rodeado de otros 8 átomos de Fe adyacentes situados en los vértices de la celda, presentado por tanto un número total de 2 esferas por celdilla (Fig. A-I.6).

A-I.3. TRANSFORMACIÓN DE GOETITA A α -Fe

Los óxidos y oxihidróxidos de hierro, han sido objeto de numerosos estudios enfocados a determinar la naturaleza de sus transformaciones.⁴ Algunas de estas transformaciones son ejemplos de un fenómeno llamado topotaxia, que consiste en la transformación de una fase cristalina a otra por reordenamiento de átomos, sin alterar la morfología de las partículas.

La transformación desde goetita hasta α -Fe es una transformación topotáctica⁵ que tiene lugar en varias etapas. En primer lugar, la goetita se transforma en hematites por deshidroxilación, la cual es posteriormente reducida a magnetita en una primera etapa y finalmente a α -Fe. El eje cristalográfico c de la celdilla ortorrómbica de la goetita es colinear con el eje morfológico más largo de las partículas,⁶ de acuerdo con el hábito de crecimiento cristalino de la goetita.⁷ Durante el proceso de deshidroxilación, el eje cristalográfico c de la goetita se convierte en el eje a de la celdilla pseudo-hexagonal de la hematites (Fig. A-I.7).⁶ Posteriormente, durante la reducción de hematites a magnetita, la dirección [100] de la hematites se transforma en la dirección [110] de la magnetita,⁸ convirtiéndose ésta, finalmente, en el eje [001] del α -Fe,⁸ el cual es colinear con la dimensión más larga de la partícula (Fig. A-I.7), tal como se ha observado previamente por otros autores.⁹ Por último, durante el proceso de pasivación que tiene lugar para estabilizar químicamente las partículas de α -Fe, las capas más externas dichas partículas se oxidan transformándose en un óxido de hierro con estructura de espinela (Fig. A-I.7), el cual mantiene una relación cristalográfica con la estructura del α -Fe,¹⁰ tal como se espera para una transformación topotáctica.¹⁰

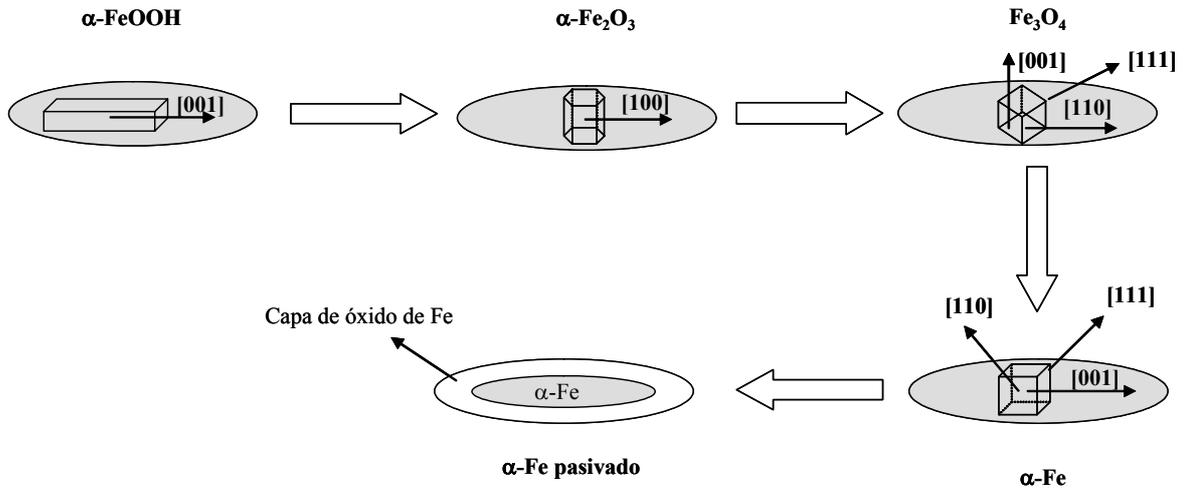


Fig. A-I.7.- Transformaciones de fases durante los procesos de deshidroxilación-reducción de goetita a α -Fe y pasivación de éste último.

Por último destacar que durante la transformación de goetita a α -Fe se debe esperar una contracción del volumen de las partículas en aproximadamente un factor de 3, puesto que hay alrededor de 29 átomos de Fe en 1 nm^3 de goetita, y aproximadamente 83 átomos de Fe en 1 nm^3 de α -Fe, tal como ha sido observado en trabajos previos.^{11,12}

A-I.4.REFERENCIAS

1. R.M. Cornell and U. Schwertmann, *Crystal Structure*, Chap. 2 in: “The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses”, (VCH) Weinheim, Germany (1996).
2. J.W. Mellor, *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*” Ed. Longmans (1960).
3. P.R. Klockman, “Tratado de mineralogía”, Gustavo Gili, París (1961).
4. D. Rumble, “Reviews in mineralogy: Oxide minerals”. Mineralogical Society of América, New York (1976).
5. G. Brown, “Associated minerals in crystals structures of clay minerals and their X-ray identification”, Ed. G.W. Bridley and G. Brown, Mineralogical Society, London (1980).
6. M.P. Morales, N.O. Nuñez, R. Pozas, M. Ocaña and C.J. Serna, *Appl. Spectroscopy*, **56** (2002) 200.
7. R.M. Cornell, S. Mann and J. Skarnulis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **79** (1983) 2679.
8. R. Mendoza-Reséndez, O. Bomati-Miguel, M.P. Morales, P. Bonville and C.J. Serna, *Nanotechnology*, **15** (2004) S254.
9. K. Tagawa, K. Sudoh, S. Takahashi, M. Matsunaga and K. Ohshima, *IEEE Trans. Magn.*, **21** (1985) 1492.
10. M.A. Rösler, H. Hofmeister and H. Jakusch, *J. Magn. Magn. Mater.*, **162** (1996) 377.
11. N.O. Nuñez, P. Tartaj, M.P. Morales, R. Pozas, M. Ocaña and C.J. Serna, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 3558.
12. N.O. Nuñez, R. Pozas, M.P. Morales, P. Tartaj, P. Bonville, A.R. González-Elipe, A. Caballero, M. Ocaña and C.J. Serna, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 951.

Apéndice II

Propiedades magnéticas de
materiales ferromagnéticos

A-II.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES

Únicamente nueve elementos químicos presentan un comportamiento ferromagnético: Fe, Co, Ni, Gd, Dy, Tb, Ho, Er y Tm.¹ Los átomos de estos elementos están constituidos por capas electrónicas *d* ó *f* incompletas que originan momentos magnéticos no compensados que tienden a colocarse paralelamente entre sí debido a que poseen unas fuerzas de interacción muy intensas.^{1, 2} Como consecuencia de ello, los materiales ferromagnéticos presentan una serie de propiedades muy relevantes que se resumen a continuación:^{1, 2}

1. La dependencia de la magnetización (*M*) con la intensidad del campo magnético aplicado (*H*), es una función no lineal y el ciclo completo de inversión del magnetismo describe un bucle de histéresis.

2. La susceptibilidad magnética (χ), definida como la variación de la magnetización con el campo externo aplicado, es positiva y de varios órdenes de magnitud superior que en el caso de los materiales paramagnéticos. Este valor elevado de χ es debido al alineamiento paralelo de espines anteriormente mencionado.

3. En ausencia de campo externo, el material ferromagnético presenta una magnetización espontánea, denominada magnetización remanente (*M_r*). (Fig. A-II.1).

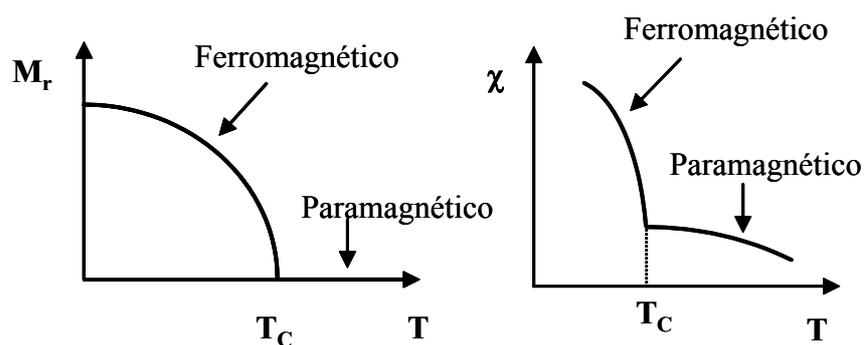


Fig. A-II.1.- Dependencia de la magnetización remanente (*M_r*) (izquierda) y de la susceptibilidad magnética (χ) (derecha) con la temperatura (*T*) para materiales ferromagnéticos, en donde *T_c* representa la temperatura de Curie.

4. El incremento de la temperatura provoca un aumento del desorden en el ordenamiento paralelo de los momentos magnéticos, originando una disminución muy acusada en los valores de χ y M_r hasta alcanzar la denominada temperatura de Curie (T_C), por encima de la cual el material tiene un comportamiento paramagnético (Fig. A-II.1). Así, a temperatura ambiente solamente el Fe, Co y Ni presentan un comportamiento ferromagnético.

5. Los cristales ferromagnéticos están constituidos por los denominados dominios magnéticos, que son regiones dentro de las cuales todos los momentos magnéticos se encuentran alineados paralelamente en una determinada dirección. Sin embargo, los momentos magnéticos de cada uno de los dominios se encuentran alineados de manera distinta entre sí, por lo que la imanación global del cristal vendrá determinada por la suma vectorial de las imanaciones de los dominios por separado (comportamiento *multidominio*) (Fig. A-II.2 a-c). Hay que hacer notar que también se puede dar el caso en el que el cristal esté formado por un único dominio, es decir, un estado de magnetización uniforme en todo su volumen (comportamiento *monodominio*) (Fig. A-II.2 d), siendo favorecido dicho comportamiento para cristales de pequeño volumen, aspecto que se abordará más adelante.

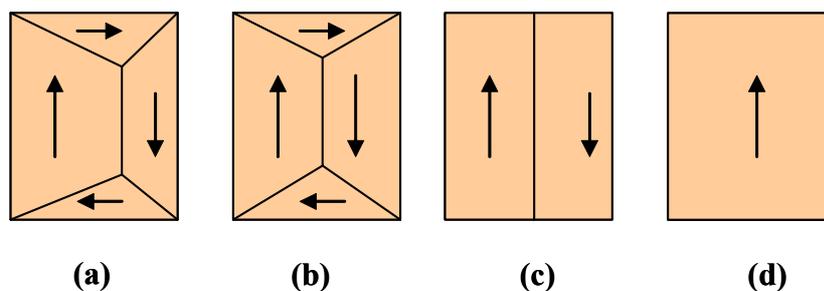


Fig. A-II.2.- (a) Cristal ferromagnético con imanación neta, (b y c) con imanación resultante nula y (d) con magnetización uniforme o monodominio.

A-II.2. IMANACIÓN-DESIMANACIÓN DEL MATERIAL FERROMAGNÉTICO. CURVA DE HISTÉRESIS

La imanación de un cristal ferromagnético formado por varios dominios, con momento magnético resultante nulo en ausencia de un campo externo, se produce a expensas de la variación de la forma y orientación de los dominios (Fig. A-II.3 a y línea

discontinua en el bucle de histéresis representado en Fig. A-II.4).^{1, 2} Cuando se aplican campos débiles, aumenta el volumen de los dominios situados ventajosamente con respecto al campo exterior a expensas de aquellos orientados desventajosamente, lo cual tiene lugar mediante el desplazamiento de los límites de los dominios (Fig. A-II.3 b). Hay que hacer notar que el proceso de imanación es reversible cuando se aplican intensidades de campo pequeñas, puesto que los dominios recuperan su forma y dimensiones iniciales al eliminar el campo externo. Sin embargo, cuando se eleva la intensidad del campo magnético, el crecimiento de los dominios es irreversible. Así, en presencia de campos de intensidad elevada, la imanación se efectúa a expensas del giro de las imanaciones de los dominios hacia la dirección del campo (Fig. A-II.3 c), tendiendo la magnetización a la denominada saturación técnica. Una vez alcanzada dicha saturación, se observa un crecimiento muy lento de la imanación, debido a que no todos los momentos magnéticos dentro de los dominios tienen orientaciones rigurosamente paralelas cuando se emplean temperaturas > 0 K. Finalmente, para intensidades de campo muy elevadas, se logra la orientación paralela de los dominios magnéticos, alcanzándose la condición de magnetización de saturación (M_s) (A-II.3 d).

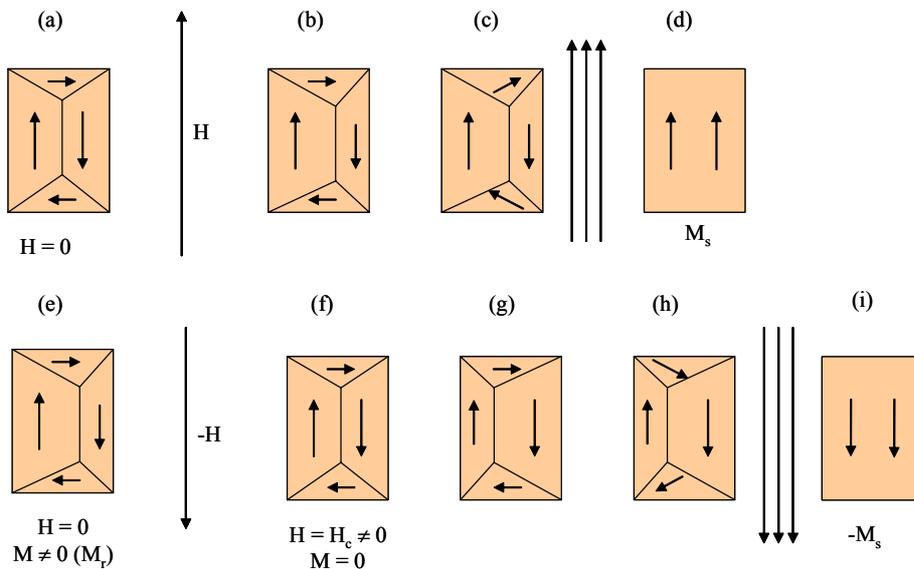


Fig. A-II.3.- Procesos de imanación y desimanación que tienen lugar en un cristal ferromagnético constituido por varias regiones de imanación uniforme (dominios).

Una vez alcanzado M_s , el proceso de desimanciación, que tiene lugar por disminución paulatina del campo externo hasta cero, no seguirá ahora la curva observada para la magnetización de la muestra, puesto que los límites de los dominios se desplazaron de modo irreversible. Así, para $H = 0$, se conservará cierta magnetización denominada como *remanencia o magnetización remanente* (M_r) (Fig. A-II.3 e). Para conseguir que la imanación sea nula, hay que aplicar un campo en sentido opuesto denominado *campo coercitivo o coercitividad* (H_c) (Fig. A-II.3 f). Cuando se aplican valores elevados del campo ($-H$), la muestra se imana hasta la saturación en sentido contrario (Fig. A-II.3 g-i). Finalmente, el ciclo de reimanación completo cuando el campo varía desde $-H$ hasta H , describe el bucle de histéresis representado en la Fig. A-II.4.

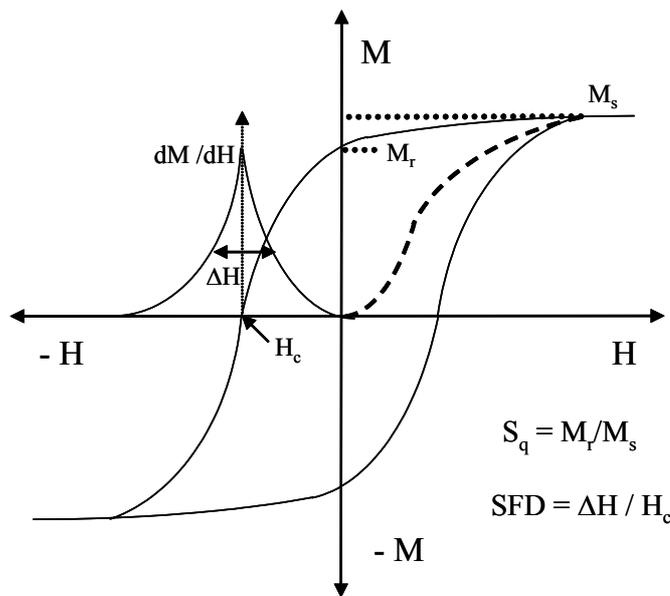


Fig. A-II.4.- Curva de histéresis de un material ferromagnético, representada por la variación de la magnetización M que sufre el material como consecuencia de la aplicación de un campo magnético externo en función de la intensidad aplicada (H), definiéndose a partir de la misma $M_s =$ magnetización de saturación, $M_r =$ magnetización remanente, $H_c =$ coercitividad, $S_q =$ cuadratura de la curva de histéresis, $SFD =$ "switching field distribution".

Puesto que un material magnético no tiene un valor de campo perfectamente definido en el que tiene lugar la inversión de su magnetización, lo que daría lugar a una

curva de histéresis cuadrada que nunca se ha observado en la práctica, su valor correspondiente de H_c debe de complementarse por una medida del intervalo de intensidades de campo entre las que invierte la magnetización de dicho material, denominada como *switching field distribution* (SFD).^{3, 4} El valor SFD puede obtenerse dividiendo la anchura a media altura (ΔH) del máximo de la primera derivada de la curva de histéresis del material, entre el valor de H_c ($SFD = \Delta H/H_c$) (Fig. A-II.4).

En la Fig. A-II.5, en la que se representa parte del ciclo de histéresis, se muestra que la energía recibida por el material ferromagnético durante el proceso de imanación no se cede totalmente durante el proceso de desimanación. Así, la energía total acumulada en el material durante el proceso de magnetización, es proporcional al área de la parte rayada en Fig. A-II.5 a. Cuando el campo disminuye hasta cero, la curva $M(H)$ sigue el comportamiento mostrado en la Fig. A-II.5 b, siendo la energía que se desprende durante este proceso proporcional al área de la parte rayada. La diferencia entre ambas áreas, es decir, el área rayada en la Fig. A-II.5 c, es proporcional a la energía que permanece en el material ferromagnético.^{1, 2}

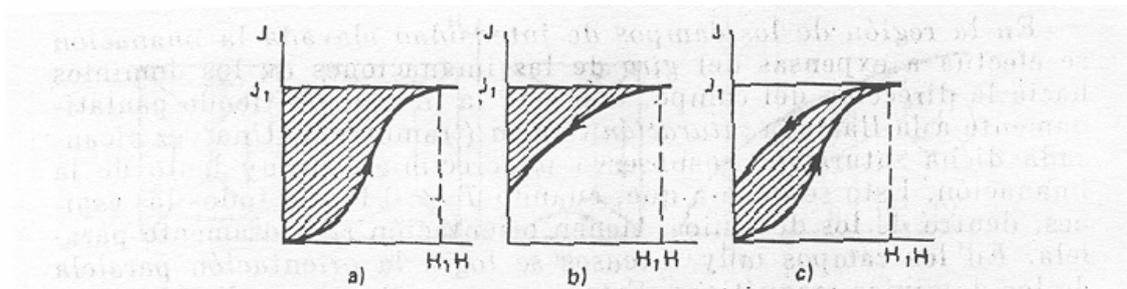


Fig. A-II.5.- Representación esquemática de la pérdida de energía que tiene lugar durante los procesos de imanación y desimanación del material ferromagnético. (a) Energía que adquiere el material al imanarse, (b) energía que se desprende al desimanarse y (c) energía acumulada en el material ($J =$ imanación).

Hay que destacar que los materiales ferromagnéticos se pueden dividir en dos grandes grupos en función de la forma de su correspondiente curva de histéresis:¹

a) Materiales magnéticamente blandos: aquellos que tienen valores pequeños de H_c (< 800 A/m), alta susceptibilidad magnética, y pérdidas de energía muy pequeñas durante su histéresis magnética.

b) Materiales magnéticamente duros: aquellos que tienen valores muy elevados de H_c (> 4 kA/m) y M_r , así como pérdidas de energía elevadas durante su histéresis magnética.

A-II.3. ENERGÍA DE CANJE Y ANISOTROPIÁS MAGNÉTICAS.

La curva de histéresis surge como consecuencia de procesos de imanación irreversibles originados por la existencia de barreras de energías locales que, en el caso de un medio de grabación particulado, tienen lugar como consecuencia de la anisotropía intrínseca y de la estructura de dominios de las partículas. Así, ambos determinarán el mecanismo a través del cual tiene lugar la saturación y posterior inversión de la imanación y, consecuentemente, los valores de los parámetros característicos de la curva de histéresis mencionados anteriormente.⁵ El origen de la anisotropía en estos materiales es consecuencia de la dependencia de la energía total magnética del sistema con las direcciones del acoplamiento de los momentos de espín, siendo definidas aquellas direcciones que hacen mínima la energía magnética como direcciones de fácil imanación. A su vez, la estructura de los dominios viene determinada por la competencia entre las diferentes contribuciones a la energía total del material. Esta energía viene dada principalmente por la siguiente expresión:

$$E = E_c + E_{mc} + E_s + E_H \quad [A-II.1]$$

siendo E_c la energía de intercambio o de canje, E_{mc} la energía de anisotropía magnetocristalina, E_s la energía magnetoestática o de anisotropía de forma y E_H energía magnética debida a la interacción entre los momentos de las partículas y el campo externo aplicado.

A-II.3.1 Energía de Intercambio o de Canje

La energía de intercambio o de canje se debe a la interacción electrostática entre los electrones de átomos vecinos que presentan capas electrónicas incompletas. Como consecuencia de su indistinguibilidad, los electrones de dos átomos adyacentes pueden intercambiar sus posiciones a una frecuencia muy elevada, dando lugar a un término adicional de energía electrostática, denominada energía de canje, en la expresión que

define la energía total de los dos átomos.² Así, si dos átomos i y j tienen un momento angular de espín $S_i\hbar/2\pi$ y $S_j\hbar/2\pi$ respectivamente, la energía de canje (E_c) entre ambos viene dada por:

$$E_c = -2 J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -2 J_{ij} S_i S_j \cos \phi \quad [\text{A-II.2}]$$

en donde J_{ij} es la *integral de canje*, S_i y S_j son los espines de los electrones y ϕ es el ángulo entre ambos espines.

Si el valor de J_{ij} es positivo, E_c es mínima cuando los espines son paralelos ($\cos \phi = 1$) (comportamiento ferromagnético). Sin embargo, cuando J_{ij} es negativa, la energía más baja tiene lugar para un alineamiento antiparalelo de espines (comportamiento antiferromagnético). Por tanto, en el caso de partículas ferromagnéticas, la interacción de canje trata de orientar paralelamente los espines de átomos vecinos.

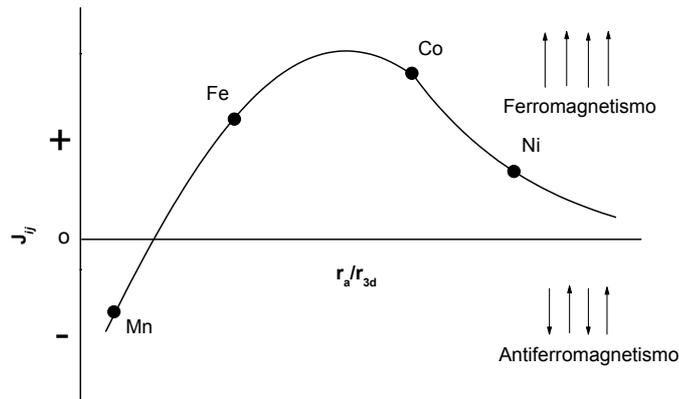


Fig. A-II.6.- Representación del valor de la integral de canje (J_{ij}) frente a la relación entre el radio de un átomo y el radio de su capa electrónica 3d (r_a/r_{3d}) (Curva de Bethe-Slater).

El signo de J_{ij} ha sido relacionado semicuantitativamente con la relación r_a/r_{3d} de diferentes elementos, a través de la curva de Bethe-Slater (Fig. A-II.6),² en donde r_a es el radio de un átomo y r_{3d} el radio de su capa electrónica 3d (el alineamiento de los espines de electrones 3d son los que causan el ferromagnetismo en Fe, Co y Ni). Así, para valores elevados de esta relación, los electrones 3d están muy alejados entre sí, dando lugar a un valor J_{ij} pequeño y positivo. Cuando la relación r_a/r_{3d} disminuye (electrones 3d más

próximos), la interacción de canje positiva alcanza un valor máximo, favoreciendo el alineamiento paralelo de los espines. Sin embargo, cuando esta relación disminuye adicionalmente, los electrones 3d se aproximan tanto que sus espines se orientan de modo antiparalelo (J_{ij} negativa), originando un comportamiento antiferromagnético.

A-II.3.2. Anisotropía Magnetocristalina

Puesto que el momento magnético orbital de los átomos que constituyen un cristal ferromagnético, se encuentra fuertemente acoplado a la red cristalina, el momento magnético de espín, el cual se encuentra a su vez acoplado con el momento orbital, debe también hacerlo a la red cristalina.⁶ Debido a esta propiedad, los momentos magnéticos no tienen libertad de orientación, sino que están ligados a unas direcciones cristalográficas específicas denominadas direcciones de fácil imanación, siendo éste el origen de la anisotropía magnetocristalina. Así, la energía necesaria para rotar la imanación desde la dirección de fácil imanación se denomina energía magnetocristalina (E_{mc}).

El caso más sencillo es la anisotropía magnetocristalina uniaxial que presentan los cristales hexagonales, como ocurre en el caso del Co (Fig. A-II.7). En este caso, la energía magnetocristalina viene dada por el ángulo θ formado entre la dirección de imanación y el eje cristalográfico c del Co, de modo que la energía magnetocristalina por unidad de volumen se puede expresar como:⁶

$$E_{mc} = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad [A-II.3]$$

en donde K_0 , K_1 y K_2 son las constantes de anisotropía magnetocristalina por unidad de volumen ($\text{erg}\cdot\text{cm}^{-3}$) (dependen del material y de la temperatura), y θ es el ángulo formado por el vector imanación y la dirección cristalográfica c .

Cuando K_1 es positivo y $K_2 > -K_1$ (como ocurre para el caso del Co) (Tabla A-II.1), E_{mc} es mínimo para $\theta = 0$ ó 180° , es decir, cuando la imanación coincide con la dirección c (considerando sus dos sentidos), por lo que esta dirección será la de fácil imanación magnetocristalina (Fig. A-II.7).⁶

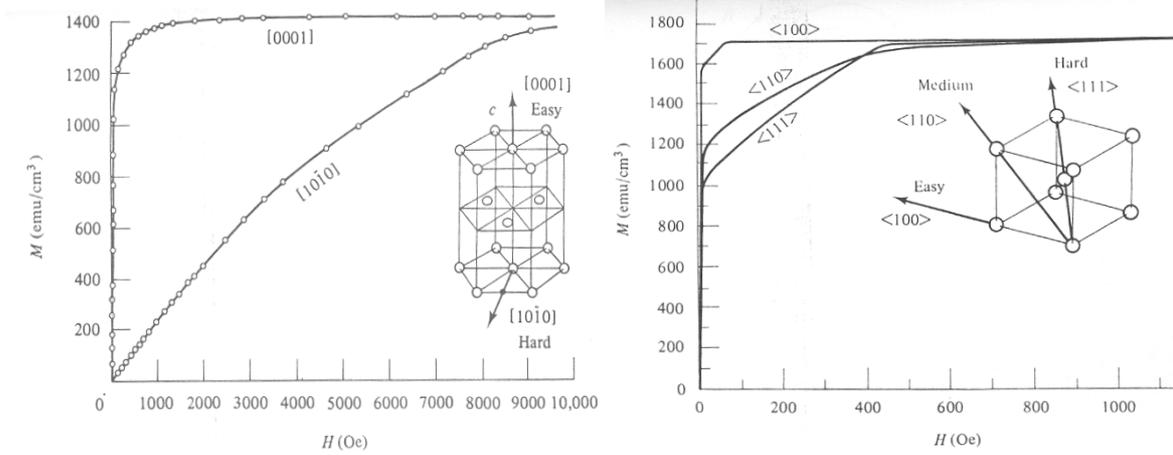


Fig. A-II.7.- Curvas de imanación en distintas direcciones para un monocristal de Co y Fe.⁶

En el caso del Fe y del Ni, la simetría de la red es cúbica, expresándose la energía magnetocristalina por unidad de volumen según la ecuación:

$$E_{mc} = K_0 + K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) \quad [A-II.4]$$

donde α_i son los cosenos de los ángulos entre el vector imanación (M) y los tres ejes cristalográficos que definen la red cúbica. El primer término (K_0), es independiente del ángulo mencionado y no se tiene en cuenta cuando se consideran los cambios en la energía E_{mc} cuando el vector imanación rota entre diferentes direcciones. Asimismo, en aquellos casos en los que $K_1 \gg K_2$, el término correspondiente a K_2 puede despreciarse.⁶

Tabla A-II.1.- Constantes de anisotropía magnetocristalina a temperatura ambiente para Fe, Co y Ni. Asimismo se incluyen las constantes correspondientes a aleaciones Fe-Co que contiene un 10% (Fe-Co_{10%}) y 15% de Co (Fe-Co_{15%}).

	K_1 (x 10 ⁵) (erg·cm ⁻³)	K_2 (x 10 ⁵) (erg·cm ⁻³)
Fe	4.8	1.5
Fe-Co_{10%}	4.5	1.8
Fe-Co_{15%}	4.2	1.8
Co	45	15
Ni	- 0.5	- 0.2

En la Tabla A-II.1 se presentan a modo de ejemplo los valores de las constantes de anisotropía magnetocristalina a temperatura ambiente para Fe, Co y Ni,⁶ así como para las aleaciones Fe-Co que contienen un 10 y 15% de Co.⁷ Hay que hacer notar que las constantes de anisotropía disminuyen con la temperatura y alcanzan un valor cero en la temperatura de Curie (770°C y 1130°C para Fe y Co respectivamente), tal como se muestra en la Fig. A-II.8 para el caso del α -Fe.

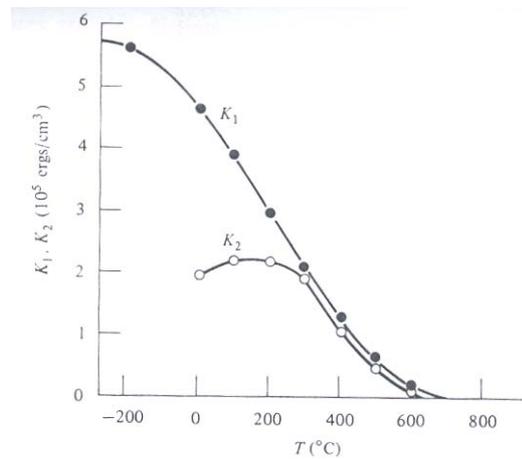


Fig. A-II.8.- Variación de las constantes de anisotropía magnetocristalina del α -Fe con la temperatura.

Para el caso del α -Fe, en donde K_1 es positivo y K_2 es pequeño (Tabla A-II.1), la energía es mínima cuando los momentos magnéticos se alinean en las direcciones de los ejes cristalográficos (direcciones [100]), tal como se muestra en la Fig. A-II.7. En el caso del Ni, puesto que K_1 es negativo, sus direcciones de fácil imanación son las diagonales de la celdilla cúbica (direcciones [111]).

A-II.3.3 Anisotropía de Forma

En una partícula ferromagnética, aparecen polos magnéticos opuestos en los extremos del vector imanación. Las líneas de campo que conectan ambos polos crean un campo desimanador en el interior de la partícula, que es el responsable de la energía magnetoestática causante de la anisotropía de forma (Fig. A-II.9).⁶

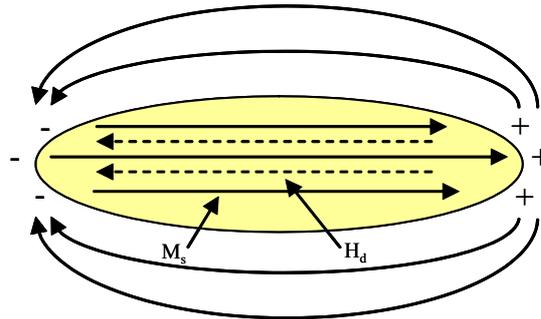


Fig. A-II.9.- Representación de la magnetización (M_s) y del campo desimanador (H_d) en la dirección paralela al eje largo de una partícula monodominio de morfología elipsoidal.

El campo desimanador (H_d), puede ser descrito por la expresión:

$$H_d = - N M_s \quad [A-II.5]$$

siendo M_s la magnetización de saturación de la partícula y N el factor desimanador, que depende de la forma concreta del material. El valor de este factor disminuye con la separación de los polos positivos y negativos, de manera que si la imanación en una partícula elipsoidal es perpendicular al eje largo de la misma, supone un H_d mayor con respecto a cuando es paralela a él.^{6, 8}

La energía magnetoestática o de anisotropía de forma por unidad de volumen para un elipsoide, con un semieje largo c y semiejes cortos iguales a , viene dada por la ecuación:^{6, 9}

$$E_s = \frac{1}{2} [N_c M_s^2 + (N_a - N_c) M_s^2 \sin^2 \theta] \quad [A-II.6]$$

donde E_s es la energía magnetoestática por unidad de volumen ($\text{erg}\cdot\text{cm}^{-3}$) N_c y N_a son los factores desimanadores en las direcciones paralela y perpendicular respectivamente al semieje largo del elipsoide, M_s es la magnetización de saturación de la partícula ($\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$), θ es el ángulo entre la magnetización y el semieje c .

En la ecuación A-II.6, existe un término que depende del ángulo, al igual que en el caso de la energía de anisotropía magnetocristalina. Así, se puede concluir que E_{me} es mínima cuando θ es 0° o 180° , es decir, cuando la imanación es paralela al eje largo de la

partícula. En general, para $c > a$ el eje largo es la dirección de fácil imanación. La constante de anisotropía de forma (K_s) viene dada por:

$$K_s = \frac{1}{2} (N_a - N_c) M_s^2 \quad [A-II.7]$$

La ecuación A-II.7 muestra que la fuerza de la anisotropía de forma depende tanto de la relación axial c/a de las partículas, la cual determina $(N_a - N_c)$, y del valor de M_s . La magnitud de la constante de anisotropía de forma en función de la relación axial de las partículas, se presenta en la Tabla A-II.2 a modo de ejemplo para el caso del Fe ($M_s = 1714 \text{ emu/cm}^3$), de la aleación Fe-Co que contiene un 15% de Co ($M_s = 1825 \text{ emu/cm}^3$) y del Co ($M_s = 1422 \text{ emu/cm}^3$). Hay que hacer notar que los datos de M_s para estos materiales, se han extraído de la curva representada en la Fig. A-II.10, en donde se muestra el efecto de la cantidad de Co presente en la aleación Fe-Co sobre el valor de M_s de dicha aleación (Curva de Slater-Pauling).²

Tabla A-II.2.- Constantes de anisotropía de forma (K_s) calculadas en función de la relación axial (c/a) para partículas monodominio constituidas por Fe, Co y por una aleación Fe-Co con un 15% de Co.

c/a	$N_a - N_c$	$K_s^{\alpha\text{-Fe}}$ ($\times 10^5$) (erg cm^{-3})	$K_s^{\text{Fe-Co15\%}}$ ($\times 10^5$) (erg cm^{-3})	K_s^{Co} ($\times 10^5$) (erg cm^{-3})
1.0	0	0	0	0
1.1	0,472	7	7.7	4.7
1.5	1,892	28	31	19
5.0	5,231	77	86	53
10.0	5,901	87	97	60
20.0	6,156	90	101	62
∞	$6,283 = 2\pi$	92	103	63

A la vista de los datos de la Tabla A-II.2, se puede decir que en partículas de α -Fe y Fe-Co_{15%} cuya relación axial es > 2 , la anisotropía magnética de forma predomina sobre la anisotropía magnetocristalina, puesto que la constante de anisotropía de forma para estas partículas es más de 1 orden de magnitud mayor que la constante de anisotropía magnetocristalina. Además, para una relación axial dada, el valor de K_s es mayor para las

aleaciones Fe-Co, debido al mayor valor de M_s que éstas presentan en relación con el Fe y Co.⁶

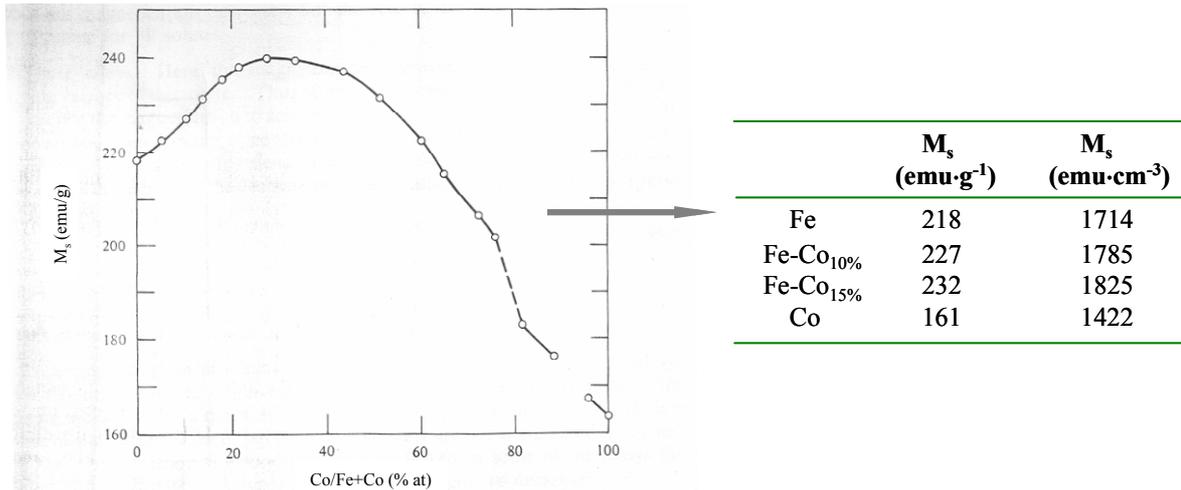


Fig. A-II.10.- Variación de la magnetización de saturación a temperatura ambiente para las aleaciones Fe-Co en función de su composición (Curva de Slater-Pauling).

A-II.3.4. Energía Magnética

La energía magnética es la energía aportada por un campo magnético externo sobre el material ferromagnético, y viene dada por la expresión A-II.8:¹⁰

$$E_H = - M_s \cdot H \cdot \cos \varphi \quad [A-II.8]$$

donde E_H es la energía magnética por unidad de volumen (erg·cm⁻³), H es la intensidad de campo magnético externo aplicado (Oe), M es la magnetización (emu·cm⁻³) y φ es el ángulo entre la magnetización y el campo aplicado.

Según se desprende de la ecuación A-II.8, esta energía se hace mínima cuando la magnetización y el campo aplicado son paralelos, es decir, cuando $\varphi = 0$, por lo que se concluye que la imanación tiende a girar hacia la dirección del campo. También se puede concluir que cuanto mayores sean los valores de M o H , los momentos magnéticos tendrá una mayor tendencia a rotar hacia la dirección del campo magnético aplicado.¹⁰

A-II.4. ESTRUCTURA DE DOMINIOS

En ausencia de un campo externo, la dirección de la imanación estará determinada por la condición de mínima energía magnética considerando todas sus contribuciones: canje y anisotropías magnéticas.¹⁰ Considerando un cristal como el que se muestra en la Fig. A-II.11 a, caracterizado por una anisotropía magnetocristalina uniaxial, cuyo eje fácil es vertical, y si tenemos en cuenta únicamente las energías de canje y magnetocristalina, todos los momentos magnéticos se situarán según la dirección vertical puesto que con ello se hacen mínimas cada una de las dos energías.¹⁰

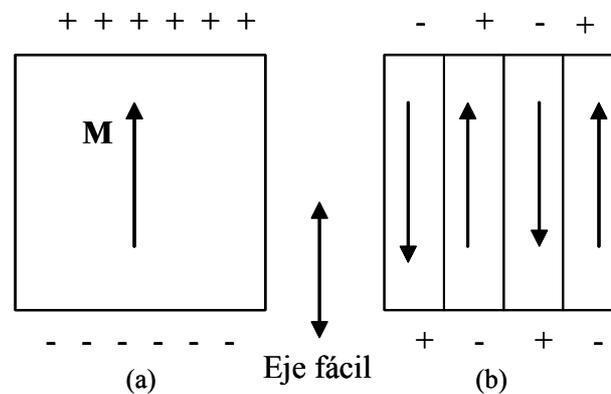


Fig. A-II.11.- Monocristal con su eje fácil de magnetización en dirección vertical (K) en un estado de magnetización uniforme o monodominio (a) y en un estado de subdivisión en dominios magnéticos ó multidominio (b).

Ahora bien, en esta situación tendremos una energía magnetoestática elevada debido a los polos magnéticos que se forman en sus extremos. Por esta razón, es probable que la partícula se subdivide en diferentes regiones o dominios magnéticos (Fig. A-II.11 b), ya que esta disposición disminuye la energía magnetoestática al estar los polos magnéticos más distribuidos. Así, si se forman n dominios, la energía magnetoestática se reduce a $E_{me} \sim E_0/n$ siendo E_0 la energía correspondiente cuando tenemos un único dominio.

Esta subdivisión en dominios se realizaría indefinidamente con objeto de disminuir la energía magnetoestática. Sin embargo, no sucede así ya que al formarse

nuevos dominios también aumenta el número de regiones-frontera que los separa. Estas regiones o paredes magnéticas almacenan energía tanto de canje como magnetocrystalina. Tal como se observa en la Fig. A-II.12, mientras que en cada dominio los momentos magnéticos se encuentran alineados en la dirección del eje z , dentro de cada pared éstos giran siguiendo el plano xz (*pared de Bloch*) o el plano yz (*pared de Néel*), formando un ángulo θ entre cada dos momentos adyacentes.

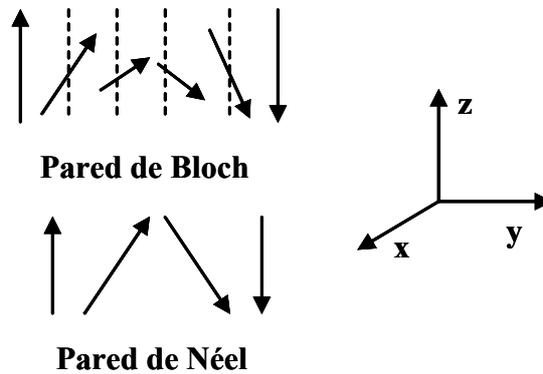


Fig. A-II.12.- Representación de las paredes magnéticas de Bloch (giro en el plano xz) y paredes de Néel (giro en el plano yz).

Por tanto, en el interior de las paredes magnéticas se almacena tanto energía de canje (los momentos magnéticos no se orientan paralelamente entre sí) como energía magnetocrystalina (orientación de momentos es diferente a la dirección de fácil imanación). Teniendo entonces en cuenta la energía magnetoestática y la energía que almacena la pared magnética, la energía total del sistema vendrá dada por:

$$E_t = (1/n) E_0 + n E_p \quad [A-II.9]$$

siendo E_p la energía de una pared magnética y n el número de dominios que se forman.

El valor de n se puede determinar imponiendo la condición de mínima energía ($\partial E_t / \partial n = 0$), con lo que se obtiene $n = (E_0 / E_p)^{1/2}$. Se observa que n crece a medida que aumenta la energía magnetoestática, así como cuando decrece la energía de la pared magnética.

Hay que resaltar que la estructura de los dominios en las partículas viene principalmente determinada por el volumen de las mismas.¹⁰ Así, cuando el volumen de las partículas disminuye, el tamaño de los dominios y el ancho de los límites se reducen, de modo que por debajo de un tamaño crítico, la energía debida a los límites de dominios es mayor que la energía magnetoestática debida a una magnetización uniforme, por lo que la partícula adopta una estructura de monodominio, tal como predijeron Frenkel y Dorfman.¹¹ Este valor de tamaño crítico depende de la imanación de saturación de la partícula, de la energía de anisotropía y de las interacciones de canje entre los espines.^{9, 12} Así, los diámetros críticos estimados para partículas esféricas de Fe ($K = 4.8 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$) y Co ($K = 4.5 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$), son 30 y 65 nm respectivamente, mientras que en el caso de partículas de Fe que presentan una relación axial 10 ($K = 9 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$), este diámetro es $\sim 100 \text{ nm}$.^{9, 10, 12}

A-II.5. COERCITIVIDAD EN MEDIOS PARTICULADOS

La coercitividad en medios particulados tiene una fuerte dependencia con el tamaño de las partículas. En la Fig. A-II.13 se distinguen 3 zonas bien diferenciadas en el comportamiento de la dependencia de la coercitividad con el tamaño de partícula:

1) *Zona de comportamiento multidominio*. Como se mencionó anteriormente, las partículas de mayor tamaño estarán formadas por varios dominios invierten su magnetización mediante el movimiento de paredes magnéticas, lo que tiene lugar por aplicación de campos externos de pequeña intensidad, originando valores de coercitividad pequeños (Zona M-D en Fig A-II.13).³ En esta zona, la coercitividad aumenta con la disminución del tamaño de las partículas, hasta alcanzar un valor máximo para un diámetro de partícula próximo a D_s .

2) *Zona de comportamiento monodominio*. Cuando el tamaño de partícula $D \leq D_s$, la partícula se comporta como un monodominio (Zona S-D en Fig. A-II.13), de modo que su imanación solamente puede ser invertida por rotación de los momentos de espín, la cual puede ocurrir a través de varios mecanismos. A esta rotación de la imanación se le oponen las fuerzas de anisotropía, fundamentalmente las anisotropías de forma y

magnetocristalina, por lo que éstas determinarán principalmente el valor de H_c del material.^{3, 10, 13} En esta zona se pueden distinguir a su vez dos regiones:

- *Zona de magnetización estable*, en donde la coercitividad disminuye cuando lo hace el diámetro de las partículas, lo que es atribuido a la presencia de efectos térmicos.

- *Zona de magnetización inestable*, en donde la coercitividad es cero, comportamiento que tiene lugar por debajo de un diámetro crítico (D_p), en donde los efectos térmicos son suficientemente fuertes para desmagnetizar espontáneamente las partículas. Las partículas que presentan dicho comportamiento se denominan *superparamagnéticas*.

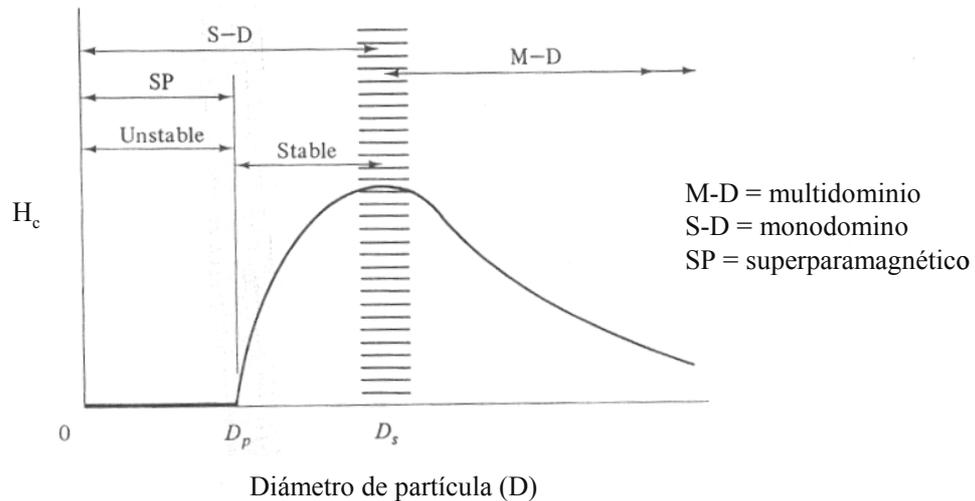


Fig. A.II.13.- Esquema de la variación de la coercitividad (H_c) con el diámetro de las partículas (D).

En medios particulados, el tamaño de las partículas no es uniforme y presenta una distribución siguiendo una función $f(V)$ que viene descrita por una distribución lineal-logarítmica de la siguiente forma:¹²

$$f(V) = \frac{1}{(2\pi \sigma V)^{1/2}} \exp \left[- \frac{\ln^2(V/V_0)}{2\sigma^2} \right] \quad [A-II.10]$$

donde V_0 es el volumen de partícula más probable y σ es la desviación estándar de $\ln(V)$.

La coercitividad en sistemas cuya función de distribución de tamaño $f(V)$ es estrecha y centrada en un valor de V_0 suficientemente pequeño para considerar que las partículas están formadas por un *monodominio*, que invierten su imanación por rotación paralela (ó coherente) de los momentos magnéticos, puede ser explicado a partir de la teoría de Stoner-Wohlfarth (1948).^{10, 12, 14} Para un sistema de partículas de volumen V con anisotropía uniaxial (Fig. A-II.14), determinada por una única constante K , la energía de anisotropía viene dada por:

$$E(\varphi) = K V \text{sen}^2\varphi \quad [\text{A-II.11}]$$

donde E es la energía (erg), K es la densidad de energía de anisotropía (erg cm^{-3}), V es el volumen de partícula (cm^3), y φ es el ángulo entre el eje fácil de imanación y el vector magnetización.

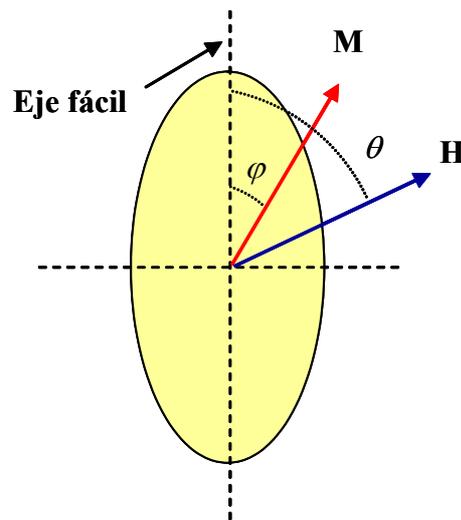


Fig. A-II.14.- Representación de la magnetización (M), campo externo aplicado (H) y ejes en un elipsoide (ecuaciones A-II.11 y A-II.12).

Tras la aplicación de un campo magnético H que forma un ángulo θ con el eje fácil de imanación, la energía global de una partícula viene dada por:

$$E = K V \text{sen}^2\varphi - M V H \cos(\varphi - \theta) \quad [\text{A-II.12}]$$

en donde E es la energía (erg), K es la densidad de energía de anisotropía ($\text{erg}\cdot\text{cm}^{-3}$), V es el volumen de partícula (cm^3), H es la intensidad de campo aplicado (Oe), M es la magnetización ($\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$), φ es el ángulo entre el eje fácil y el vector magnetización y θ es el ángulo entre el eje fácil y el campo magnético aplicado. La solución numérica de la ecuación A-II.12 para H variables, da lugar a la curva teórica M/H en función de la orientación de las partículas con respecto al campo externo aplicado (Fig. A-II.15).

Para el caso en el que $\theta = 0$ (partículas perfectamente alineadas con el campo), se puede mostrar que existen dos mínimos de energía separados por una barrera (Fig. A-II.16) que viene dada por la expresión A-II.13, originando una curva de histéresis cuadrada (Fig. A-II.15).

$$\Delta E = KV (1-H/H_K)^2 = KV - \mu H + (\mu^2 H^2 / 4KV) \quad [\text{A-II.13}]$$

en donde $H_K = 2K / M_s$ es el campo de anisotropía y $\mu = M\cdot H$ es el momento magnético.

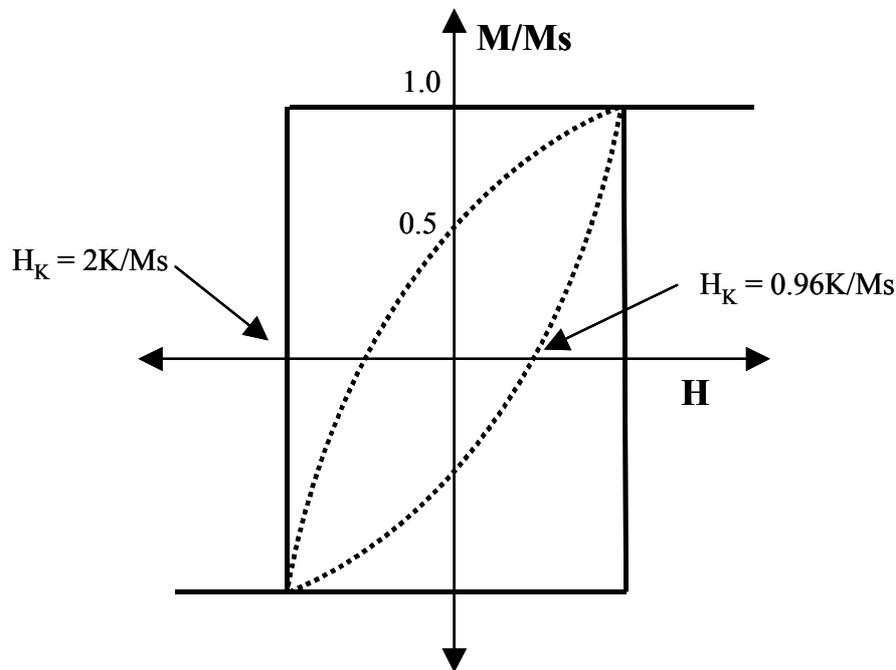


Fig. A-II.15.- Curvas de histéresis calculadas a partir de la teoría de Stoner-Wohlfarth para sistemas de partículas con sus ejes de fácil imanación alineados con respecto al campo aplicado (línea continua) y alineados al azar (línea discontinua).

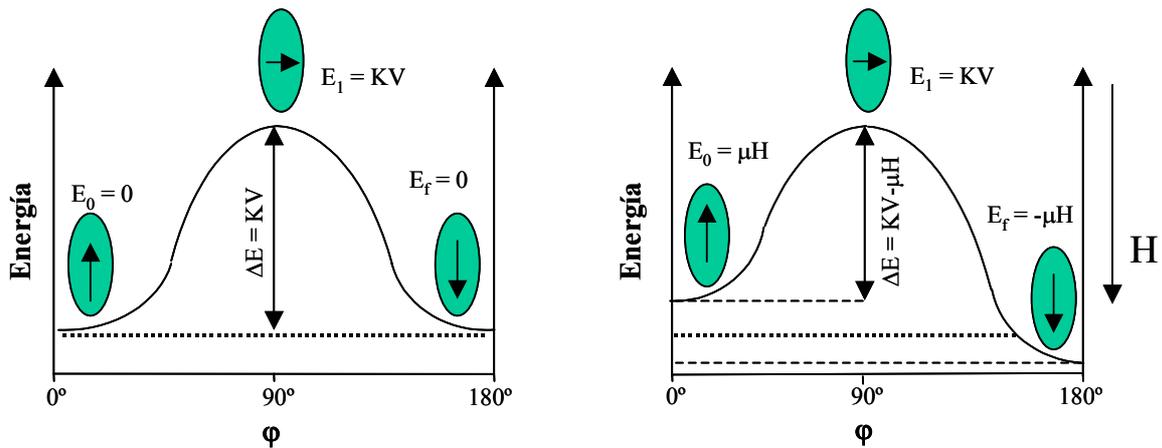


Fig. A-II.16.- (a) Variación de la energía con la orientación del momento magnético respecto al eje de fácil imanación (ϕ) en ausencia de campo externo y (b) en presencia de un campo externo H .

En ausencia de campo externo ($H = 0$) (Fig. A-II.16 a), esta barrera de energía es igual a KV . En el caso de considerar un campo H de sentido opuesto a la magnetización en el interior de las partículas, la barrera de energía que se debe superar para que la magnetización rote hacia la dirección del campo externo, es menor de KV (ecuación A-II.13), aproximadamente $KV - \mu H$ para valores pequeños de H , tal como se ilustra en la Fig. A-II.16 b.

A partir de la ecuación A-II.13, se puede concluir que cuando $H = H_K$ la barrera de energía se anula y los momentos magnéticos pueden realizar una transición entre los mínimos de energía. Por tanto, el valor de H_K (campo de anisotropía), corresponde a la coercitividad efectiva en ausencia de energía térmica (temperatura = 0 K).

Si consideramos que la coercitividad viene determinada exclusivamente por la anisotropía de forma, la expresión para H_K , tras sustituir K por la expresión obtenida para la constante de anisotropía de forma (ecuación A-II.7), quedaría como sigue:

$$H_K = (N_a - N_c) M_s \quad [\text{A-II.14}]$$

Como se puede observar, la coercitividad depende directamente tanto de $N_a - N_c$ (cuyo valor depende de la relación axial de las partículas) (Sección A-II.3.3) como de M_s , por lo que se concluye que, para obtener valores elevados de H_c , no solamente se debe considerar la relación axial de las partículas, sino también el valor de M_s del material. En la

Tabla A-II.3, se muestran a modo de ejemplo los valores de coercitividad calculados en función de la relación axial (c/a) para partículas de α -Fe ($M_s = 1714 \text{ emu/cm}^3$) y aleaciones Fe-Co que contienen Co en una proporción de un 10% ($M_s = 1785 \text{ emu/cm}^3$) y 15% ($M_s = 1825 \text{ emu/cm}^3$), ya que son los casos que nos ocupan en este trabajo. Hay que hacer notar que, en dicho cálculo, se asume que no hay contribución de anisotropía magnetocristalina, por lo que para el caso de partículas esféricas ($c/a = 1$), la coercitividad se considera nula. En dicha Tabla se puede observar que al aumentar la relación axial de las partículas de 1.1 a 1.5 la coercitividad se cuadruplica, mientras que cuando la relación axial se incrementa por encima de 5, dicho parámetro solamente aumenta ligeramente. También se observa que para una relación axial dada, los valores de coercitividad se incrementan para aleaciones Fe-Co debido al mayor valor de M_s que éstas presentan en relación con el α -Fe.

Tabla A-II.3.- Coercitividades calculadas en función de la relación axial (c/a) para partículas monodominio constituidas por α -Fe y aleaciones Fe-Co con un 10 y 15% de Co, cuyos ejes largos se encuentran alineados con el campo magnético externo aplicado y que invierten su magnetización de forma coherente.

c / a	$N_a - N_c$	$H_K^{\alpha\text{-Fe}}$ (Oe)	$H_K^{\text{Fe-Co(10\%)}}$ (Oe)	$H_K^{\text{Fe-Co(15\%)}}$ (Oe)
1.0	0	0	0	0
1.1	0,472	810	845	860
1.5	1,892	3240	3380	3455
2.0	3,01	5160	5375	5495
5.0	5,231	8950	9340	9545
10.0	5,901	10100	10535	10770
20.0	6,156	10500	10990	11235
∞	$6,283 = 2\pi$	10800	11215	11465

Para el caso de partículas esféricas que presentan únicamente anisotropía magnetocristalina, cuyos ejes fáciles de imanación se encuentran alineados con el campo magnético externo, el campo de anisotropía vendrá dado por la expresión:¹³

$$H_K = 2 K_1 / M_s \quad [\text{A-II.15}]$$

A partir de esta expresión, se obtiene un valor de coercitividad asociado a la anisotropía magnetocrystalina para el α -Fe de 560 Oe, siendo dicho valor 505 y 460 Oe para las partículas constituidas por aleaciones Fe-Co(10%) y Fe-Co(15%) respectivamente. Como se puede observar, la contribución de la anisotropía magnetocrystalina a los valores de H_c en partículas de relación axial > 2 , es muy pequeña en relación con la contribución de la anisotropía forma, por lo que se concluye que la coercitividad en dichas partículas vendrá determinada principalmente por la anisotropía de forma de las mismas. En la Tabla A-II.4 se presentan los valores de H_K calculados para partículas de relación axial 5 de Fe, Fe-Co_{10%} y Fe-Co_{15%}, considerando las contribuciones de ambas anisotropías.

Tabla A-II.4.- Valores de H_K calculados para partículas de Fe, Fe-Co(10%) y Fe-Co(15%) con relación axial 5, en función de los factores considerados para dicho calculo.

Factores considerados	$H_K^{\alpha\text{-Fe}}$ (Oe)	$H_K^{\text{Fe-Co(10%)}}$ (Oe)	$H_K^{\text{Fe-Co(15%)}}$ (Oe)
Anisotropía de forma	8950	9340	9545
+ Anisotropía magnetocrystalina	9510	9845	10005
+ Orientación al azar (x 0.48)	4565	4725	4802
+ Interacciones (x 0.7)	3195	3310	3360

Las soluciones numéricas de la ecuación A-II.12, presentadas en el trabajo original de Stoner y Wohlfarth (1948), demuestran que la distribución angular de los ejes de fácil imanación afectan a los valores tanto de H_c como de M_r/M_s .^{10, 14} Así, el valor de H_c calculado para un sistema de partículas orientadas al azar es 0.48 del valor anteriormente estimado para un sistema alineado (Fig. A-II.15) (Tabla A-II.4), mientras que el valor de M_r/M_s es 0.5 en lugar de 1.0, indicando el efecto beneficioso del alineamiento de las partículas sobre la coercitividad y la cuadratura de la curva de histéresis.¹⁰ En este mismo sentido, hay que considerar también la presencia de una distribución de barreras de energía $f(E_B^0)$ en donde $E_B^0 = KV$, como consecuencia de la distribución de volúmenes de partícula (ecuación A-II.10), así como la variación en la morfología de las mismas,^{12, 15} lo que afecta directamente al valor de K. A pesar de todo ello, hay que resaltar que los valores experimentales de coercitividad observados en la práctica en sistemas particulados, son

sustancialmente menores que los que predice la teoría de Stoner-Wohlfarth, por lo que hay que considerar otros factores.^{3, 5, 13}

A-II.5.1. Efectos de Interacción

El primer factor importante a considerar que determina las propiedades magnéticas de un medio particulado, es la interacción dipolar entre las partículas. La naturaleza del problema de interacción entre partículas se indica en la Fig. A-II.17, para partículas monodominio de morfología elipsoidal. Como se puede observar, el campo externo generado por la partícula A actúa en la dirección + z de la partícula B, así como en la dirección - z de la partícula C. Así, el campo de interacción no solo depende de la separación de las dos partículas, sino también de sus posiciones relativas a la dirección de la magnetización de la partícula considerada como causante de dicho campo. Supongamos que los vectores M_s de estas partículas han girado hacia la dirección +Z en presencia de un campo externo en dicha dirección, y que luego es reducido a cero e incrementado en la dirección - z. El campo de A en Z ahora refuerza al campo aplicado y C debería invertir su magnetización para un campo aplicado más bajo que en ausencia de A; su coercitividad debería, por tanto, disminuir. Si solamente consideramos A y B, se puede sacar la conclusión opuesta. En ambos casos tendríamos un problema de interacción entre dos cuerpos de fácil solución. Sin embargo un estudio cuantitativo de las interacciones entre las tres partículas es complicado y la solución exacta al conjunto de partículas, representadas en la Fig. A-II.17 b, sería imposible.

Cuando predomina la anisotropía de forma en las partículas, es conocido que la coercitividad disminuye al aumentar la densidad de empaquetamiento (ρ) de esta, según la siguiente relación teórica:¹³

$$H_K(\rho) = H_K(0) (1 - \rho) \quad [A-II.16]$$

donde $H_K(0)$ es la coercitividad de una partícula aislada ($\rho = 0$). La coercitividades calculadas teóricamente considerando los efectos de interacción (asumiendo que $\rho = 0.3$) para partículas (relación axial = 5) orientadas al azar de α -Fe, Fe-Co(10%) y Fe-Co(15%), se presentan en la Tabla A-II.4.

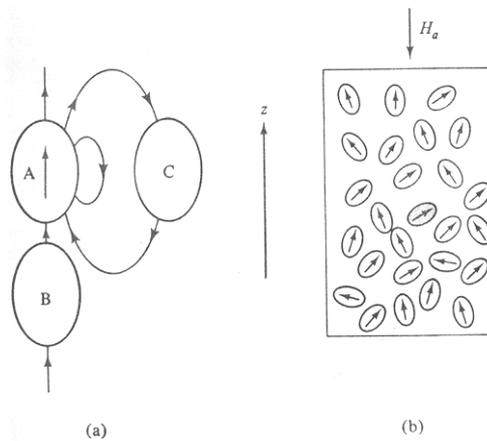


Fig. A-II.17.- Interacciones entre partículas de morfología elipsoidal.

Cuando ρ aumenta, las partículas se encuentran más cercanas entre sí y las interacciones llegan a ser más fuertes, de modo que la coercitividad decrece. Finalmente, a $\rho = 1$, para la cual todas las partículas contactan, la anisotropía de forma se pierde, alcanzando la coercitividad el valor cero si no se presentan otras formas de anisotropía. Por otro lado, cuando la anisotropía magnetocristalina es la dominante, la coercitividad será independiente de ρ .¹³

Hay que resaltar, por último, que un factor importante en las interacciones es el valor de M_s del material, de forma que las interacciones disminuyen cuando lo hace M_s (en la ecuación A-II.6 se deduce que el campo desimanador H_d es proporcional a M_s).³

A-II.5.2. Mecanismos de inversión de la magnetización

Otro factor que hay que considerar que contribuye a la reducción de la coercitividad es el mecanismo de inversión de la magnetización en el interior de la partícula. Hasta ahora, hemos considerado un mecanismo de rotación coherente, dominado por la energía de canje y en la que los momentos magnéticos de cada átomo permanecen paralelos durante su rotación (Fig. A-II.18 c y d), dando lugar a una elevada anisotropía magnética. Sin embargo, también la inversión puede ocurrir a través de modos incoherentes, en donde todos los momentos magnéticos no permanecen paralelos durante la inversión.^{13, 16} Hay que resaltar que la barrera de energía que se debe superar para que la

magnetización invierta mediante estos modos, es inferior a la que debe superar cuando lo hace de modo coherente, lo cual origina una disminución en los valores de coercitividad. Los más importantes de estos modos incoherentes son los denominados *curling* y *fanning*.

El mecanismo de rotación *curling*, descrito por Aharoni^{13, 17} (Fig. A-II.18 a y b), supone que, cuando un campo es aplicado en la dirección $-z$ de una partícula *monodominio* con morfología cilíndrica y magnetizada en la dirección $+z$ (paralela a su eje largo), cada momento magnético rota sobre el radio paralelo al plano xy en el que se sitúa. Cuando ha tenido lugar la mitad de la inversión, todos los espines son paralelos al plano xy y forman círculos cerrados de flujo en todas las secciones transversales, tal como se muestra en Fig. A-II.18 b. Si la relación axial de la partícula tiende a infinito, en una inversión *curling*, los espines se encontrarán siempre paralelos a la superficie de la partícula, sin que se formen polos magnéticos y, por tanto, sin que se genere energía magnetoestática. Así, en este caso, la barrera de energía para una inversión de la magnetización *curling* se atribuye enteramente a la energía de canje, puesto que los espines no están paralelos durante este proceso. En el caso de una rotación coherente (Fig. A-II.18 c y d), se producen polos magnéticos sobre la superficie de las partículas generando, por tanto, energía magnetoestática y no de canje. De esta manera, se puede concluir que la coercitividad de un conjunto de partículas de elevada relación axial que invierten su magnetización por un modo *curling*, debería ser independiente de la fracción de empaquetamiento de las mismas, puesto que no se genera energía magnetoestática, al contrario de lo que ocurre con una rotación coherente.¹³ No obstante, cuando la relación axial c/a de la partícula disminuye desde valores infinitos hasta la unidad (morfología esférica), se genera algo de energía magnetoestática durante la inversión *curling*, puesto que los momentos magnéticos no se encuentran siempre paralelos a la superficie de la partícula. En este caso, la barrera de energía incluye tanto energía de canje como magnetoestática, aumentando la importancia de ésta última cuando disminuye la relación c/a . Así, para valores finitos de c/a , la coercitividad dependerá de la fracción de empaquetamiento de las partículas.¹³

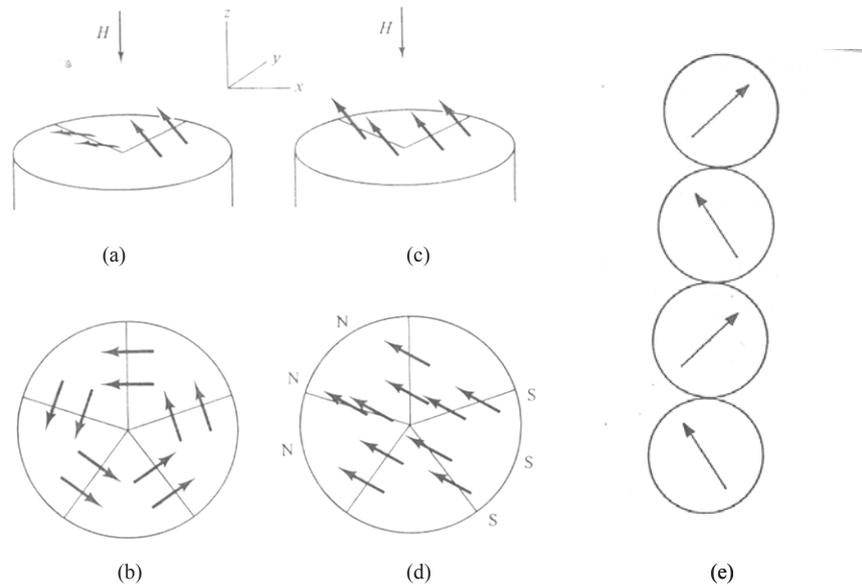


Fig. A-II.18.- Modos de rotación de la imanación *curling* (a) y (b), *coherente* (c) y (d) y *fanning* (e). (b) y (d) son cortes transversales normales al eje *z*, tras una rotación de los momentos magnéticos de 90°, partiendo de la dirección + *z*.

Además de su dependencia con la forma de partícula, hay que resaltar que la coercitividad en el modo de inversión *curling*, al contrario que una inversión coherente, depende fuertemente del tamaño de partícula.^{13, 18} Este comportamiento se debe al rápido aumento de la energía magnetoestática con el tamaño de partícula para la rotación coherente, ya que esta energía es proporcional al volumen de la partícula. Pero también lo es la energía potencial que aporta el campo magnético externo, resultando que la coercitividad es independiente del tamaño de partícula. En el caso del modo *curling*, el ángulo medio entre los espines adyacentes es menor cuanto mayor es el tamaño de partícula, por lo que disminuye la energía de canje por unidad de volumen que se genera durante la inversión. Ello da lugar a que la energía total de canje durante la inversión aumenta con el volumen de partícula en una relación menor que la lineal, resultando que la coercitividad disminuye cuando el diámetro de la partícula aumenta.

Así, para el caso de una partícula de relación axial infinita, cuyo diámetro es *D*, la coercitividad reducida (h_c), la cual expresa la coercitividad (H_c) como una fracción de la

coercitividad máxima teórica ($2\pi \cdot M_s$) que puede alcanzar una partícula de relación axial infinita que invierte su magnetización de modo coherente, viene dada por:

$$h_{ci} = H_{ci} / 2\pi M_s = 1.08 / (D/D_0)^2 \quad [A-II.17]$$

en donde:

$$D_0 = 2 A^{1/2} / M_s \quad [A-II.18]$$

siendo A la constante de canje, la cual es una medida de la fuerza que tiende a mantener los espines adyacentes paralelos entre sí.

La Fig. A-II.19 muestra para una partícula de relación axial infinita, la dependencia de h_{ci} con el tamaño para el modo *curling* y la independencia para el modo coherente.

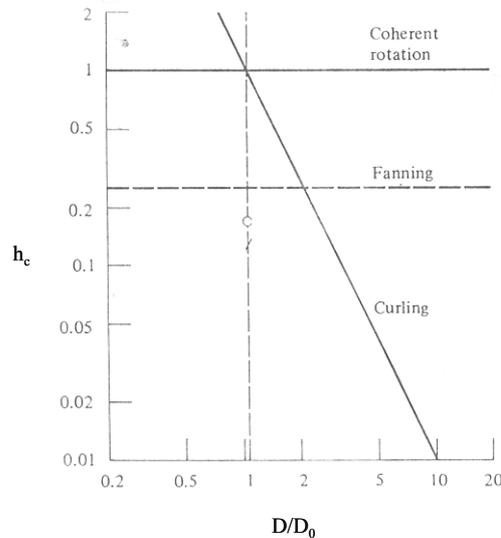


Fig. A-II.19.- Coercitividad reducida (h_i) calculadas en función de D/D_0 para modelos de inversión coherente y curling para una partícula de relación axial infinita, y para la inversión fanning de una cadena de infinitas esferas alineadas.

Hay que hacer notar que la partícula invertirá la imanación con el mecanismo que implique la menor coercitividad. Así, en el caso de partículas muy pequeñas, la energía magnetoestática requerida para la inversión coherente es menor que la energía de canje

requerida para el modo *curling*, por lo que por debajo de un tamaño crítico, las partículas invertirán coherentemente su imanación, mientras que las partículas de mayor tamaño lo harán mediante un mecanismo *curling*. Este diámetro crítico dependerá de la magnetización de saturación, de la forma de las partículas, así como de la inclusión de otros términos de interacciones magnéticas además de la canje y magnetoestática. Para el caso de una partícula de relación axial infinita, dicho diámetro (D) viene dado por:

$$D = (1.08)^{1/2} D_0 = 1.04 D_0 \quad [\text{A-II.19}]$$

En el caso de partículas con un valor finito de relación axial, las curvas representadas en la Fig. A-II.19, se desplazarán hacia valores más bajos de h_{ci} y su intersección hacia valores más elevados D/D_0 . Así, para una esfera, el diámetro crítico que separa los dos modos de inversión es:

$$D = 1.44 D_0 \quad [\text{A-II.20}]$$

Si consideramos en el caso del α -Fe un valor de $A = 1 \cdot 10^{-6}$ erg·cm, se obtiene un valor de $D_0 = 12$ nm. Por tanto, el diámetro crítico para el Fe varía desde 12 nm para una partícula de relación axial infinita hasta 17 nm para una partícula con morfología esférica.¹³

Un mecanismo de rotación incoherente alternativo es el denominado *fanning* o modelo de esferas alineadas, el cual fue propuesto por Jacobs y Bean^{13, 18, 19} (Fig. A-II.18 e). Este modelo considera que cada partícula está formada por varias esferas alineadas de diámetro a y momento magnético μ . Se consideraron dos posibles mecanismos de inversión de la magnetización en dichas esferas:

a) *Fanning*, en el que los momentos magnéticos de dos esferas contiguas rotan en sentidos opuestos (Fig. A-II.18 y Fig. A-II.20).

b) Rotación coherente, en el que los momentos magnéticos de todas las esferas están siempre paralelos (Fig. A-II.18).

Para calcular las coercitividads asociadas a estos mecanismos y compararlas con las correspondientes a la rotación de espines coherente en partículas elipsoidales de la

misma relación axial que las esferas alineadas, Jacobs y Bean asumieron que cada esfera es un monodominio y que no tiene anisotropía magnética, y que los momentos magnéticos en cada una de ellas invierten coherentemente.^{13, 19} Asimismo, cada esfera fue considerada como un dipolo con un momento magnético μ y diámetro a . La energía potencial de dos dipolos, que es básicamente energía magnetoestática, viene dada por:

$$E_{ms} = (\mu_1 \mu_2 / r^3) [\cos(\theta_1 - \theta_2) - 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2] \quad [A-II.21]$$

siendo r la distancia entre los dipolos y θ_1 θ_2 se definen en la Fig. A-II.20. Para el caso de dos esferas alineadas que invierten su magnetización por un modo *fanning*, $\mu_1 = \mu_2 = \mu$, $r = a$, $\theta_1 = \theta$, $\theta_2 = -\theta$, quedando la ecuación A-II.21 de la siguiente forma:

$$E_{ms} = (-\mu^2/a^3) (1 + \cos^2\theta) \quad [A-II.22]$$

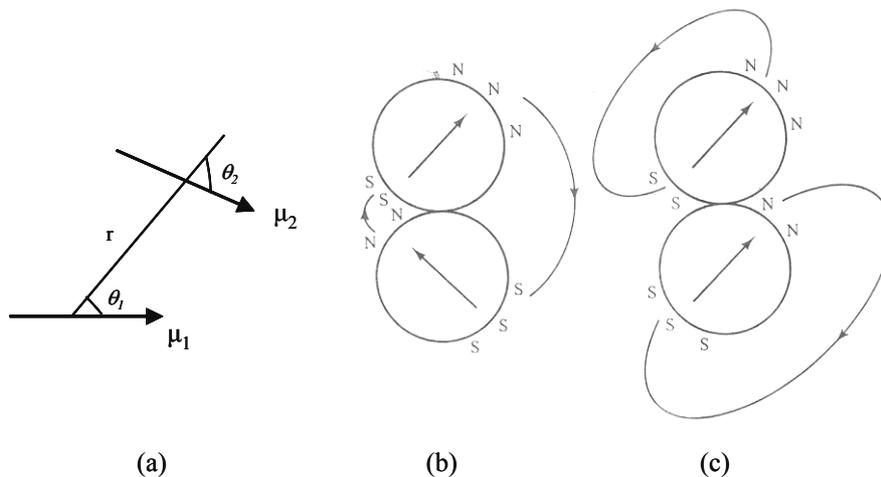


Fig. A-II.20.- (a) Interacción dipolo-dipolo. (b y c) Campos externos de las esferas que invierten su imanación por un modo (b) *fanning* y (c) *coherente*.

Hay que hacer notar que esta energía depende de θ de modo análogo que la energía de las anisotropías uniaxiales anteriormente mencionadas (magnetocristalina y de forma). Por tanto, el acoplamiento magnetoestático entre dos dipolos causa que las esferas alineadas tengan una anisotropía uniaxial con un eje fácil a lo largo de la línea de unión de los dipolos, la cual se denomina como anisotropía de interacción. Para determinar la coercitividad de dos esferas alineadas en un campo H paralelo al eje del alineamiento de

las mismas, que invierten la magnetización mediante un modo *fanning*, se procedió de igual modo que en el caso de la rotación coherente de la magnetización en partículas elipsoidales, resultando:

$$H_c = \pi / a^3 = \pi M_s / 6 \quad [\text{A-II.23}]$$

puesto que $\mu = (4\pi/3) (M_s) (a/2)^3$.

Para el caso de dos esferas alineadas que rotan su magnetización de modo coherente, $\theta_1 = \theta_2 = \theta$, obteniéndose una expresión para E_{ms} :

$$E_{ms} = (\mu^2/a^3) (1 - 3 \cos^2\theta) \quad [\text{A-II.24}]$$

y resultando una ecuación para la coercitividad:

$$H_c = 3\mu/a^3 = \pi M_s / 2 \quad [\text{A-II.25}]$$

Como se puede concluir de las ecuaciones A-II.23 y A-II.25, los valores de coercitividad para la rotación de la magnetización de dos esferas alineadas mediante un modo *fanning*, es tres veces menor que si lo hacen mediante un modo coherente. Ello es debido a que la barrera de energía que se debe superar durante la rotación *fanning* es menor, puesto que los polos norte y sur se encuentran más cercanos, reduciendo de esta forma, la extensión en el espacio de los campos externos generados en las esferas y, por tanto, la energía magnetoestática total (Fig. A-II.20). Además, hay que hacer notar que, al igual que un modo de rotación coherente y al contrario que un modo *curling*, la coercitividad para un modo de rotación *fanning*, no dependerá del tamaño de partícula (Fig. A-II.19).^{13, 18, 19}

Finalmente, hay que resaltar que Jacobs y Bean también calcularon las coercitividades para más de dos esferas alineadas, tanto si se encuentran orientadas al azar como si se alinean con el campo magnético externo.¹⁹ Estas últimas se comparan en la Fig. A-II.21 con aquellas obtenidas para la inversión de la magnetización de modo coherente en partículas elipsoidales en términos tanto de la coercitividad intrínseca (H_c) de partículas de α -Fe, como de la coercitividad intrínseca reducida (h_c).

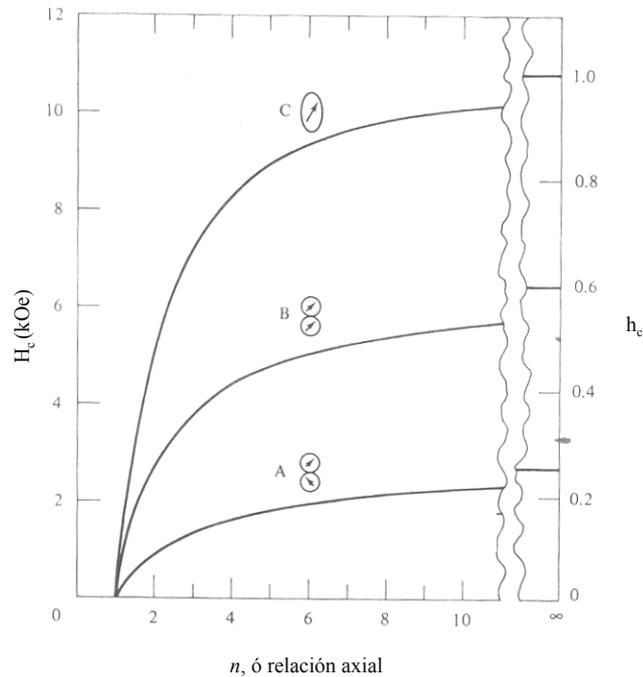


Fig. A-II.21.- Coercitividad calculadas para “n” esferas alineadas (A y B) y para elipsoides de relación axial “n” (C).

Como se puede observar en dicha figura, la coercitividad para partículas constituidas por esferas alineadas que invierten la magnetización mediante un modo coherente o mediante un modo *fanning*, aumenta con el número de esferas que las constituyen. Sin embargo, la coercitividad para ambos modos es considerablemente inferior a la que se esperaría para una rotación coherente de partículas elipsoidales de la misma relación axial.

A-II.5.3. Activación Térmica. Superparamagnetismo.

Como anteriormente se mencionó, la coercitividad de partículas que presentan un comportamiento monodominio decrece cuando disminuye el tamaño de las mismas, hasta hacerse cero por debajo de un diámetro crítico D_p , siendo este comportamiento atribuido a la presencia de procesos de desimación activados térmicamente.¹³ Néel describió el primer modelo de activación térmica en sistemas magnéticos granulados usando un formalismo de Néel-Arrhenius.^{12, 15} Para ello considera un conjunto de partículas

monodominio de anisotropía uniaxial alineadas y magnetizadas totalmente a lo largo de su eje de fácil imanación, cada una de las cuales tiene una energía de anisotropía que viene dada por $E = KV \sin^2 \theta$. Cuando el campo externo se elimina, la magnetización remanente resultante en cada partícula vendrá dada por:²⁰

$$M_r(t) = M_s \exp (-t / \tau) \quad [A-II.26]$$

siendo M_s la magnetización de saturación, t es el tiempo transcurrido tras la eliminación del campo (s) y τ es una constante denominada como tiempo de relajación (s). El valor de τ viene definido por:

$$\nu = 1 / \tau = \nu_0 \exp -[K V (1 - H/H_k)^2 / k_B T] \quad [A-II.27]$$

en donde ν es la frecuencia de fluctuación de los momentos magnéticos, K es la densidad de energía de anisotropía ($\text{erg}\cdot\text{cm}^{-3}$), ν_0 es un factor de frecuencia del orden de 10^9 s^{-1} ,⁵ V es el volumen de partícula (cm^3), k_B es la constante de Boltzmann ($1,38\cdot 10^{-16} \text{ erg}\cdot\text{K}^{-1}$) y T es la temperatura (K).

En dicha expresión se puede comprobar que el efecto de aplicar un campo en sentido opuesto a la magnetización de la partícula es el de disminuir la barrera de energía, y en consecuencia, disminuir el tiempo de relajación. Para el caso particular en el que el campo externo es eliminado ($H = 0$) la expresión [A-II.27] queda como sigue:

$$1 / \tau = f_0 \exp (-KV / k_B T) \quad [A-II.28]$$

Para alcanzar la magnetización remanente cero ($M_r(t) = 0$), en la cual se alcanza el equilibrio térmico, un número suficiente de partículas deben invertir su magnetización por activación térmica sobre la barrera de energía KV (Fig. A-II.16 a), siendo la probabilidad de este proceso proporcional a $\exp (-KV / k_B T)$.²⁰ El efecto de la agitación térmica será, por tanto, el de producir transiciones de los momentos magnéticos entre los estados de mínima energía, para un valor finito de la barrera de energía (KV), las cuales no se producirían en ausencia de energía térmica,⁵ reduciendo consecuentemente el valor de H_c , tal como ha sido mostrado por Gaunt (1968).²¹

Puesto que el volumen de partícula (V) y la temperatura (T) se encuentran en la exponencial, el valor de τ dependerá fuertemente de estas magnitudes. Por ejemplo, una partícula esférica de α -Fe cuyo diámetro es 22 nm, tendrá un tiempo de relajación de 10^{-1} s a temperatura ambiente, por lo que alcanzará el equilibrio térmico casi instantáneamente. Sin embargo, para una partícula esférica de 30 nm de diámetro, el tiempo de relajación será 10^9 s, por lo que su magnetización inicial será muy estable.²⁰

Debido a que τ varía muy pronunciadamente con V , se concluye que pequeñas variaciones en τ , no produce apenas variaciones en el valor de V correspondiente. Así, tomando un valor arbitrario de $\tau = 100$ s (tiempo de medida de la magnetización remanente por VSM), es posible definir de manera aproximada un volumen de partícula crítico (V_p en Fig. A-II.13) por debajo del cual la propia energía térmica, sin necesidad de aportar un campo magnético en dirección opuesta, es suficiente para superar la barrera de energía, originando una magnetización remanente cero. En este caso las partículas exhiben un comportamiento magnético reversible denominado *superparamagnetismo*.¹² Sustituyendo este valor en la ecuación A-II.28, queda:

$$KV / k_B T = 25 \quad [\text{A-II.29}]$$

Por tanto, la transición a un comportamiento térmico estable tiene lugar cuando la barrera de energía es aproximadamente $25 k_B T$. Así, para el caso de partículas de anisotropía uniaxial, el valor de V_p viene dado por:

$$V_p = 25 kT / K \quad [\text{A-II.30}]$$

De esta expresión, por tanto, puede ser calculado el diámetro D_p para una partícula con una relación axial determinada. Además, se puede observar que dicho diámetro depende tanto de la temperatura (T) como de la constante de anisotropía (K). Por ejemplo, para partículas esféricas de Fe dicho diámetro a temperatura ambiente es 25 nm, mientras que para el caso de partículas alargadas de Fe es 3 nm. Por tanto, cuanto mayor sea la constante de anisotropía del material, su valor de D_p será menor, de modo que si se utilizan partículas de elevada anisotropía, se podrá disminuir el tamaño de las mismas sin que tenga lugar un comportamiento *superparamagnético*.

Por otro lado, para partículas que presentan un tamaño constante, se define una temperatura por debajo de la cual la magnetización será estable, denominada como temperatura de bloqueo (T_B).^{13, 20} Para el caso de partículas uniaxiales y con el mismo criterio de estabilidad mencionado anteriormente, esta temperatura viene dada por la expresión:

$$T_B = KV / 25k_B \quad [A-II.31]$$

Asimismo, a partir de la ecuación A-II.28 se puede determinar la relación existente entre las temperaturas de bloqueo asociadas a dos frecuencias de fluctuación determinadas:

$$T_{B1} / T_{B2} = \ln (v_2 / v_1) \quad [A-II.32]$$

expresión que se ha utilizado en este trabajo para estimar la T_b de las medidas magnéticas realizadas por VSM a partir de T_B determinado por espectroscopía Mössbauer.

Por último, se ha considerado el efecto de la presencia de un campo externo en sentido opuesto a la magnetización de la partícula sobre el equilibrio térmico con objeto de determinar teóricamente la coercitividad en partículas finas teniendo en cuenta los efectos térmicos. La energía total en cada partícula cuando se aplica dicho campo externo viene dada por la expresión:¹³

$$E = V (K \sin^2 \theta + H M_s \cos \theta) \quad [A-II.33]$$

Así, la barrera de energía para la inversión de la magnetización viene dada por:

$$\Delta E = KV [1 - (H M_s / 2 K)]^2 = KV [1 - (H / H_K)]^2 \quad [A-II.34]$$

A partir de esta ecuación se concluye que la barrera de energía es reducida con el campo magnético aplicado. Así, partículas cuyo diámetro $D > D_p$ son estables en campo cero y no invertirán su imanación por activación térmica en 100 s. Sin embargo, en presencia de un determinado campo desimanador, la barrera de energía puede reducirse a $25 k_B T$, lo que permitirá que tenga lugar la inversión activada térmicamente en 100 s. La barrera de energía quedaría como:

$$\Delta E = KV [1 - (H_{ci} M_s / 2 K)]^2 = 25 kT \quad [A-II.35]$$

resultando una expresión para la coercitividad:

$$H_c = (2 K / M_s) [1 - (25 kT / KV)^{1/2}] = H_{c,0} [1 - (25 kT / KV)^{1/2}] \quad [A-II.36]$$

Cuando V es muy alto ó T se aproxima a cero, H_{ci} tiende a H_K , cuyo valor se define como el campo de anisotropía o el valor de coercitividad en ausencia de energía térmica. De este modo, obtenemos una coercitividad reducida que viene dada por:

$$h_c = H_c / H_{c,0} = 1 - (V_p/V)^{1/2} = 1 - (D_p/D)^{3/2} \quad [A-II.37]$$

En consecuencia, H_c aumenta con el diámetro de partícula (D) para $D > D_p$, tal como se muestra cualitativamente en Fig. A-II.13.

Para el caso concreto de partículas de Fe-Co(15%) con relación axial 5, cuya constante de anisotropía global K es $9,1 \cdot 10^6$ erg·cm³ (Tablas A-II.1 y A-II.2), la expresión A-II.36 queda como sigue:

$$H_c = H_{c,0} [1 - (3,3 \cdot 10^{-10} / V^{1/2})] \quad [A-II.38]$$

en donde $H_{c,0} = 3360$ Oe, una vez considerados los efectos de interacción y que las partículas se encuentran distribuidas al azar (Tabla A-II.4).

Por último, mencionar que la ecuación A-II.36 también predice la variación de la coercitividad con la temperatura (T), para partículas de tamaño constante (ecuación A-II.39). De esta ecuación se concluye que para partículas que presentan un tamaño crítico V_p , tienen $H_c = 0$ para $T > T_B$.

$$h_c = H_c / H_{c,0} = 1 - (T/T_B)^{1/2} \quad [A-II.39]$$

A-II.6. CURVAS DE REMANENCIA

La variación de la magnetización observada en las curvas de histéresis, viene dada tanto por transiciones reversibles como irreversibles de los momentos magnéticos que tienen lugar al aplicar un campo externo. Sin embargo, el estado de remanencia de una

partícula monodominio (tras eliminar el campo), cambiará solamente debido a las transiciones irreversibles que hayan tenido lugar tras la aplicación y eliminación del campo, las cuales se pueden determinar por medida de las denominadas curvas de remanencia.^{5, 15, 22, 23} En la Fig. A-II.22 se muestran los dos tipos principales de curvas de remanencia: la curva de magnetización remanente isothermal (IRM) y la curva de desmagnetización remanente DC (DCD), medidas a partir de los estados desmagnetizados y saturados de la muestra respectivamente.

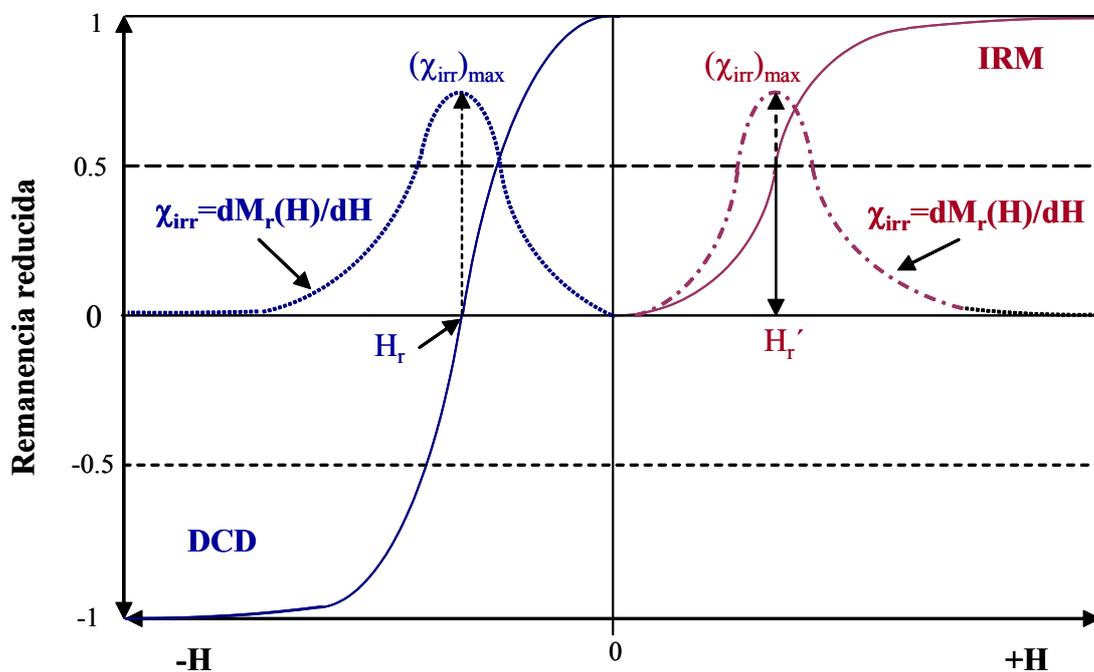


Fig. A-II.22.- Curvas de remanencia DCD y IRM en donde H_r es la coercitividad remanente y H_r' es el punto de media saturación. En trazo discontinuo se representa la derivada correspondiente de cada curva de remanencia.

La curva IRM se obtiene a partir de la muestra desmagnetizada por aplicación de un campo externo positivo H_1 que es posteriormente eliminado, midiendo la remanencia resultante M_r . Posteriormente se aplica otro campo de mayor intensidad H_2 y el proceso se vuelve a repetir hasta alcanzar la saturación. A partir de esta curva se obtiene el *campo de media saturación* (H_r').

Por otro lado, la curva DCD se obtiene a partir del estado de saturación de la muestra por medición de la remanencia (M_r) tras la aplicación de campos de desmagnetización crecientes, obteniéndose a partir de ella la *coercitividad remanente* (H_r). Hay que hacer notar que ambas curvas de remanencia aparecen normalizadas con respecto a la *remanencia de saturación* $M_r(\infty)$.

Diferenciando cualquiera de estas curvas (dM_r/dH), se obtienen valores de susceptibilidad de los cambios de magnetización irreversibles denominándose a dicha susceptibilidad como *susceptibilidad irreversible* (χ_{irr}), la cual puede ser representada frente al campo externo aplicado ($\chi_{irr}(H)$) (Fig. A-II.22), denominándose al valor máximo de la curva resultante como $(\chi_{irr})_{max}$. A partir de esta curva, se obtiene una representación detallada del *switching field distribution* (SFD), tal como se muestra en la Fig. A-II.22, cuyo valor se obtiene a partir de la anchura a media altura del máximo de la misma.^{5, 15, 22, 23} Hay que hacer notar que la medición de SFD es más apropiado hacerlo a partir de las curvas de remanencia, en lugar de a partir de las curvas de histéresis, puesto que no contribuyen los cambios reversibles de la magnetización.¹⁷

Por último, es interesante mencionar que en la tecnología de las grabaciones magnéticas, en donde se aplica en primer lugar un pulso magnético inverso a un material previamente saturado, que es eliminado posteriormente, la curva DCD es la más apropiada para la caracterización del material.¹⁵ Además, el valor del campo que reduce la magnetización remanente a cero (H_r) es más apropiado para la caracterización del medio magnético que su valor de coercitividad (H_c) obtenido a partir de las curvas de histéresis.¹⁵

A-II.7. DEPENDENCIA DE LA MAGNETIZACIÓN CON EL TIEMPO.

La dependencia de la magnetización con el tiempo ocurre en todos los sistemas magnéticos y fue observado en primer lugar por Street and Woolley (1949)²⁴ que usaron el término *viscosidad magnética* para describir este efecto. El fenómeno tiene su origen en la activación térmica de las transiciones sobre las barreras de energía que separan estados magnéticos estables, las cuales vienen dadas, en el caso de sistemas particulados, por la anisotropía intrínseca de las partículas, tal como se ha indicado en secciones anteriores.^{5, 25} En presencia de agitación térmica, una partícula tiene un tiempo de relajación

característico para la inversión de su magnetización que viene dado por la ley de Arrhenius-Néel (ecuación A-II.27) (Sección A-II.5.3):

$$1/\tau = f_0 \exp(-KV / k_B T)$$

A partir de esta ecuación podemos, en primer lugar, estimar el volumen crítico por debajo del cual se dará el comportamiento superparamagnético mencionado anteriormente. Considerando τ igual al tiempo de medida t , podemos dar para V :

$$V_p = (\ln t f_0) \kappa T / K \quad [A-II.40]$$

Considerando $t \sim 100$ s para medidas *cuasi-estáticas*, tenemos que $V_p \sim 25 \kappa T / K$. Este criterio permite conocer el volumen mínimo que deben tener las partículas para exhibir comportamiento ferromagnético y que, por tanto, sean de utilidad para medios magnéticos de grabación.

A partir de las ecuaciones A-II.27 y A-II.40, se espera un descenso de tipo exponencial en la magnetización remanente de la muestra con el tiempo, puesto que el volumen crítico aumenta linealmente con $\ln t$. Sin embargo este comportamiento no se observa experimentalmente, como consecuencia que todas las partículas no tienen ni el mismo tamaño ni la misma forma, originando, por tanto, una distribución de barreras de energía que da lugar a una distribución de los tiempos de relajación según se desprende de la ecuación A-II.27. En la práctica se observa una variación de M con t próxima a un comportamiento logarítmico, como consecuencia del sumatorio de la disminución exponencial de la magnetización de cada partícula. Este comportamiento logarítmico generalmente sigue la siguiente relación empírica:

$$M(t) = M(0) - S \ln(t/t_0) \quad [A-II.41]$$

en donde t_0 es un tiempo de medida inicial arbitrario, tomándose normalmente el valor de 1 s, y S es el coeficiente de dependencia con el tiempo, el cual se denomina también como coeficiente de viscosidad magnética. Este coeficiente viene dado por:

$$S = dM / d \ln t \quad [A-II.42]$$

y se obtiene en la zona en la que la imanación varía linealmente con $\ln t$, siendo S el valor de la pendiente de la recta (Fig. A-II.23).

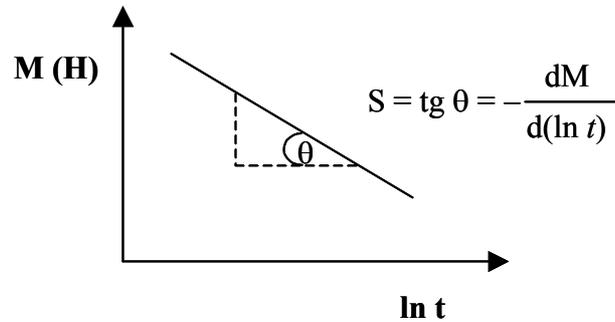


Fig. A-II.23.- Representación gráfica de la variación de la magnetización en función de $\ln t$ en presencia de un campo desimanador constante, para la determinación de la viscosidad magnética (S).

Es interesante mencionar que la viscosidad magnética (S) depende del campo aplicado y de la temperatura (Fig. A-II.24).^{4, 25} A temperatura constante, la variación de S con el campo aplicado tiene la forma de la Fig. A-II.24, alcanzando un valor máximo (S_{\max}) a un valor de campo próximo a H_r . En esta figura también se puede observar la dependencia de S_{\max} con la temperatura que, como es lógico, disminuye con una disminución de temperatura.

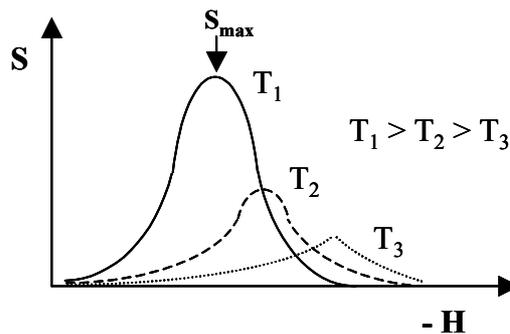


Fig. A-II.24.- Variación de la viscosidad magnética (S) con el campo aplicado y con la temperatura.

A-II.7.1. El Campo de Fluctuación y Volumen de Activación

Para facilitar la visualización de los efectos de la energía térmica sobre el momento magnético de una partícula, Néel²⁶ describió el efecto de la agitación térmica

como un campo magnético fluctuante. Néel mostró que el valor de este campo de fluctuación se puede determinar a partir de la medida de S ($S = dM/dlnf$) y de la susceptibilidad irreversible $\chi_{irr}(H)$ para un campo magnético aplicado constante.²⁷ El campo de fluctuación (H_f) viene dado por:

$$H_f(H) = S(H) / \chi_{irr}(H) \quad [A-II.43]$$

Los valores de campo de fluctuación dependen, además de la intensidad del campo aplicado, de la morfología y el tamaño de las partículas, así como de la naturaleza del material. Para un mismo material H_f será menor para partículas de mayor tamaño debido a la mayor estabilidad de éstas frente a la agitación térmica (menor fluctuación de los momentos magnéticos). Asimismo, las partículas con morfología elipsoidal, tienen un valor H_f mayor que las partículas esféricas, ya que la agitación térmica es más efectiva en las primeras.^{16, 28-29} En partículas metálicas, los valores del campo de fluctuación varían entre 8 y 10 Oe, siendo similares a los obtenidos en otros materiales utilizados en grabación magnética como el CrO_2 y la hexaferrita de bario, mientras que en partículas de $\gamma-Fe_2O_3$ se han obtenido valores de H_f de ~ 1 Oe en muestras cristalográficamente muy ordenadas.²⁹

Wohlfarth mostró que el campo de fluctuación está relacionado con un volumen crítico ó *volumen de activación* (V_a) de inversión de la magnetización (ecuación A-II.46).³⁰

$$H_f = \kappa_B T / V_a M_s \quad [A-II.44]$$

Este volumen de activación es el volumen más pequeño de material que invierte coherentemente su magnetización bajo la acción de la agitación térmica y, por tanto, es de importancia crítica en grabaciones magnéticas, puesto que, en principio, este volumen es el que determina (mejor que el tamaño de partícula) el bit de información más pequeño que puede ser almacenado.¹⁵ Para una temperatura dada es posible evaluar el orden de magnitud de este volumen de activación de acuerdo con la siguiente expresión:³¹

$$V_a = \kappa_B T (\chi_{irr})_{max} / M_s S_{max} \quad [A-II.45]$$

en donde el valor de viscosidad magnética que se utiliza en este cálculo es el valor máximo obtenido al representar S frente al campo, y χ_{irr} es el valor máximo obtenido de la derivada de la curva de desmagnetización remanente (DCD) tal como se vio en la sección anterior.

El cálculo del volumen de activación mediante el método descrito y su comparación con el volumen físico de las partículas (V_f) ha sido aplicado a sistemas particulados para su aplicación en medios de grabación, ya que se ha mostrado en varios trabajos que V_a influye notablemente sobre los valores de H_c del material, puesto que es sensible al mecanismo de inversión de la magnetización en las partículas.³²⁻³⁷ Así, en función de la relación V_a/V_f podemos distinguir los siguientes casos:

a) $V_a/V_f < 1$, indicaría que el modo de inversión de la magnetización en el interior de cada partícula es incoherente, siendo este caso muy común en los sistemas particulados.³²⁻³⁹

b) $V_a/V_f \sim 1$, indicaría que la inversión de la magnetización tiene lugar a través de un modo coherente, siendo éste el caso ideal con objeto de maximizar el valor de coercitividad de las partículas.³²⁻³⁹

c) $V_a/V_f > 1$, tiene lugar para sistemas en donde existen una interacciones de canje muy elevadas, comportamiento que es muy común en discos duros de Co.¹⁵

A-II.8. REFERENCIAS

1. P.V. Pávlov and A.F. Jojlov, *Propiedades magnéticas de los Sólidos* en: “Física del Estado Sólido” pp. 117-155 (1985).
2. B.D. Cullity, *Ferromagnetism* in: “Introduction to Magnetic Materials”, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, pp. 117-155 (1972).
3. G. Bate, *Proceedings of the IEEE*, **74** (1986) 1513.
4. M.P. Sharrock, *IEEE Trans. Magn.*, **25** (1989) 4374.
5. R.W. Chantrell and K. O’Grady, *Phys. D: Appl. Phys.*, **25** (1992) 1.
6. B.D. Cullity, *Magnetic Anisotropy* in: “Introduction to Magnetic Materials”, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, pp. 201-245 (1972).
7. H.P.J. Wijn, *Alloys between Fe, Co or Ni* in: “Magnetic Properties of Metals”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 37 (1991).
8. H.N. Bertram, *Proceeding of the IEEE*, **74** (1986) 1494.
9. H. Zijlstra, *Permanent Magnets: Theory* in: “Ferromagnetic Materials”, Vol. 3, Ed. E.P. Wohlfarth, North-Holland Publishing Company, pp. 37-104 (1982).
10. B.D. Cullity, *Domains and the Magnetization Process* in: “Introduction to Magnetic Materials”, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, pp. 287-352 (1972).
11. J. Frenkel and J. Dorfman, *Nature*, **126** (1930) 274.
12. X. Batlle and A. Labarta, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35** (2002) R15.
13. B.D. Cullity, *Fine Particles and Thin Films* in: “Introduction to Magnetic Materials”, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, pp. 383-438 (1972).
14. E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A240** (1948) 599.
15. K. O’Grady and H. Laidler, *J. Magn. Magn. Mater.*, **200** (1999) 616.
16. M.E. Schabes, *J. Magn. Magn. Mater.*, **95** (1991) 249.
17. A. Aharoni, *Phys. Stat. Sol.*, **16** (1966) 3.
18. F.E. Luborsky, *J. Appl. Phys.*, **32** (1961) 171S.
19. I.S. Jacobs and C.P. Bean, *Phys. Rev.*, **100** (1955) 1060.
20. C.P. Bean and J.D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, **30** (1959) 120S.
21. P. Gaunt, *Phil. Mag.*, **17** (1968) 263.
22. K. O’Grady, *IEEE Trans. Magn.*, **26** (1990) 1870.

23. M.P. Morales, C.J. Serna, K. O'Grady, L.S. Prichard, J.A. Hutchings, G.H. Milford and D.P.E. Dickson, *J. Magn. Magn. Mater.*, **193** (1999) 314.
24. R. Street and J.C. Woolley, *Proc. Phys. Soc. A*, **62** (1949) 563.
25. R.W. Chantrell, *J. Magn. Magn. Mater.*, **95** (1991) 365.
26. L. Néel, *Ann. Geophys.*, **5** (1949) 99.
27. M. El-Hilo, S.H. Uren, K. O'Grady, *IEEE Trans. Magn.*, **26** (1990) 244.
28. M.P. Morales, M. El-Hilo, K. O'Grady, *J. Magn. Magn. Mater.*, **140-144** (1995) 2211.
29. G. Bottoni, D. Candolfo and A. Cecchetti, *J. Magn. Magn. Mater.*, **193** (1999) 204.
30. E.P. Wohlfarth, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **14** (1984) L155.
31. D. Givord, H.S. Li and R. Perrier, *Sol. Stat. Comum.*, **51** (1984) 857.
32. G. Bottoni, *J. Magn. Magn. Mater.*, **120** (1993) 141.
33. M.P. Sharrock, *IEEE Trans. Magn.*, **35** (1999) 4414.
34. M. Stachen, M.P. Morales, M. Ocaña and C.J. Serna, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** (1999) 4465.
35. G. Bottoni, D. Candolfo, A. Cecchetti, A.R. Corradi and F. Masoli, *J. Magn. Magn. Mater.*, **104** (1992) 961.
36. G. Bottoni, D. Candolfo and A. Cecchetti, *J. Magn. Magn. Mater.*, **242** (2002) 335.
37. M.P. Sharrock, *IEEE Trans. Magn.*, **36** (2000) 2420.
38. A.M. de Witte, K. O'Grady and R.W. Chantrell, *J. Magn. Magn. Mater.*, **120** (1993) 187.
39. G. Bottoni, D. Candolfo and A. Cecchetti, *J. Appl. Phys.*, **82** (1997) 3809.