

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
Departamento de Química Inorgánica



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
FERRITAS OBTENIDAS POR  
PROCEDIMIENTOS DE  
"QUÍMICA SUAVE"  
A PARTIR DE  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>**

ANEXO

M<sup>a</sup> CARMEN BLESA DE LA PARRA  
Madrid, 1998

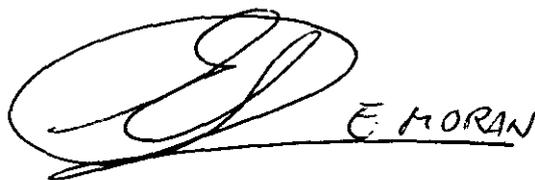
M<sup>a</sup> CARMEN BLESA DE LA PARRA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
FERRITAS OBTENIDAS POR  
PROCEDIMIENTOS DE  
"QUÍMICA SUAVE"  
A PARTIR DE  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>**

Memoria para optar al grado de  
**Doctor en Ciencias Químicas**

Director: Emilio Morán Miguélez  
Profesor Titular  
Departamento de Química Inorgánica

V<sup>o</sup> B<sup>o</sup>  
El Director del Trabajo



E. MORAN

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
Madrid, 1998

*A la memoria de mi padre  
y a mi madre*

*A Eduardo*







## AGRADECIMIENTOS

*El trabajo que aquí se presenta no podría haber llegado a su final, si no hubiera contado con la ayuda y colaboración de las personas y entidades a las que, desde estas páginas, quiero mostrar mi agradecimiento.*

*En primer lugar, mi gratitud ha de ser para el director de esta tesis, Dr. Emilio Morán Miguélez por las valiosas enseñanzas que me ha sabido transmitir a lo largo de estos años, por su apoyo y amistad brindados desde el primer día hasta el último y sobre todo, por haberme dado la extraordinaria oportunidad de entrar en el mundo de la Investigación, con el que me siento ya plenamente identificada.*

*Este trabajo se ha realizado en el departamento de Química Inorgánica, por lo que debo agradecer a todo su personal y en especial a su director, Dr. José González Calbet, el permitirme el uso de sus instalaciones y poner a mi disposición todos los medios con los que he podido contar.*

*Igualmente tengo que dar las gracias más sinceras, a D. Miguel Angel Alario Franco, catedrático de Química Inorgánica por haberme permitido pertenecer a su grupo de investigación, para poder realizar esta tesis. Soy consciente que sin su ayuda, siempre desde una posición de respeto y discreción, nunca habría conseguido mi propósito. Mi reconocimiento asimismo a su gran talla científica.*

*Una parte importante de esta tesis, ha sido el estudio realizado mediante difracción de neutrones a algunas de las muestras presentadas. Por tal motivo, tengo que expresar mi agradecimiento al Dr. Ulises Amador -quien realizó la toma de datos en el laboratorio de Riso- por su valiosa ayuda en la interpretación de los resultados; además me ha demostrado ser un excelente compañero y un gran científico, por lo que, en este caso, mi gratitud es doble.*

*Tampoco puedo olvidarme de agradecer muy sinceramente a los Drs. Jesús Tornero y Nieves Menéndez de la Universidad Autónoma de Madrid, la obtención de los espectros Mössbauer, y las enseñanzas recibidas en este campo, así como las muchas tardes pasadas juntos discutiendo los resultados.*

*Un recuerdo muy especial, al Dr. José Manuel Saniger del Centro de Instrumentos de la Universidad Autónoma de México, por su contribución en los estudios realizados, mediante espectroscopia Infrarroja, a las "espinelas del benzoico" y por todas las aportaciones recibidas. Mi reconocimiento asimismo, a la Dra. Esther Mata Zamora por su paciencia en la toma de datos.*

*Gracias también a los Drs. Flaviano García Alvarado y Alois Khun de la Universidad San Pablo-CEU, por la ayuda prestada en las reacciones de extracción y a los que recuerdo, en su tiempo de pertenencia a este grupo, como muy buenos compañeros.*

*Igualmente, gracias al Dr. Regino Sáez-Puche por la supervisión de los estudios de magnetismo.*

*A los Drs. Jacobo Santamaría y Carlos León del departamento de Física Aplicada de la UCM, quiero agradecer las facilidades y apoyo recibidos para la realización de los experimentos de conductividad eléctrica.*

*Debo dar las gracias igualmente, a los Drs. Maite Colomer y José Ramón Jurado del Instituto de Cerámica y Vidrio, por sus consejos y orientaciones en determinados aspectos de este trabajo, así como por el interés mostrado en todo momento.*

*Mi gratitud a los Drs. Carlos Serna y Rosa Rojas del Instituto de Materiales de Madrid por la realización respectivamente, de los espectros en el Infrarrojo y experimentos de Análisis Térmico. También quiero agradecer la colaboración recibida de los Drs. Salas Pelegrín, del servicio de análisis del Centro de Instrumentación de la Universidad de Granada, por los estudios termogravimétricos realizados con la técnica Gram-Schmidt.*

*A pesar del tiempo transcurrido, no quiero olvidarme en esta ocasión de dar las gracias a la Dra. Carolina Torró de la Universidad de Santiago, por las medidas magnéticas realizadas a las muestras de mi primera etapa de investigación y por su compañía en el "Inorganic Chemistry Meeting" de 1993.*

*Mi reconocimiento también al Dr. Julián Velázquez del servicio de DRX de la UCM, por todo el trabajo realizado y la amabilidad con la que siempre me ha atendido. Asimismo, a D. Fernando Rojas, técnico del magnetismo, quiero agradecer su interés en la realización de las medidas.*

*Agradezco a la directora del Centro de Espectrometría Atómica de la UCM, Dra. M<sup>ª</sup> Teresa Larrea y a sus ayudantes Olga e Isabel, la realización de los experimentos de ICP.*

*Mi gratitud a D. Jesús González Casablanca del Centro de Microscopía "Luis Bru", por la obtención de las fotos de SEM; en este contexto, no puedo olvidar a Marisol Martín de mi grupo de investigación, por la realización de las últimas fotos y que tan amablemente se dispuso a tomar a pesar de las prisas...*

*Quiero dejar constancia de lo importante que han sido para mí, los compañeros del grupo de investigación con los que, a lo largo de todos estos años, he tenido la oportunidad de trabajar y por ello doy las gracias a Irene (a la que paso el testigo...); a M<sup>ª</sup> José, Carmeta y Elena, ya "casi" doctoras y con las que estoy compartiendo estos últimos días de "stress"; a Susana a la que también agradezco sus observaciones en los resultados de conductividad; a Luis y a Javier, y a otros que -aunque ya no están aquí- también tiene un sitio en estas páginas, como Christian, Alejandro, Tona, Azael, Yolanda, Philippe,... a todos mi gratitud. También quiero mencionar expresamente a M<sup>ª</sup> Jesús por lo que me aportó en enseñanzas y compañía en aquellas duras jornadas de soledad compartidas en el verano del 97.*

*Asimismo mi reconocimiento a todos y cada uno de los miembros del Tribunal que habrá de juzgar esta Memoria, tanto por la amabilidad con la que se han prestado a ello, como por el tiempo que la lectura del trabajo y demás trámites le hayan podido suponer.*

*No sería justo que olvidase mencionar la contribución que, en el desarrollo de esta tesis, ha tenido la dirección del Colegio S. Patricio, por estar haciendo compatible en todo momento, mi trabajo docente en ese centro con mi labor investigadora; a todos sus miembros mi agradecimiento más sincero y en especial a D. Gabriel Castellano que fue el primero que creyó en mí y en esta aventura. También gracias a mis compañeros por la ayuda directa o indirecta que han tenido que prestarme. Por último, quiero agradecer a mis alumnos, quienes probablemente no van a leer nunca estas líneas, el haber tenido que "aquantar" en cierto modo, la difícil tarea que yo tenía asumida realizando esta tesis y siendo su profesora.*

*No puedo olvidar tampoco dar las gracias a Alberto Cánovas y a Antonio Alonso, por la limpieza de virus informáticos que hicieron en mi ordenador en agosto del 97; sin su ayuda habría perdido la mitad del trabajo*

que hoy aquí se presenta, así que para mí, ambos han resultado importantísimos.

A Ana y Alejandro Blecua mi reconocimiento por todos los favores prestados y la importante labor de encuadernación realizada; y a M<sup>ª</sup> Angeles gracias por haber estado siempre a mi lado.

A Sofía quiero darle las gracias por la realización de algunos de los dibujos que aquí figuran y por su compañía.

Y ya, sólo me resta pedir perdón a mi familia por no haberme visto prácticamente en este último año y decirles que su comprensión ha sido esencial para mí.

Finalmente, tengo que hacer constar que la más valiosa de las ayudas en lo personal, la he recibido de Eduardo sin el cual nunca habría podido "soportar" los difíciles momentos vividos hasta acabar este trabajo.

Madrid, Mayo de 1998.

# **INDICE**



# INDICE

## I. INTRODUCCIÓN

### I.1.- Métodos Alternativos de Síntesis de sólidos: Aplicación a la síntesis de Ferritas

I.1.1.- <i>Introducción</i> -----	21
I.1.2.- <i>Métodos Cerámicos Alternativos</i> -----	23
I.1.3.- <i>Procedimientos de "Química Suave"</i> -----	27
I.1.4.- <i>Bibliografía</i> -----	39

### I.2.- El Óxido Mixto $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$

I.2.1.- <i>Antecedentes</i> -----	42
I.2.2.- <i>Estructura y Propiedades</i> -----	46
I.2.3.- <i>Bibliografía</i> -----	51

### I.3.- Ferritas con Estructura Espinela

I.3.1.- <i>Introducción</i> -----	53
I.3.2.- <i>Estructura espinela</i> -----	56
I.3.3.- <i>Distribución catiónica en las espinelas</i> -----	65
I.3.4.- <i>Interacciones magnéticas en la estructura espinela</i> -----	75
I.3.5.- <i>Aplicaciones de las ferritas con estructura tipo espinela</i> -----	86
I.3.6.- <i>Bibliografía</i> -----	90

I.4.- <i>Objetivos</i> -----	92
------------------------------	----

## II. EXPERIMENTAL

### II.1.- Síntesis

II.1.1.- <i>Síntesis del óxido <math>\alpha</math>-NaFeO<sub>2</sub></i> -----	95
II.1.2.- <i>Síntesis de Materiales</i> -----	97
II.1.3.- <i>Bibliografía</i> -----	102

### II.2.-Técnicas de Caracterización

II.2.1.- <i>Espectrometría de Emisión con fuente de Plasma</i> -----	103
II.2.2.- <i>Técnicas Difractométricas</i> -----	104
II.2.2.1.- <i>Difracción de Rayos X (DRX)</i> -----	104
II.2.2.2.- <i>Difracción de Neutrones (DN)</i> -----	107
II.2.3.- <i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i> -----	108
II.2.4.- <i>Medidas Magnéticas</i> -----	110
II.2.5.- <i>Espectroscopía Mössbauer de <sup>57</sup>Fe (EM)</i> -----	111
II.2.6.- <i>Espectroscopía Infrarroja (IR)</i> -----	113
II.2.7.- <i>Análisis Térmico</i> -----	115
II.2.8.- <i>Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIC)</i> -----	116
II.2.9.- <i>Bibliografía</i> -----	118

### III. REACCIONES ÁCIDO-BASE

III. Reacciones Ácido-Base -----	121
----------------------------------	-----

#### III.1.- Reacciones en Medio Acuoso

III.1.1.- <i>Síntesis</i> -----	122
III.1.1.1.- <i>Reacción en agua pura</i> -----	123
III.1.1.2.- <i>Reacción en ácido acético diluido</i> -----	124
III.1.1.3.- <i>Reacción en medio alcalino</i> -----	125
III.1.2.- <i>Caracterización</i> -----	127
III.1.2.1.- <i>Análisis Químico</i> -----	127
III.1.2.2.- <i>Difracción de Rayos X</i> -----	128
III.1.2.3.- <i>Espectroscopía Infrarroja (IR)</i> -----	136
III.1.2.4.- <i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i> -----	138
III.1.2.5.- <i>Medidas Magnéticas</i> -----	144
III.1.2.6.- <i>Espectroscopía Mössbauer</i> -----	152
III.1.3.- <i>Conclusiones</i> -----	158
III.1.4.- <i>Bibliografía</i> -----	159

#### III.2.- Reacciones en Medio Orgánico (ácido Benzoico fundido)

III.2.1.- <i>Síntesis</i> -----	162
III.2.2.- <i>Caracterización</i> -----	163
III.2.2.1.- <i>Difracción de rayos X</i> -----	163
III.2.2.2.- <i>Técnicas Analíticas</i> -----	168
III.2.2.3.- <i>Medidas Magnéticas</i> -----	182
III.2.2.4.- <i>Espectroscopía Mössbauer</i> -----	184
III.2.2.5.- <i>Espectroscopía IR</i> -----	188
III.2.3.- <i>Conclusiones</i> -----	203
III.2.4.- <i>Bibliografía</i> -----	205

## IV.- REACCIONES DE INTERCAMBIO CATIONICO

IV.- Reacciones de Intercambio Catiónico -----	209
IV.1.- Síntesis -----	211
IV.2.- Caracterización -----	217
IV.2.1- <i>Espectrometría de Emisión con fuente de Plasma</i> -	217
IV.2.2.- <i>Difracción de Rayos X</i> -----	219
IV.2.3.- <i>Microscopía Electrónica de Barrido</i> -----	238
IV.2.4.- <i>Espectroscopía Mössbauer</i> -----	242
IV.2.5.- <i>Medidas Magnéticas</i> -----	260
IV.2.6.- <i>Difracción de Neutrones</i> -----	271
IV.3.- Conclusiones -----	288
IV.4.- Bibliografía -----	289

## V.- REACCIONES DE EXTRACCIÓN

V.- Reacciones de Extracción -----	293
V.1.- Síntesis -----	294
V.2.- Caracterización	
V.2.1.- <i>Espectrometría de Emisión con fuente de Plasma</i> -	297
V.2.2.- <i>Difracción de rayos X</i> -----	297
V.2.3.- <i>Espectroscopía Mössbauer</i> -----	300
V.2.4.- <i>Bibliografía</i> -----	302

V.3.- Medidas de Conductividad Eléctrica:  
Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIC)

V.3.1.- <i>Introducción</i> -----	303
V.3.2.- <i>Estudio de la Conductividad Eléctrica en el material</i> <i><math>\alpha</math>-NaFeO<sub>2</sub></i> -----	304
V.3.3.- <i>Estudio de la Conductividad Eléctrica en la fase</i> <i>Na<sub>0,9</sub>FeO<sub>2</sub></i> -----	319
V.3.4.- <i>Conclusiones</i> -----	328
V.3.5.- <i>Bibliografía</i> -----	329

VI.- RECAPITULACIÓN

VI.- <i>Recapitulación</i> -----	333
----------------------------------	-----

VII.- ANEXOS

VII.1.-Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIC)

VII.2.-Espectroscopía Mössbauer (EM)



**I**

**INTRODUCCIÓN**



## I.1.-MÉTODOS ALTERNATIVOS DE SÍNTESIS DE SÓLIDOS: APLICACIÓN A LA SÍNTESIS DE FERRITAS

### *I.1.1-Introducción*

Cuando se trata de obtener materiales sólidos inorgánicos en general y en especial cuando se trata de óxidos, uno de los procedimientos más empleados tradicionalmente ha sido el llamado “método cerámico”<sup>1</sup>, que como se sabe consiste esencialmente en mezclar de la forma más íntima posible compuestos conteniendo los metales que se desea formen parte del material en cantidades estequiométricas adecuadas y someter dicha mezcla a un tratamiento térmico a altas temperaturas, de manera que tenga lugar una reacción química en estado sólido que origine el producto buscado<sup>2</sup>.

Los compuestos de partida son frecuentemente los óxidos simples puros del metal correspondiente, pero en muchas ocasiones se emplean también en forma de sales inorgánicas como nitratos, carbonatos, ... o también orgánicas como acetatos, oxalatos formiatos, etc. La ventaja adicional que supone el empleo de sales reside en que a las altas temperaturas de reacción y al aire, se descomponen generando óxidos finamente divididos y con ello se produce un aumento de la reactividad y de la superficie de contacto entre las fases a reaccionar. En cualquier caso, los componentes se someten a un intenso molturado repetidas veces para contribuir a mejorar este último aspecto.

El inconveniente más importante de este método va ligado a las altas temperaturas de reacción que se precisan, a veces hasta 2000 °C, lo que limita bastante al mismo, en especial para usos industriales, por su elevado consumo de energía y por los problemas de diseño que conlleva. Tampoco hay que olvidar que operando a altas temperaturas pueden aparecer reacciones no deseadas entre el material y las paredes del contenedor donde sucede el proceso y también podría ser importante la pérdida por volatilidad de algún componente, lo que produciría cambios en la composición de

forma incontrolada.

Otro aspecto a tener en cuenta, es el relativo a la velocidad del proceso. La primera parte de una reacción en estado sólido suele ser rápida al llevarse a cabo a través de la frontera de fase en el punto de contacto entre los dos componentes, pero posteriormente el proceso se ve ralentizado cuando va teniendo lugar la difusión de los componentes a través de la fase producto, con distancias de difusión a veces muy elevadas -dependientes del tamaño de partícula-, de tal modo que cuando aumenta el grosor del producto, inevitablemente la velocidad del proceso decae y esto obliga a realizar moliendas intermedias y tratamientos térmicos prolongados. Estos hechos, por otra parte, pueden generar algún inconveniente más, como es la introducción de impurezas que a las elevadas temperaturas de síntesis podrían reaccionar también y que en cualquier caso serán de difícil eliminación.

Además, es frecuente la aparición de productos inhomogéneos, fuertemente aglomerados y con distribución de tamaños y morfología de partículas muy diversos, algo que por su parte, exige tratamientos mecánicos para acondicionar y homogeneizar el producto con vista a posteriores procesos de sinterización <sup>3</sup>.

Como se indica en la sección I.3.5, muchas de las ferritas con aplicaciones de interés -para grabación magnética, catálisis, tinta de impresión, ...- requieren que el material se encuentre en forma de polvo disperso. Obviamente el tratamiento a altas temperaturas origina procesos de sinterización que reducen notablemente la dispersión, superficie específica etc., y hacen desaconsejable este método cuando se buscan esas aplicaciones posteriores.

Para evitar estos problemas se están desarrollando nuevas técnicas de síntesis en la preparación de óxidos mixtos que, por otra parte proporcionan una vía para obtención de nuevas fases o bien fases metaestables que serían imposibles de preparar por métodos cerámicos <sup>2</sup>.

### *I.1.2- Métodos Cerámicos Alternativos*

Como es sabido el método de síntesis tiene una gran importancia en las propiedades de un material y gran parte de sus características texturales, microestructurales, morfológicas, etc., así como una determinada distribución catiónica, van a estar directamente ligadas al modo de preparación o a los tratamientos posteriores. De aquí que hagamos a continuación, una revisión de los diferentes procedimientos que sirven de alternativa al tradicional método cerámico, lo que por otra parte, nos va a permitir situar en su contexto a los que hemos elegido en la preparación de los compuestos que se presentan en esta memoria.

Uno de estos métodos alternativos es la obtención directa del óxido por *coprecipitación*, procedimiento que permite la precipitación de iones en solución, por adición de un precipitante, cambios de temperatura y /o presión etc., en una disolución próxima a la saturación.

El proceso discurre por una nucleación inicial y posterior crecimiento de las partículas. El ion que acompaña al precipitante y los iones extraños presentes en la disolución son adsorbidos sobre la superficie de los cristales de forma que varían la velocidad de crecimiento y morfología de las partículas. Precipitaciones lentas conducen a partículas anisométricas, pero velocidades excesivas provocan la formación de partículas muy pequeñas con la inclusión de iones extraños.

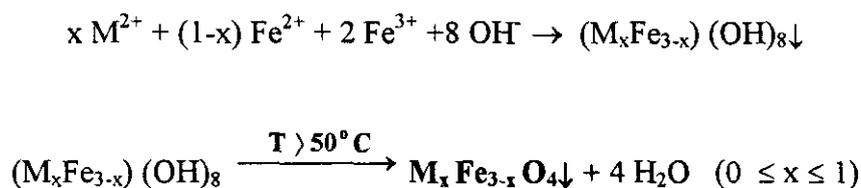
En esta técnica de precipitación se parte de soluciones de sales -sulfatos, nitratos, cloruros, ...- las cuales a su vez se precipitan con distintos aniones -hidróxidos, carbonatos, oxalatos, ...-<sup>4</sup>

En este proceso además de controlar la concentración de las sales a precipitar para conseguir una determinada composición, se exige el control de pH, tiempo y temperatura de tratamiento que modificarán las características del material a obtener, como morfología, tamaño o superficie específica.<sup>5</sup>

Bien por precipitación directa o bien por precipitación y posterior tratamiento hidrotermal, se consiguen por este método óxidos con tamaño de partícula muy pequeño y en consecuencia elevada superficie específica.

Este método de coprecipitación se emplea especialmente en la preparación de ferritas. A modo de ejemplo, presentamos algunos casos.

En general, se parte de una disolución de Fe (III), Fe (II) y M (II) en las proporciones adecuadas que permitan obtener la composición  $M_x^{II} Fe_{1-x}^{II} Fe_2^{III} O_4$ ; Se añade una base apropiada que provoque la precipitación y se calienta a temperaturas moderadas (50-100 °C). El proceso que tiene lugar puede resumirse así:



Así se consiguen materiales con tamaño de partícula entre 60 y 200 Å<sup>6,7</sup>.

Sabido es que en la preparación de soluciones sólidas por coprecipitación se utiliza una amplia gama de aniones como hidróxidos, carbonatos, oxalatos, ... de estos el oxalato es uno de los más empleados tanto a nivel industrial como de laboratorio. Por coprecipitación con él se pueden preparar ferritas tales como  $Ni_x Zn_{1-x} Fe_2 O_4$ <sup>8</sup>,  $Mn_x Zn_{1-x} Fe_2 O_4$ <sup>8</sup> y  $MFe_2 O_4$ <sup>9</sup> (M = Ni, Zn).

Otro método alternativo es el llamado *sol-gel*. En esta técnica se provoca la formación de un *gel* -sólido coloidal inmerso en un fluido- por eliminación de disolvente a partir de una dispersión de partículas coloidales discretas -*sol*- que contiene los reactivos en forma de óxido o hidróxido, de forma que se evita la difusión y la segregación de las diferentes especies. El gel obtenido se calcina y se obtiene así un producto cristalino en polvo. Este procedimiento es muy empleado en la síntesis de óxidos con fines catalíticos ya que se obtienen sólidos de elevada superficie específica. El inconveniente que plantea es que no es fácil el control de la estequiometría del

precipitado y que es probable que en el proceso de precipitación se arrastren impurezas provenientes de las disoluciones, de difícil eliminación dado el pequeño tamaño de las especies precipitadas.

Este método ha sido puesto de relieve como procedimiento especialmente útil, en la preparación de diversos óxidos de hierro -hematita, maghemita, magnetita-, cuando se persigue el control de determinada morfología o tamaño. Cabe destacar la síntesis en forma de película delgada de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> propuesto por Takahashi *et al.*<sup>10</sup>, o el más reciente de G. M. Costa *et al.*<sup>11</sup>.

Se suelen emplear para la formación del gel, entre otros agentes, ácido cítrico, oxalatos, carbonatos, etc. Dependiendo del anión, el óxido final puede presentar una superficie específica diferente. Y así, la espinela ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenida a 600 °C a partir de carbonato presenta una superficie de 2.8 m<sup>2</sup>/g, a partir de citratos 8.4 m<sup>2</sup>/g y a partir de oxalatos de 13.7m<sup>2</sup>/g.<sup>12</sup>

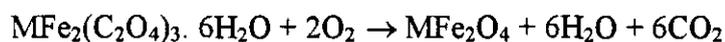
Por esta técnica se pueden preparar también, entre otros compuestos, ferritas de cobalto con fines catalíticos<sup>13</sup> y ferritas de níquel<sup>14</sup>, así como diversas manganitas.

Existen también las llamadas técnicas de *vaporización* como métodos de síntesis novedosos y que básicamente consisten en la generación de microvolúmenes de disolventes que contengan las sales en solución. El disolvente se elimina muy rápidamente por evaporación bien en un horno o bien por extracción sobre otro, evitando así la segregación de componentes. Entre los procedimientos de síntesis por vaporización está el “*spray drying*”, que ha sido empleado para la obtención de una ferrita de Mn-Zn.<sup>15</sup> Se forma una sal compleja de formiato-citrato de Mn-Zn-Fe, se atomiza la solución acuosa sobre etanol; el producto se calcina y se obtiene la citada ferrita.

Una variación de este método es el “*spray pyrolysis*” -descomposición por evaporación de soluciones-, que consiste en pulverizar la solución en un horno de manera que se elimina el disolvente y se calcina la sal en el mismo proceso.

Como cierre en esta sección de métodos alternativos, incluimos el llamado método del *precursor*, que consiste en la preparación de una fase sólida única capaz de contener una mezcla homogénea a escala atómica de los productos a la temperatura más baja posible; esto es pues, la preparación de un compuesto químico con los reactivos exactamente a la estequiometría requerida. Esta fase sólida que se llama *precursor*, por tratamiento térmico conduce al producto buscado con la estequiometría prevista. El método entre otras cosas hace posible un control sobre las proporciones relativas de los cationes.

Este método fue empleado por Wickham *et al.*<sup>16,17</sup>, para preparar ferritas de composición  $MFe_2O_4$  ( $M = Mn^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$  o  $Zn^{II}$ ) mediante descomposición por calentamiento al aire de oxalatos coprecipitados de  $Fe^{II}$  y de  $M^{II}$ ):



Además de oxalatos estos autores emplean otros precursores como las hidroxisales orgánicas,  $M_3Fe_6(CH_3CO_2)_{17}O_3(OH) \cdot 12C_5H_5N$ , en la preparación de ferritas estequiométricas de los metales divalentes citados anteriormente.

También se emplean precursores con aniones inorgánicos entre los que cabe destacar cromatos y/o dicromatos -para la obtención de cromitas-, carbonatos, hidroxinitratos, hidróxidos y oxihidroxidos de diferentes metales de transición, estos últimos especialmente indicados para preparar diversos óxidos ternarios de metales divalentes. Por ejemplo la fase  $\delta$ -FeOOH, que admite varios cationes en su composición, ha servido de precursor en la preparación de ferritas de Ni, Mn o Co. Por un procedimiento electroquímico, Petit<sup>18</sup>, sintetizó las fases  $\delta$ -FeOOH pura con porcentajes variables de los metales antes citados, todos ellos en estado de oxidación (III); por descomposición térmica a alta temperatura del producto obtenido, consigue la ferrita correspondiente, mientras que a bajas temperaturas, la descomposición térmica conduce a una mezcla de hematita y del óxido estable del otro catión, respectivamente, NiO,  $Co_3O_4$  y  $\alpha$ - $Mn_2O_3$ . Otros trabajos posteriores,<sup>19</sup> estudian la sustitución en el  $\delta$ -FeOOH por metales divalentes como Zn, Mg, Cd y Ca, consiguiendo productos de

estequiometría  $\delta\text{-Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}$  y cuya descomposición térmica origina fases relacionadas con  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; algo que por otra parte es explicable dada la semejanza estructural entre este último óxido y el  $\delta\text{-FeOOH}$ <sup>20</sup>. Este hecho, ha sido por otro lado corroborado al comprobar la relativa facilidad de conversión entre  $\delta\text{-FeOOH}$  y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>21</sup>. Otros trabajos<sup>22</sup>, ponen de relieve igualmente, la idoneidad como alternativa al método cerámico del empleo de precursores inorgánicos -carbonatos y oxihidróxidos- en la preparación de óxidos mixtos de Mn, Fe, y Co.

### *I.1.3- Procedimientos de "Química Suave"*

Los métodos de síntesis que se realizan a temperaturas moderadas han tenido un amplio desarrollo en los últimos tiempos y en contrapartida a los métodos que emplean altas temperaturas de trabajo y que en la literatura anglosajona son llamados "*hard chemistry*", se les viene denominando desde mediados de los años setenta "*soft chemistry*" o "*chimie douce*", término introducido por Rouxel y Livage. Un volumen especial dedicado a estos procedimientos aparece en *Revue de Chimie Minéral*<sup>23</sup>, así como en diversos tratados de Química de Estado Sólido<sup>2,24</sup>.

La "*química suave*", comprende varios tipos de reacciones tales como: *intercalación-inserción, desintercalación-desinserción, hidrólisis, intercambio iónico, redox, crecimiento de cristales por vía electroquímica*, etc. Todos ellos tienen en común ciertas características como puede ser la alta movilidad iónica de alguno de los componentes que intervienen y por consiguiente un alto potencial químico; además, estas reacciones con frecuencia suceden por un mecanismo topotáctico dada la estrecha relación estructural entre reactivos y productos<sup>25</sup>. Estos hechos tendremos ocasión de poderlos comprobar en las reacciones ácido-base y en los procesos de intercambio catiónico, llevados a cabo en la ferrita de sodio  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (Capítulos III y IV).

Algunas de las reacciones que se han citado, han sido y siguen siendo objeto de estudio de una forma muy extensa, tal es el caso del desarrollo de materiales como baterías recargables de estado sólido por la vía de la intercalación / inserción; entre los que cabe que citemos el caso del material objeto de estudio en este trabajo  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ,

que se presenta como batería recargable de sodio <sup>26</sup>, aunque sin duda son las baterías de litio las que mayor número de estudios vienen aportando desde hace casi 20 años <sup>27</sup> y que se señalan como los materiales capaces de sustituir a las ya convencionales baterías de níquel-cadmio o ácido-plomo por sus mejores prestaciones.

De forma general una reacción de *intercalación o inserción* se define como aquella en la que una especie química móvil que se llama “huesped” (M), se introduce en el interior de un sólido denominado “anfitrión” (A), el cual deberá poseer posiciones vacías interconectadas ( $\square$ ) capaces de alojar al “huesped”. Este proceso se puede esquematizar así:



Son muchos los sistemas tanto 3D (rutilo, perouskitas, espinelas, ...), como 2D (dicalcogenuros de metales de transición, trióxido de molibdeno, grafito,...) e incluso 1D (sulfuros ternarios de metales alcalinos, tricalcogenuros de molibdeno o niobio etc.), que se muestran como materiales anfitrión susceptibles de sufrir reacciones de intercalación o inserción.

En este sentido la familia de compuestos con estructura espinela, han sido objeto de muchas reacciones de inserción de litio dando origen a compuestos que pueden ser útiles en el campo de las baterías de estado sólido. Como ejemplo podemos citar el caso de intercalación de Litio en la espinela  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  <sup>28</sup>, inserción que puede darse incluso a temperatura ambiente.

Por su parte la química de *desintercalación-desinserción*, ha permitido la preparación de numerosa fases metaestables <sup>29</sup>, y al igual que en el procedimiento inverso antes descrito, se observa que tiene lugar una fuerte retención de la estructura matriz en el proceso de extracción. Puede esquematizarse el mismo así:



Podemos citar entre los agentes oxidantes más empleados, a  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  (tetrafluoroborato de nitronio),  $\text{NO}_2\text{PF}_6$  (tetrafluorofosfato de nitronio) -de gran poder oxidante- y otros con menor poder, como  $\text{I}_2$  y  $\text{Br}_2$  en acetonitrilo. Este último ha sido el

utilizado en nuestro caso para la preparación de fases deficitarias en sodio procedentes del  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, a fin de poder evaluar su conductividad iónica y compararla con la del material de partida (Capítulo V).

Como se describe en el capítulo siguiente (I.2), el compuesto  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, se muestra como un material que experimenta fácilmente las reacciones de “química suave”, fundamentalmente debido a su estructura de carácter bidimensional.

Cabe citar asimismo, al óxido mixto LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> -de estructura espinela-, en el que también se dan las reacciones de extracción / inserción. Éste se presenta como un excelente material en baterías recargables de litio; un reciente estudio sobre la relación entre la capacidad carga-descarga de este material y su cristalinidad, muestra como afecta esta última a las cualidades y prestaciones del mismo como batería de estado sólido.<sup>30</sup>

En cuanto a las reacciones de *hidrólisis* podemos incluir, tanto a las que suceden en medio acuoso neutro, como a las que tienen lugar en medios ácidos o básicos diluidos, habiendo encontrado en la bibliografía muchos casos y con compuestos de partida bien distintos, lo que nos da idea de la extensión de este método para la preparación de materiales sólidos, si bien los compuestos obtenidos son a veces fases metaestables.

Por este procedimiento ha sido obtenida una nueva forma de TiO<sub>2</sub>, llamada TiO<sub>2</sub> (B), a partir de K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> cuando se somete a una reacción de hidrólisis con ácido nítrico diluido<sup>31</sup>, primero se forma el hidrato H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.H<sub>2</sub>O que secado a vacío y por tratamiento térmico a 500 °C, origina la fase TiO<sub>2</sub> (B), que a su vez tiene propiedades semejantes al VO<sub>2</sub> y puede sufrir reacciones de inserción con n-Buli o también electroquímicamente.

Otro ejemplo que podemos incluir aquí, es la preparación de una nueva variedad de Ni(OH)<sub>2</sub>, a partir de NaNiO<sub>2</sub> por reacción a temperatura ambiente con agua pura, teniendo lugar una reacción de intercambio, seguida de una reducción<sup>32</sup>.

Por otro lado, las reacciones de hidrólisis han tenido especial significación en la preparación de óxidos de molibdeno y wolframio<sup>33</sup>. En esta línea, se ha preparado una fase ortorrómbica de MoO<sub>3</sub> con especiales características morfológicas y estructurales, por hidrólisis en medio ácido diluido (HNO<sub>3</sub>), a partir de K<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub><sup>34</sup>.

Por último, abordaremos a continuación los procesos de “química suave” por la vía del *intercambio iónico*.

Las reacciones de intercambio iónico son conocidas desde hace mucho tiempo y han sido llevadas a cabo en muchos medios distintos, como zeolitas, micas, resinas sulfónicas, fosfatos ácidos, etc. Los primeros trabajos se realizaron con fines industriales para estudios edafológicos, ablandamiento de aguas, electrodiálisis a altas temperaturas, inmovilización de residuos radiactivos, preparación de membranas de cambio iónico, ...

Dependiendo del uso que se vaya a dar al intercambiador, las características que habrá de reunir el mismo serán bien distintas; y así, en tecnología nuclear se requerirá una matriz con alta resistencia a radiaciones ionizantes y a agentes oxidantes; en hiperfiltraciones será preciso alta permeabilidad al agua y baja a la sal; en electrodiálisis una alta conductividad eléctrica y baja permeabilidad al agua serán deseables, y para estudios teóricos se necesitará una buena información de la estructura cristalina así como posición de las cargas fijas, contraiones etc.

Las reacciones de intercambio iónico pueden realizarse tanto en disolución como en diversos medios fundidos, siendo este último caso una vía especialmente útil en la preparación de sólidos inorgánicos de estructuras muy diversas y con frecuencia metaestables<sup>35</sup>.

Además de los ya mencionados intercambiadores clásicos, existen otros compuestos susceptibles de sufrir este tipo de reacciones; tal es el caso de las β-alúminas (estructuras β y β’), llamados “conductores iónicos rápidos” por sus excelentes propiedades como tales, y que representan una familia de compuestos con

acentuadas propiedades como intercambiadores selectivos. La razón de su fácil intercambio hay que buscarla en su estructura que proporciona "canales interconectados" a través de los cuales se realiza una rápida difusión iónica.

Así las  $\beta$  y  $\beta''$  alúminas de sodio, han sido utilizadas ampliamente en reacciones de intercambio catiónico del sodio por cationes monovalentes ( $\text{Li}^I$ ,  $\text{K}^I$ ,  $\text{Ag}^I$ ,  $\text{Tl}^I$ ,  $\text{Cu}^I$ , ... y diversas especies protonadas)<sup>36</sup>, o por divalentes ( $\text{Ca}^{II}$ ,  $\text{Sr}^{II}$ ,  $\text{Ba}^{II}$ ,  $\text{Pb}^{II}$ ,  $\text{Zn}^{II}$ ,  $\text{Cd}^{II}$ ,  $\text{Mn}^{II}$ ,  $\text{Eu}^{II}$ ,  $\text{Ni}^{II}$ ,  $\text{Co}^{II}$ ,  $\text{Sn}^{II}$ , ...) e incluso trivalentes ( $\text{Cr}^{III}$ ,  $\text{Bi}^{III}$ ,  $\text{Nd}^{III}$ ,  $\text{Yb}^{III}$ ,  $\text{Sm}^{III}$ ,  $\text{Eu}^{III}$ ,  $\text{Gd}^{III}$ ,  $\text{Tb}^{III}$ ,  $\text{Dy}^{III}$ ,  $\text{Er}^{III}$ , ...). Especialmente interesantes han resultado los intercambios de sodio en la  $\beta$ -alúmina  $\text{Na}_{1.67}\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}$  por lantánidos, que originan materiales con potenciales aplicaciones como láseres de estado sólido y dispositivos electroópticos

37

De estructura semejante a las  $\beta$ -alúminas son las  $\beta$ -ferritas, que igualmente son empleadas como intercambiadores iónicos. El intercambio por cationes mono o divalentes ha sido efectuado en una  $\beta''$ -ferrita de fórmula  $(\text{Na}, \text{K})_{1+x}\text{Fe}_{11-x}\text{Zn}_x\text{O}_{17}$  (siendo  $x \sim 0.9$ ), por sustitución de total o parcial de Na o K, por  $\text{Li}^I$ ,  $\text{Ag}^I$ ,  $\text{Ca}^{II}$ ,  $\text{Sr}^{II}$ ,  $\text{Ba}^{II}$  y  $\text{Pb}^{II}$ <sup>38</sup>. El caso de intercambio por  $\text{Li}^+$  es particularmente interesante por la modificación estructural que conlleva, originando una nueva fase de estructura espinela y con interesantes peculiaridades morfológicas<sup>39</sup>. Asimismo, un gran número de compuestos con estructura  $\beta$  o  $\beta''$  ha sido preparado por este procedimiento a partir de una  $\beta''$ -ferrita de potasio, realizándose el intercambio del ion alcalino por diversos cationes ( $\text{Ba}^{II}$ ,  $\text{Sr}^{II}$ ,  $\text{Ca}^{II}$ ,  $\text{Cd}^{II}$ ,  $\text{Zn}^{II}$ ,  $\text{Mn}^{II}$ ,  $\text{Fe}^{II}$  ...); en dicho trabajo se analiza la estabilidad térmica y la estructura de las fases obtenidas en relación a la naturaleza del metal divalente intercambiado<sup>40</sup>.

Los óxidos laminares de composición  $\text{A}_x\text{MO}_2$  -entre los que se halla el  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ - (siendo A un metal alcalino y M un metal de transición como Ti, Cr, Ni, Co o Fe), constituyen una familia de compuestos que manifiestan en general, facilidad para sufrir reacciones de intercambio iónico. Esta facilidad, está muy relacionada con las diversas estructuras que pueden presentar. En la sección I.2, se describen estas estructuras, así como algunos ejemplos de intercambio iónico en el  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ .

Otros compuestos con estructuras semejantes a las que presentan los óxidos  $A_xMO_2$  y pertenecientes al grupo de calcogenuros laminares, muestran igualmente su facilidad para el intercambio iónico; y así, empleando LiCl fundido ha sido posible preparar por este procedimiento,  $LiYS_2$  a partir de  $NaYS_2$ <sup>41</sup>, ambos de igual estructura que el  $\alpha$ - $NaFeO_2$ . Este hecho, parece indicarnos la idoneidad de este tipo estructural para experimentar las reacciones de intercambio iónico, tanto en óxidos como en sulfuros.

Veremos a continuación las posibilidades en la síntesis de óxidos mixtos por *intercambio iónico en sales fundidas*, que presentan los compuestos  $A_xMO_2$ , haciendo algunas observaciones sobre los medios fundidos, ya que este ha sido el procedimiento seguido en la preparación de materiales con estructura *espinela*, a partir de  $\alpha$ - $NaFeO_2$  (capítulo IV).

La química de las sales fundidas es una disciplina muy extensa que abarca muchos aspectos; en esta sección nos limitaremos a hacer un estudio referente a la solubilidad de los óxidos mixtos en dichos medios.

Una característica de los medios fundidos es que permiten trabajar en un rango de temperaturas muy variado, y así, es posible emplear desde óxidos y silicatos con puntos de fusión en torno a los 1000° C, hasta eutécticos que proporcionan temperaturas de trabajo relativamente bajas (por ejemplo, la mezcla eutéctica  $AlCl_3$  60%,  $NaCl$  26%,  $KCl$  14%, funde a 94 °C<sup>42</sup>.)

Otra consideración que podemos hacer es que las sales fundidas se comportan de forma análoga a como lo hacen los disolventes disociados usuales, y así podemos establecer una serie de paralelismos entre las reacciones que se dan en medios fundidos y las que se producen, por ejemplo, en disolución acuosa; conceptos como equilibrio, cinética, termodinámica, solubilidad, ...etc., se manejan de forma similar en ambas situaciones. La diferencia más obvia estaría en la diferencia en la fortaleza de los enlaces y en la concentración de las diversas especies, que evidentemente son mayores ambas en los medios fundidos que en solución acuosa.

Como indican Charlot *et al.* <sup>43</sup>, la disolución de un óxido metálico en una sal fundida puede representarse por una disociación tal y como refleja el equilibrio (1):



y de igual forma que en disolución acuosa podemos definir un producto de solubilidad dependiente de la temperatura y cuya expresión sería:

$$K_s = [\text{M}^{2+}] [\text{O}^{2-}] \quad (2)$$

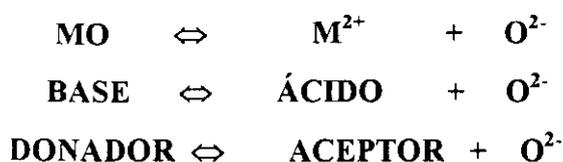
Las expresiones (1) y (2) podrían ser formuladas para cualquier sal metálica en un medio fundido.

En la tabla I.1.1, se expone a modo de ejemplo, la solubilidad de algunos óxidos metálicos en el eutéctico LiCl-KCl fundido a 480 °C <sup>44</sup>.

**Tabla I.1.1: Solubilidad de diversos óxidos en el eutéctico LiCl-KCl**

<i>EQUILIBRIO DE DISOCIACIÓN</i>	<i>pS (-log S)</i>
$\text{ZnO} \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{O}^{2-}$	3.5
$\text{CoO} \Leftrightarrow \text{Co}^{2+} + \text{O}^{2-}$	4.0
$\text{MgO} \Leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}$	4.6
$\text{NiO} \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{O}^{2-}$	4.9

De forma paralela a la química en disolución, se pueden proponer para los medios fundidos el concepto de equilibrio ácido-base, concepto que fue generalizado por Tremillon <sup>45</sup>; este autor propone representar la disociación de combinaciones oxigenadas en medios fundidos, como un equilibrio aceptor-donador de iones oxígeno, es decir:



y así definir la relación:

$$K = \frac{[\text{ACEPTOR}][\text{O}^{2-}]}{[\text{DONADOR}]} \quad (3)$$

o también:

$$p\text{O}^{2-} = pK + \log \frac{[\text{ACEPTOR}]}{[\text{DONADOR}]} \quad (4)$$

La figura I.1.3, representa una escala aproximada de  $p\text{O}^{2-}$  ( $-\log$  actividad de  $\text{O}^{2-}$ ) en el eutéctico LiCl-KCl (ya citado anteriormente con relación a los valores de la tabla I.1.1) fundido a  $480^\circ\text{C}$ . De ella deducimos, por ejemplo, que los óxidos ZnO y CoO se disolverán en el eutéctico fundido al burbujear  $\text{CO}_2$ ; o que los óxidos ZnO, CoO, MgO y NiO lo harán en presencia de cloruro de hidrógeno ( $\text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}$ ); mientras que los óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  no podrían hacerlo en esas circunstancias.

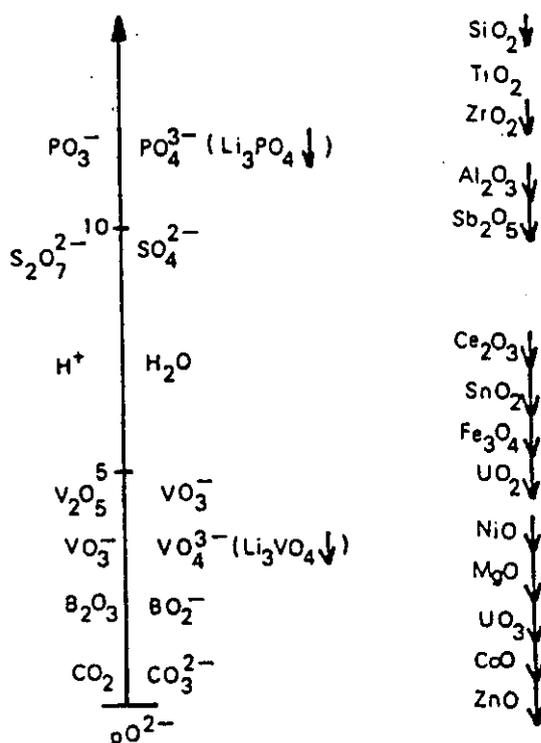


Figura I.1.3: Escala de  $p\text{O}^{2-}$  en el eutéctico LiCl-KCl (Ref. 44)

Con estudios de este tipo es posible predecir e interpretar numerosas reacciones de precipitación, oxidación-reducción, etc., y así, la naturaleza de las especies disueltas y un análisis del carácter donador o aceptor de la sal pueden permitir -junto a otros parámetros- la orientación de la transformación en el sentido deseado.

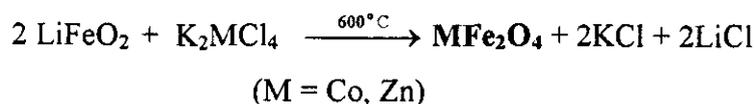
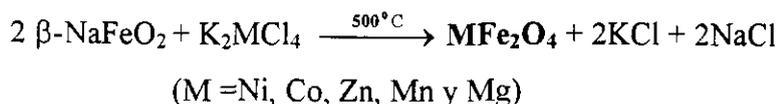
Por otro lado, y siguiendo con las analogías que hemos trazado con respecto a la química en disolución, a partir de las fases disueltas deben precipitar fácilmente y a temperaturas relativamente bajas, los óxidos metálicos ( $M^{2+} + O^{2-} \rightleftharpoons MO$ ), siempre que el producto de las concentraciones sobrepase al producto de solubilidad definido por la ecuación (2). Esto nos induce a pensar que la preparación de óxidos metálicos es posible si se introduce en el medio fundido proporciones convenientes de iones oxígeno.

Así Wilke <sup>46</sup>, ha preparado una serie de óxidos simples a 700 °C a partir de los correspondientes cloruros o sulfatos fundidos, sobre los que se hace burbujear oxígeno. Por su parte, Brixner *et al.* <sup>47</sup> obtienen a hexaferrita de bario,  $BaFe_{12}O_{19}$ , burbujando vapor de agua en un medio fundido de sales de hierro y bario, aunque el proceso requiere el control de la proporción de los iones oxígeno presentes en el fundido para evitar la transformación rápida de la sal en el óxido correspondiente.

De otro lado, Wickham <sup>48</sup>, describe reacciones a partir de la ferrita de litio,  $LiFeO_2$  con sulfatos de metales divalentes a 600 °C, añadiendo a la mezcla de reacción las cantidades adecuadas de  $K_2SO_4$  para formar "in situ" el eutéctico  $K_2SO_4-Li_2SO_4$ .

Durand <sup>49</sup>, presenta en su memoria un estudio amplio y completo de las distintas posibilidades de síntesis de óxidos mixtos a partir de diversos fundidos. Fundamentalmente emplea cloruros y sulfatos de metales divalentes que hace reaccionar con los óxidos mixtos alcalinos correspondientes. El empleo de las sales metálicas se hace en forma de sales dobles de los metales divalentes con algún metal alcalino, para así conseguir una disminución de la temperatura de fusión con respecto a la que tendría si emplease las sales simples. Por este método prepara, ferritas, cromitas, aluminatos, ... a temperaturas relativamente bajas <sup>50</sup>, si se compara con las de síntesis de estos materiales por otras vías.

Por ejemplo:



Junto a estas fases termodinámicamente estables, se pueden preparar otras metaestables. Tal es el caso de las síntesis efectuadas por Joubert <sup>51</sup>, y en donde se consiguen materiales con estructura tipo espinela laminar.

También por reacción de intercambio iónico sobre el bronce  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ , (Delmas *et al.* <sup>52</sup>, obtienen una nueva variedad del óxido  $\text{LiCoO}_2$ , con un empaquetamiento inusual de oxígeno ABCBA.

De todo lo dicho anteriormente se puede concluir que la utilización de sales fundidas, como sistema de disolventes no acuosos, abre un extenso campo en la química preparativa de nuevos materiales y en particular de óxidos mixtos. En efecto, aprovechando la solubilización total o parcial de los óxidos en los medios fundidos son posibles combinaciones entre ellos que originarían el material buscado. Además esta vía, como ya hemos indicado, posibilita la síntesis a temperaturas relativamente bajas. Por esta razón consideraremos seguidamente, los aspectos termodinámicos.

Hilpert y Wille <sup>53</sup>, observaron que se podía preparar la ferrita de manganeso a  $500^\circ\text{C}$  por reacción entre un óxido alcalino y una sal de manganeso, proceso que se puede representar según la reacción:

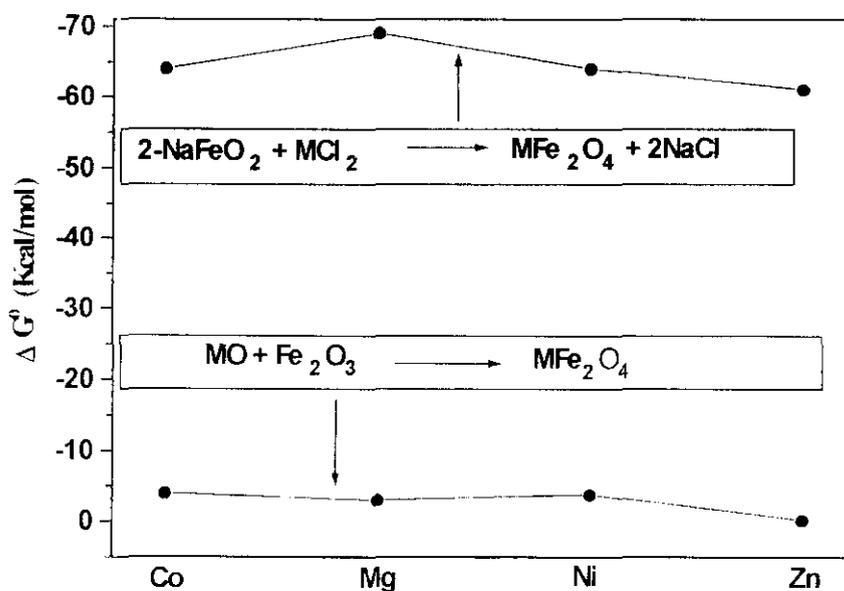


Mientras que la misma ferrita obtenida a partir de los óxidos simples correspondientes requeriría temperaturas del orden de los  $1000^\circ\text{C}$  y tratamientos prolongados, debido a que la variación de energía libre del segundo caso es

sensiblemente menor que en el primero:



Durand<sup>49</sup>, calcula las variaciones de *energía libre estándar* para la formación de un cierto número de óxidos mixtos, a partir de los óxidos simples o bien a partir de una sal de un metal divalente y de un óxido mixto alcalino. En la figura 1.1.4 se muestran sus resultados para el caso de algunas ferritas de metales divalentes.



**Figura 1.1.4:** Comparación de las variaciones de  $\Delta G_{298}^0$  en la formación de diversas ferritas ( Ref. 49)

Obviamente, el proceso de síntesis de las fases  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  a partir del óxido mixto alcalino es sensiblemente más favorable, energéticamente hablando, que su homólogo a partir de los óxidos simples.

La justificación a este hecho experimental se puede encontrar si se analiza la reacción de intercambio del modo:  $\text{BS} + \text{AX} \Leftrightarrow \text{AS} + \text{BX}$ , -siendo: **BS**, el material

intercambiable; **AX**, la especie salina que suministra el ion a intercambiar (**A**), y **AS** y **BX**, los productos resultantes de tal intercambio-, como es presumible que las entalpías de formación de **BS** y de **AS** sean del mismo orden dada la semejanza estructural entre ambas, esto hará que la variación de entalpía de la reacción ( $\Delta H^0_R$ ) sea debida fundamentalmente a la diferencia entre las entalpías de formación de las especies **BX** y **AX**, y dada la estabilidad de la primera, el balance global del proceso será siempre favorable en el sentido de la reacción, es decir :  $\Delta H^0_R = \Delta H^0_f(\text{BX}) - \Delta H^0_f(\text{AX}) < 0$ .

Desde un punto de vista cinético, los procesos de intercambio iónico estarán regulados por factores tales como, la *movilidad iónica* de la especie a intercambiar -o lo que es lo mismo su coeficiente de difusión iónica (**D**)-, *su poder polarizante* -es decir la relación carga/radio (**q/r**)- y las *características estructurales* del material intercambiable. A su vez **D** está relacionado con la entalpía del proceso de intercambio por la expresión,  $D_i = D_0 e^{-\Delta H/KT}$ . De modo que valores altos de los primeros factores así como existencia de sitios cristalográficos adecuados, van a ser determinantes en las reacciones de intercambio catiónico<sup>35</sup>. Todas estas características se encuentran en la ferrita de sodio  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , que como ya hemos citado anteriormente ha sido el material de partida en la elaboración de diversos óxidos mixtos por intercambio iónico, por lo que ya a priori se perfilaba como un buen material susceptible de experimentar esta clase de reacciones, utilizando como medio de intercambio, entre otros, sales fundidas de metales divalentes.

## I. I. 4-Bibliografía

1. J. A. Hadvall y T. Nilsson, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **205**, (1932), 425.
2. C. N. R. Rao y J. Gopalakrishnan, "New directions in Solid State Chemistry", Cambridge University Press, Cambridge (1986).
3. J. S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing", John Wiley & Sons (USA), (1988).
4. T. Takada y M. Kiyama, *Ferrites, Proc. Int. Conf.*, 69-71, (1970).
5. B-F.B. Yu y A. Goldman, *Ferrites, Proc. Int. Conf.*, **3rd**, 68-73, (1982)
6. J. L. Tirado, J. M. Thomas, D. A. Jefferson, G. R. Millward y S. W. Charles. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987), 365.
7. T. Sato, T. Iijima, M. Seki, y N. Inagaki, *J. Magn. Magn. Mat.*, **65**, (1987), 252.
8. Lin Bo y Zhao Leyi, *IEEE Trans. Mag.* **MAG-17(6)**, (1981), 3144.
9. Li Fa-Shen, Yue De-Sheng, Zeng Hua-Xin, Liu Xin-Fen y Yang Zheng, *Hyperfine Interact.*, **41**, (1988), 525.
10. N. Takahashi, N. Kakuda, A. Ueno, K. Yamaguchi y T. Fujii, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, (1989), 244.
11. G. M. Costa, E. de Grave, P. M. A. de Bakker y R. E. Vandenbergue, *J. Sol. St. Chem.*, **113**, (1994), 405.
12. P. A. Reyes, U. Angne, R. E. Arriagada y J.F. Plaza de los Reyes, *Bol. Soc. Chil. Quim.*, **27 (4)**, (1982), 94.
13. Y. Teraoka, Hua-Ming Zhang y N. Yamazoe, *Proc.-Int. Congr. Catal.*, **9th**, **4**, (1988), 1984.
14. H. Tzehoval y M. Steinberg, *Isr. J. Chem.*, **22 (4)**, (1982) 227.
15. M. Morales Sánchez, "Tesis Doctoral", Universidad de Barcelona, (1993).
16. D. G. Wickham, E.R. Whipple y E. G. Larson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, (1960), 217.
17. D. G. Wickham, *Inorg. Syntheses* Vol. IX, Mc Graw Hill, New York, (1967), 152.
18. J. M. Petit, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **252**, (1961), 3255.

19. O. Muller, R. Wilson y W. Krakow, *J. Mater. Sci.*, **14**, (1979), 2929.
20. O. Muller, R. Wilson, H. Colijn y W. Krakow, *J. Mater. Sci.*, **15**, (1980), 959.
21. J.M. Jiménez Mateos, J. Morales y J. L. Tirado, *J. Mater. Sci. Letters*, **5**, (1986), 1295.
22. J.M. Jiménez Mateos. "*Tesis Doctoral*", Universidad de Córdoba, (1990).
23. *Rev. Chim. Min.*, **21**, (Nos. 1-6) (1984).
24. A. Wold y K. Dwight, "*Solid State Chemistry*", Ed. Chapman and Hall, New York (1993).
25. J. Morales. *Anales de Química*, **87**, (1991), 691.
26. K. M. Abraham y D. M. Pasquariello, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, No 4, (1990), 1189.
27. W. A. England *et al.* *Proceedings of the European Communities Meeting on Advanced batteries*, (1979), 199.
28. L. A. de Picciotto y M M. Thackeray, *Mat Res. Bull.*, **21**, (1986), 583.
29. A.Kuhn, N. Menéndez , F. García-Alvarado, E. Morán, J. D. Tornero y M. A. Alario-Franco, *J. Sol. St. Chem.*, **129**, (1997).
30. T. Tsumura, A. Shimizu y M. Inagaki, *Sol. St. Ionics*, **90**, (1996), 197.
31. R. Marchand, L. Broham y M. Tournoux, *Mat. Res. Bull.*, **15**, (1980), 1129.
32. C. Delmas, Y. Borthomieu y C. Faure, *Sol. St. Ionics*, **32/33**, (1989), 104.
33. M. Fligarz, *Scripta*, **28**, (3-7), (1988), 3.
34. L. Hernán y J. Morales, *Mat. Res. Bull.*, **24**, (1989), 1017.
36. W. A. England, J. B. Goodenough y P. J. Wiseman, *J. Sol. St. Chem.*, **49**, (1983), 289.
37. J. T. Kummer, *Prog. Sol. St. Chem.*, **7**, (1972), 153.
38. S. Sattar, B. Ghosal, M. L. Underwood, H. Mertwoy, M. A. Saltzberg, W. S. Frydrych, G. S. Rohrer y G. C. Farrington, *J. Sol. St. Chem.*, **65**, (1986), 231.
39. H. Vincent, A. Bekka, S. Nicolopoulos, M. Anne, J. C. Joubert, O. Kalogirou, D. Samaras y J. Gonzalez- Calbet, "*Proc., ICF 5 Bombay, Advances in Ceramics*" Oxford & IBH Publ., (1989), 571.
40. H. Vincent y S. Nicolopoulos, *J. Sol. St. Chem.*, **98**, (1992), 386.
41. O. Kalogirou, *J. Sol. St. Chem.*, **102**, (1993), 318.

42. D. O. Kipp, y T. A. Vanderah, *Mat. Res. Bull.*, **25**, (1990), 933.
43. S. Robert, "*Phase Diagrams for Ceramist*", **4**, The American Ceramic Society, (1981).
44. G. Charlot, B. Tremillon, "*Les Reactions Chimiques dans les Solvants et les Sels Fondus*", Gauthier -Villars, Paris, (1963).
45. R. Molina, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1961),301. "*Tesis Doctoral*", Paris (1961), No 731.
46. B. Tremillon, *Rev. de Chimie Minérale*, **3(4)**, (1966), 767.
47. K. Th. Wilke, *Z. Anorg. Allgm. Chem.*, **330**, (1964), 164.
48. L. H. Brixner, K. Babcock, *Mat. Res. Bull.*, **3**, (1968), 817.
49. D. G. Wickham, *Mat. Res. Bull.*, **7**, (1972), 339.
50. B. Durand, "*Tesis Doctoral*", Lyon, (1978).
51. B. Durand, J. M. Paris, M. Escoubes, *Ann. Chim. Fr.*, **3**, (1978), 135.
52. J. C. Joubert, "*Tesis Doctoral*", Grenoble, (1965).
53. C. Delmas, J. J. Braconnier y P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **17**, (1982), 117.
54. S. Hilpert, A. Wille, *Z. Phys. Chem.*, **18B**, (1932), 291.

## I.2.- El ÓXIDO MIXTO $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$

### I.2.1.- *Antecedentes*

El óxido mixto de composición  $\text{NaFeO}_2$  se puede presentar bajo tres modificaciones estructurales distintas denominadas fase  $\alpha$  (variedad romboédrica),  $\beta$  (ortorrómbica) y  $\gamma$  (tetragonal). La primera de las tres, la fase  $\alpha$ , es conocida desde 1888 fecha en la que Rousseau y Bernheim<sup>1</sup> la obtuvieron partir de carbonato de sodio y de un hidrato de hierro (III). A pesar de ser un producto conocido desde hace tanto tiempo, los métodos de síntesis reportados en la literatura para este material, son escasos, dadas las dificultades de preparación.

Por un lado, los procedimientos descritos, por Van Bemmelen *et al.*<sup>2</sup> de 1892, estaban basados en el empleo como reactivos de partida de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{NaOH}$ , éste último bien en solución concentrada o bien fundido, lo que conducía a materiales de baja pureza y con características externas diferentes; lo que parece estar indicando que en realidad, se obtenían mezclas de las variedades  $\alpha$  y  $\beta$  del  $\text{NaFeO}_2$ . Posteriormente, en 1936 Scholder<sup>3</sup>, por reacción entre hierro metálico en polvo con sosa concentrada, obtuvo las fases ya reportadas por Van Bemmelen. Por su parte, Dodero<sup>4</sup> en 1952, detectó la formación de las dos fases mencionadas, como consecuencia de un proceso de corrosión anódica en un experimento de electrólisis con sosa fundida, en el que los electrodos empleados eran de hierro; según las condiciones experimentales, especialmente la temperatura, aparecía una u otra variedad.

Théry<sup>5</sup> en 1962, basándose en los métodos de Van Bemmelen y de Scholder, preparó las dos fases y realizó asimismo un extenso estudio acerca de la reactividad, propiedades y estructura de ambas.

Sin embargo, hasta 1980 -Takeda *et al.*<sup>6</sup>-, no se establecen procedimientos de

síntesis que conduzcan de forma precisa a la preparación y separación de las variedades  $\alpha$  y  $\beta$ . De ahí que a pesar de conocerse la primera desde el siglo pasado, no haya sido hasta fechas relativamente recientes, cuando su utilización como material de partida en diversos campos de la química de Estado Sólido, haya sido puesta de manifiesto. En este sentido, cabe destacar la reacción de intercambio iónico  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  realizada a 140 °C mediante un procedimiento de síntesis hidrotermal; asimismo, el  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> empleado se obtuvo por un procedimiento de este tipo, que constituye otra modalidad reciente de preparación para esta fase <sup>7</sup>.

En relación a los procedimientos descritos por Takeda *et al.*<sup>6</sup> cabe destacar el que emplea como reactivo de partida Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por ser el que conduce a una temperatura relativamente baja (400 °C) y con las mejores garantías de pureza, al material  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>. En este sentido, la utilización de peróxidos en síntesis de compuestos de estequiometría AMO<sub>2</sub> (M = Cr, Co; A = Na, K), ha sido reportada recientemente por Delmas *et al.*, señalándose la ventaja de su empleo frente al de otros compuestos, como NaOH y Na<sub>2</sub>O, por su facilidad de preparación como reactivo de alta pureza, algo que no es fácil de conseguir en el caso de los otros dos citados<sup>8</sup>.

El estudio de la estabilidad térmica entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , realizado por Théry y Collongues<sup>9</sup> permitió establecer asimismo la existencia de la fase  $\gamma$  como una modificación estructural de la  $\beta$  que surge a 1010 °C. Según estos autores, las temperaturas de transformación entre ellas quedarían fijadas así:



si bien, éstas tienen una fuerte dependencia con los materiales de partida empleados en la síntesis. En este sentido, Takeda *et al.*<sup>6</sup>, obtienen la fase  $\beta$  a partir de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 700 °C, mientras que en el procedimiento de Théry<sup>5</sup> los reactivos empleados fueron NaOH y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Otro trabajo de Okamoto<sup>10</sup> prueba igualmente esta dependencia, consiguiendo muy por debajo de 700 °C la formación de la fase  $\beta$  al emplear  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NaOH como materiales de partida para la preparación de la fase en cuestión.

En lo que a su estructura se refiere, la del polimorfo  $\alpha$  -que será descrita más

adelante-, quedó determinada en 1933<sup>11</sup> y está basada en una modificación estructural del tipo *cloruro sódico*. La de la fase  $\beta$  -determinada por Bertaut y Blum<sup>12</sup> en 1954- es asimismo otra modificación estructural pero en este caso de la estructura *Wurtzita*. Finalmente, la de la fase  $\gamma$  -muy próxima a la anterior- se define por un cambio de simetría de ortorrómbica a tetragonal<sup>13,14,15</sup>.

En la figura I.2.1 -tomada de la referencia 5-, se refleja el diagrama de equilibrio del sistema Fe-Na-O, que relaciona estas tres fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . En él figura también una fase  $\gamma$  del sesquióxido de hierro estabilizada, así como otra fase -simbolizada con F y de composición Na<sub>10</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>29</sub>-, encontrada por primera vez en esta ocasión. En relación a ella, Théry encuentra que el dominio de existencia de la misma está comprendido entre 700 y 1100 °C ; por encima de esta temperatura se descompone dando una mezcla de óxido de hierro - $\alpha$ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- y de la ferrita  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>. Igualmente observa su transformación -en estas mismas fases- por encima de los 700 °C, si previamente se somete a un tratamiento de molienda durante 30 horas a temperatura ambiente. Este último hecho, se explica admitiendo que en el transcurso de la molienda se crean defectos y dislocaciones que favorecen la aparición de "gérmenes" de la descomposición *eutectoide* que se observa en diagrama de fases -punto E del mismo-. La estructura determinada para la fase F, es bastante próxima a la del  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>.

Otros trabajos posteriores de W. Dai *et al*<sup>16</sup>, confirman las temperaturas de transición entre los diversos polimorfos de NaFeO<sub>2</sub>, cuando obtienen el diagrama de equilibrio del sistema Na-Fe-O a partir de Na<sub>2</sub>O y FeO (figura I.2.2). La estabilidad de éstas es pues significativamente elevada, ya que aparecen incluso en este caso en el que óxido de hierro de partida está en estado de oxidación (II), lo que conlleva necesariamente una reacción de dismutación ( $2 \text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + \text{Fe}^0$ ), con la aparición de hierro metálico. En lo que respecta a los resultados de Théry, señalan que el aumento de volumen observado en la transición entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , está solapado con la formación a 758 °C de un *eutético* (Na/(Na+Fe) = 0.59); y que en el caso de la transición  $\beta \rightarrow \gamma$ , se forman tanto en el proceso de calentamiento como en el de enfriamiento, Fe metálico y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en torno a los 950 °C y 980 °C respectivamente.

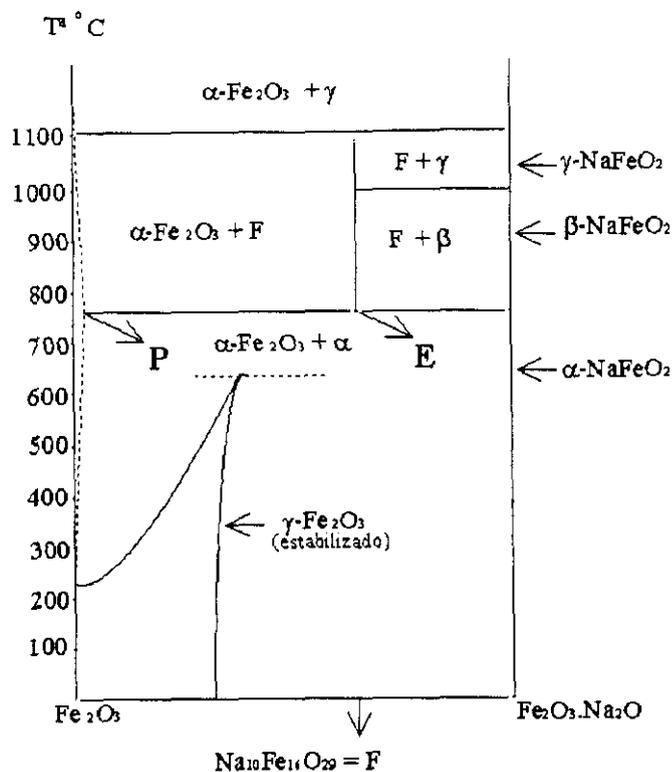


Figura I.2.1: Diagrama de equilibrio para el sistema Na-Fe-O  
 P = punto peritectoide, E = punto eutéctico ( Ref. 5, J. Théry)

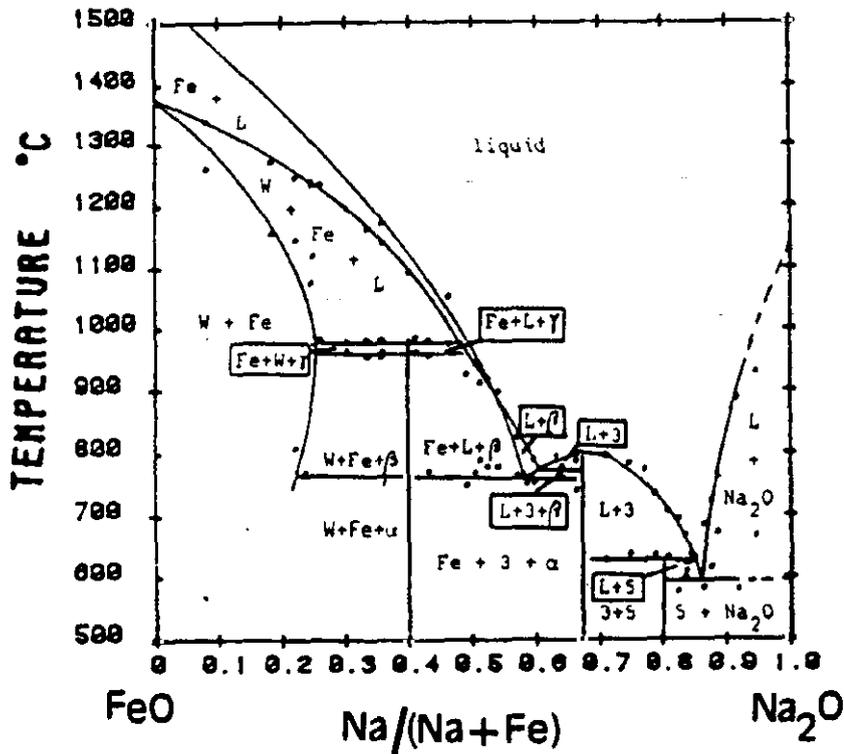


Figura I.2.2: Diagrama de equilibrio para el sistema Na-Fe-O (Ref.16, W. Dai et al.)

I.2.2.-  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>: Estructura y Propiedades

Todos los compuestos que se han preparado y que son objeto de estudio en la Memoria que aquí se presenta, lo han sido en base a una reacción bien de intercambio catiónico, bien de hidrólisis o bien de extracción química, sobre el material  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>; de ahí que en esta sección se haga un estudio sobre la estructura y reactividad de este óxido.

Desde el punto de vista cristalográfico el compuesto  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, se inscribe en el grupo espacial  $R\bar{3}m$  perteneciente al sistema romboédrico. Sus parámetros de celdilla son<sup>17</sup> -si describe en este sistema-:  $a = 5.642 \text{ \AA}$  y  $\alpha = 31.11^\circ$ ; por el contrario, cuando la celda se define en el sistema hexagonal, que es por otra parte lo más frecuente, dichos parámetros son:  $a = b = 3.025 \text{ \AA}$  y  $c = 16.094 \text{ \AA}$ . Su estructura puede ser descrita como una superestructura de orden 2 de la tipo *NaCl*<sup>11</sup>, y en la que en los planos perpendiculares a la dirección [111] del cubo, se encuentran alternadamente situados los cationes metálicos Fe<sup>3+</sup> y Na<sup>+</sup>, separados por planos de aniones O<sup>2-</sup>. Esta alternancia de planos O-Fe-O-Na-O, que tiene lugar a lo largo del eje  $c$  -[001], - de la celda romboédrica, confiere al compuesto un carácter bidimensional<sup>18</sup>, base de las reacciones de Química Suave (intercambio, hidrólisis, desintercalación, intercalación ... etc.), que puede sufrir<sup>19</sup>.

Por ello, puede ser incluido dentro del grupo de óxidos laminares A<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> -siendo A un catión alcalino y M un metal capaz de presentar varios estados de oxidación como Ti, Cr, Ni, Co o Fe-, que constituyen, en general, un extenso grupo de compuestos capaces de experimentar este tipo de procesos (figura I.2.3)<sup>18</sup>. De acuerdo con el valor de "x"-contenido en alcalino-, el tamaño del mismo y la naturaleza de los enlaces metal-oxígeno, pueden presentarse tres tipos de empaquetamientos aniónicos en estos óxidos, cuyas estructuras son derivaciones del tipo estructural *NaCl*. Dichos empaquetamientos son: ABBCCA (*P3*), ABCABC (*O3*) y ABBA (*P2*). Los símbolos *O* y *P* significan respectivamente, el entorno octaédrico o de prisma trigonal que corresponde al metal alcalino en la estructura, y la cifra que acompaña a dicho símbolo indica asimismo el número de planos (MO<sub>2</sub>) existente en la celda unidad (Figura I.2.4).

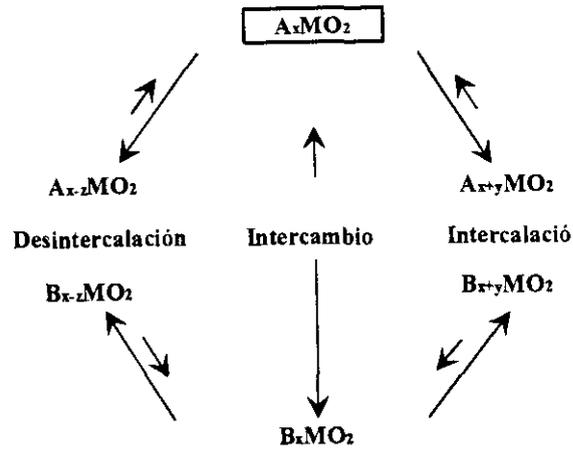


Figura I.2.3: Reacciones de "Química Suave" en óxidos laminares.

(Ref. 18, C. Delmas *et al.* )

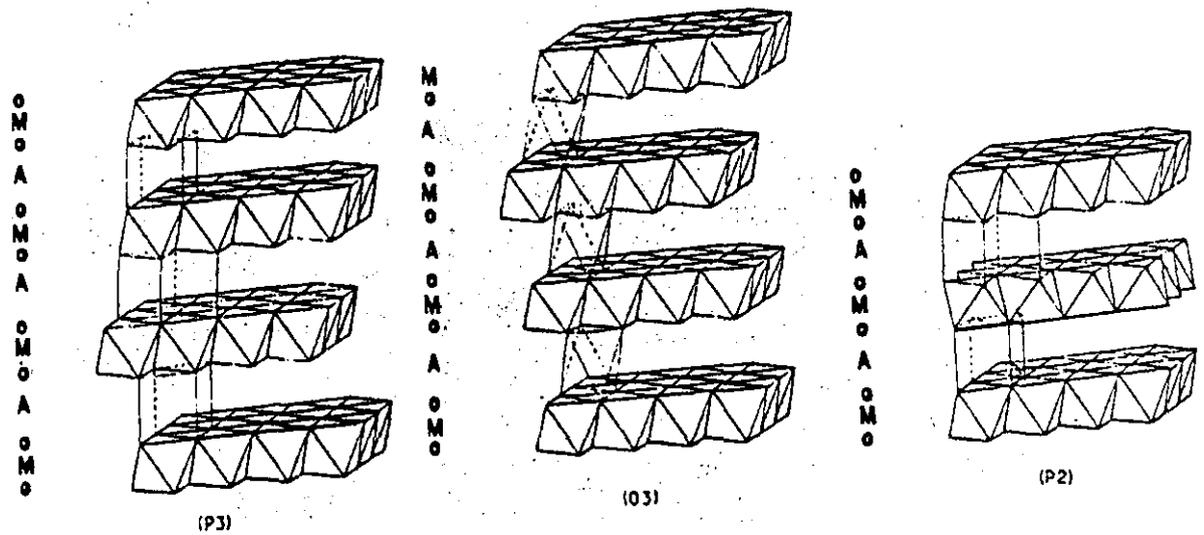


Figura I.2.4: Diversos empaquetamientos en óxidos  $A_xMO_2$

(Ref. 18, C. Delmas *et al.* )

Cualquiera de estas estructuras puede ser descrita de forma sencilla, como formada por una sucesión infinita de capas MO<sub>2</sub> -octaedros compartiendo aristas- con metales alcalinos intercalados o insertados entre ellas.

El enlace dentro de las capas MO<sub>2</sub> es bastante más fuerte que el de la interlámina A-O, de ahí que los iones A presenten fácil transporte iónico y posibiliten el intercambio catiónico -o bien reacciones de intercalación / desintercalación-; en cualquiera de estos procesos las láminas MO<sub>2</sub> preservan su integridad, lo que justifica el elevado número de procesos con carácter topotáctico que se han observado.

Siguiendo en particular con el óxido  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> -cuyo empaquetamiento aniónico es (O3)- y en el que por tanto, todos los huecos octaédricos se encuentran ocupados por los cationes Fe<sup>3+</sup> y Na<sup>+</sup>, puede comprobarse que tanto el primero ( $r_{\text{Na}^{\text{VI}}} = 0.645 \text{ \AA}$ )<sup>20</sup>, como el segundo ( $r_{\text{Fe}^{\text{VI}}} = 1.02 \text{ \AA}$ )<sup>20</sup>, verifican con el O<sup>2-</sup> ( $r^{\text{VI}} = 1.40 \text{ \AA}$ )<sup>20</sup>, la relación de radios condicionante para este tipo estructural. Es decir:  $0.42 \leq r_{\text{M}}/r_{\text{N}} \leq 0.73$  y en la que  $r_{\text{M}}/r_{\text{N}}$  está representando la relación radio-cación, radio-anión.

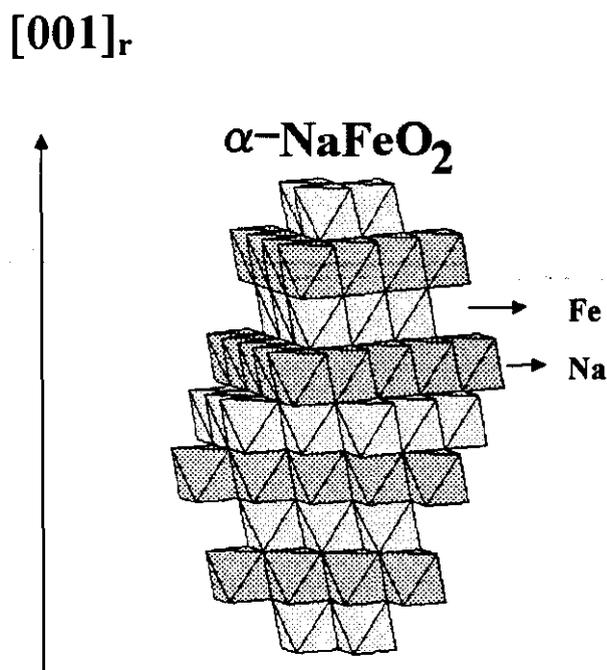
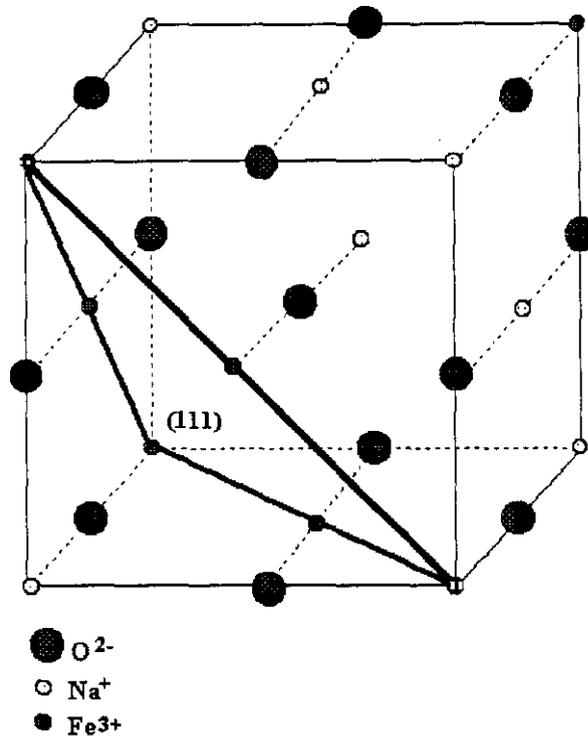


Figura I.2.5 : Representación 2D del  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>

Cuando se representa la estructura en forma de poliedros -figura I.2.5-, puede apreciarse mejor el carácter bidimensional, **2D**, del compuesto ya apuntado anteriormente. La figura I.2.6, por otro lado, representa la estructura del  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> en la forma en la que se puede apreciar su relación con el tipo estructural *NaCl*. Igualmente, se observa en ella, la disposición de los planos catiónicos perpendiculares a la dirección [111] del cubo, que es por su parte el eje *c* en la celda romboédrica, según ya se ha explicado.



**Figura I.2.6: Estructura del  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>. Relación con el tipo estructural *NaCl*.**

Para concluir esta sección, puede establecerse, la importancia de este material en dos aspectos principales.

En primer lugar, por su estructura que acaba de ser descrita, y que está considerada como un tipo estructural, al que pertenecen otros muchos compuestos.

En segundo lugar, por la facilidad de poder experimentar reacciones de “química suave”. En este sentido, son importantes las reacciones de desintercalación reflejadas en

los trabajos de Kikkawa *et al.*<sup>21,22</sup>. Una reacción de intercambio iónico en  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> (O3), permitió obtener por primera vez el óxido laminar LiFeO<sub>2</sub> (O3)<sup>23</sup>, empleando nitratos fundidos. Por otro lado, estos mismos autores, obtuvieron por intercambio iónico en LiNO<sub>3</sub> fundido a 270° C sobre la citada ferrita, otra fase de composición Li<sub>2</sub>O.1.2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que no es isoestructural con el material de partida, sino que muestra una estructura tipo NaCl desordenada<sup>24</sup>. Recientemente, ha sido preparado éste óxido laminar LiFeO<sub>2</sub>, también por intercambio iónico, mediante un proceso de síntesis hidrotermal<sup>25</sup>. La importancia del compuesto LiFeO<sub>2</sub> está directamente relacionada con su aplicación como cátodo en baterías recargables de litio y que además presenta la ventaja adicional de su bajo coste -si lo comparamos con otros productos con prestaciones similares como LiCoO<sub>2</sub> y LiNiO<sub>2</sub>-; parece pues, que el óxido  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> está siendo en este sentido, un excelente material de partida para estos fines.

Igualmente, por un procedimiento de desintercalación electroquímica de sodio en este mismo material, se ha preparado una nueva fase de estructura monoclinica y de composición Na<sub>0.5</sub>FeO<sub>2</sub> cuyo contenido en Fe (IV) fue analizado mediante espectroscopia Mössbauer<sup>26</sup>. Esta vía se muestra interesante en la búsqueda de un nuevo e hipotético polimorfo de óxido de hierro -"FeO<sub>2</sub>"- que se obtendría en base a la total extracción del sodio de la fase  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>.

## I.2.3.- Bibliografía

1. J. Rousseau y R. Bernheim, *Compt. Rend.*, **107**, (1888), 240.
2. J. M. Van Bemmelen y R. Klobie, *J. Prakt. Chem.*, **2**, (1892), 497.
3. R. Scholder, *Angew. Chem.*, **49**, (1936), 255.
4. M. Doderó, *J. Chim. Phys.*, **2**, (1952), 210.
5. J. Théry, *Ann. Chim.*, **7**, Nos. 3-4, (1962), 1-32.
6. Y. Takeda, *Mat. Res. Bull.*, **15**, (1980), 1167.
7. M. Tabuchi, K. Ado, H. Sakaebe, Ch. Masquelier, H. Kageyama y O. Nakamura, *Sol. St. Ionics*, **79**, (1995), 220.
8. C. Delmas, C. Fouassier y P. Hagenmuller, "Intercalation Compounds", Cap.IV, de *Inorganic Syntheses, Nonmolecular Solids*, vol 30, Ed. D. W. Murphy, L.V. Interrante, John Wiley and sons, (1995), 149-155.
9. J. Théry y R. Collongues, *Compt. Rend.* **250**, (1960), 1070.
10. S. Okamoto, *J. Sol. St. Chem.*, **39**, (1981), 240.
11. S. Goldsztaub, *Compt. Rend.*, **196**, (1933), 280.
12. F. Bertaut y P. Blum, *Compt. Rend.*, **239**, (1954), 429.
13. M. Walk, *Nature*, **249**, (1974), 17.
14. A. R. West, *Nature*, **249**, (1974), 245.
15. I. E. Grey, R. J. Hill y A. W. Hewat, *Z. für Kristallographie*, **193**, (1990), 51.
16. W. Dai, S. Seetharaman y L.I. Staffanson, *Metall. Transact. B*, **15B**, (1984), 319.
17. *JCPDS-International Centre for Diffraction Data*, ficha, N° 20-1115.
18. C. Delmas, J. J. Braconnier, A. Maazaz y P. Hagenmuller, *Rev. Chim. Minérale*, **19**, (1982), 343.
19. M.C. Blesa, E. Morán, N. Menéndez, J.D. Tornero y C. Torrón, *Mat. Res. Bull.*, **28**, (1993), 837.
20. R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B26**, (1970), 1046.
21. S. Kikkawa, S. Miyazaki, y M. Koizumi, *Mat. Res. Bull.*, **20**, (1985), 373.

22. S. Miyazaki, S. Kikkawa y M. Koizumi, *Synth. Met.*, **6**, (1983), 211.
23. W. A. England, K. Mizushima, P. J. Wiseman y J. B. Goodenough, *Proc. European Comm. Meeting on Advanced Batteries*, (1979), 199.
24. S. Kikkawa, H. Ohkura, y M. Koizumi, *Mat. Chem. and Phys.*, **18**, (1987), 375.
25. M. Tabuchi, Ch. Masquelier, T. Takeuchi, K. Ado, I. Matsubara, T. Shirane, R. Kanno, S. Tsutsui, S. Nasu, H. Sakaebe y O. Nakamura, *Sol. St. Ionics*, **90**, (1996), 129.
26. Y. Takeda, K. Nakahara, M. Nishijima, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Takano y R. Kanno, *Mat. Res. Bull.*, **29**, (1994), 659.

### I.3. FERRITAS CON ESTRUCTURA ESPINELA.

#### I.3.1- Introducción

Antes de describir y analizar en exclusiva las ferritas con estructura tipo *espinela*, conviene situar a las mismas dentro de esa extensa familia de óxidos magnéticos a la que pertenecen y cuyo principal componente es el hierro<sup>1</sup>

Sus características estructurales y magnéticas -y las propiedades que de ellas se derivan-, junto con su relativamente baja conductividad eléctrica -si se comparan con metales o aleaciones-, hacen que estos materiales constituyan uno de los grupos más importantes en el campo de la Química del Estado Sólido tanto por sus múltiples aplicaciones industriales y tecnológicas -básicamente como soportes magnéticos y magnetoópticos, dispositivos de grabación de audio-vídeo, generadores de microondas, fabricación de transformadores, altavoces, antenas, "toner" de impresión de tinta...-, como por la gran cantidad de trabajos de investigación que de los mismos se publican en el mundo entero, lo que constituye una vía hacia el descubrimiento de nuevos campos de aplicación.

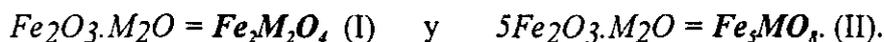
El consumo mundial actual de ferritas se estima en más de 500 kTon/año con un crecimiento anual del 10% constituyendo una de las familias de materiales con mayor impacto en la economía mundial, pues no hay que olvidar que junto a sus numerosas aplicaciones que las hacen tan necesarias, está su bajo coste, por lo que será difícil que se pueda prescindir de ellas en el futuro.

Desde un punto de vista composicional, las ferritas son óxidos mixtos formados por Fe en estado de oxidación (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y un óxido de otro metal  $\text{MO}_n$ ; de modo que

su fórmula general puede expresarse como  $xFe_2O_3 \cdot yMO_n$ <sup>1</sup>

Dependiendo del valor de  $n$ , de la naturaleza de  $M$  y de las proporciones relativas entre los dos óxidos, aparecen distintos grupos estructurales de ferritas:

a) Si  $n = 1/2$  -con  $M$  monovalente y generalmente alcalino- se originan dos tipos según los valores de  $x$  e  $y$ :



Como ejemplos del caso (I), tendríamos la ferrita  $\alpha$ - $NaFeO_2$  o bien,  $\beta$ - $LiFeO_2$  ambas superestructuras del tipo NaCl (sección I-2), la primera romboédrica y la segunda tetragonal. Si nos referimos al caso (II) podemos hablar del compuesto  $LiFe_5O_8$  que presenta estructura de *espinela con valencia desordenada* (lo que se describirá posteriormente).

b) si  $n = 1$  nos encontramos ante la fórmula  $Fe_2O_3 \cdot MO$ , es decir,  $MFe_2O_4$  que son ferritas con estructura propiamente de *espinela* (sección I.3.2) siempre que el radio de  $M < 1\text{Å}$ .

Por el contrario, si el radio de  $M > 1\text{Å}$ , y si la relación es  $6Fe_2O_3 \cdot MO$  (con  $M = Ba, Sr$  o  $Pb$ ), estamos ante otra familia de composición nominal  $MFe_{12}O_{19}$ , que constituyen las llamadas *hexaferritas o ferritas duras* en alusión a su carácter como imanes y de estructura *magnetoplumbita*. Entre ellas está el  $BaFe_{12}O_{19}$  uno de los materiales más ampliamente utilizados como imán permanente, registro magnético, dispositivo de hiperfrecuencias... etc.

c) Si  $n = 3/2$ , lo que indica que  $M$  es trivalente, aparecen soluciones sólidas del metal en  $M$  en el óxido  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  de estructura tipo *corindón*, que se pueden representar por la expresión:  $[Fe_{2-x}M_x]O_3$  y siempre que se dé la circunstancia que el radio de  $M^{3+}$  sea mayor que el de  $Fe^{3+}$ .

Cuando  $M$  es un metal de transición interna o lantánido, se originan compuestos de fórmula general  $5Fe_2O_3 \cdot 3M_2O_3$  es decir,  $M_3Fe_5O_{12}$ , que presentan la estructura tipo

<sup>1</sup> La ferrita por antonomasia, -*magnetita*, primer imán natural- de composición  $Fe_3O_4$  puede expresarse como:  $Fe_2O_3 \cdot FeO$

*granate*. Estas ferritas de estructura *granate* tienen aplicaciones industriales como dispositivos en tecnología de microondas, burbujas magnéticas, ...etc.

Un tercer tipo estructural aparece cuando la relación es  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{M}_2\text{O}_3$  o lo que es mismo  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (con M = Tierra Rara o ytrio), de estructura tipo *perovskita*. Se les llama también **ortoferritas**. Las primeras burbujas magnéticas fueron estudiadas sobre ortoferritas, aunque después fueron rápidamente reemplazadas por granates sustituidos.

En lo que se refiere a sus propiedades, todas las ferritas presentan las siguientes características generales:

I. Son sólidos en los que el esqueleto está formado por iones óxido en empaquetamiento compacto, bien cúbico bien hexagonal.

II. Dichas asociaciones de oxígenos delimitan los sitios cristalográficos tetraédricos (4 oxígenos) y octaédricos (6 oxígenos), en donde se sitúan los iones metálicos. Los oxígenos pueden sufrir desplazamientos ligeros en el empaquetamiento compacto por la presencia de los cationes.

III. Los iones metálicos Fe o cualquier otro, son siempre sustituibles y a veces ampliamente, por iones de naturaleza semejante o de radios próximos dando lugar a sustituciones más o menos complejas.

IV. En todos los casos estructurales figura al menos un átomo portador de momento magnético, es decir,  $\text{Fe}^{3+}$  de momento magnético efectivo  $5 \mu_B$ ; si además el metal M presenta también estructura electrónica incompleta (transición o lantánido) la contribución magnética suplementaria puede dar lugar a fenómenos de tipo cooperativo (*ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo* etc...), de gran interés y con múltiples aplicaciones.

En el desarrollo de esta Memoria son las ferritas con estructura de *espinela* las que han sido objeto de un análisis más detallado. A continuación se describe ampliamente dicha estructura.

### I.3.2- Estructura *espinela*

La estructura *espinela* está relacionada con la del mineral del mismo nombre y de composición  $MgAl_2O_4$  y que a su vez fue una de las primeras que se resolvió por difracción de rayos X independientemente por Bragg <sup>2,3</sup> y Nishikawa <sup>4</sup> en el propio mineral y en la *magnetita*.

La fórmula general de los óxidos con esta estructura, puede ser expresada como:  $M_p M'_{3-p}O_4$ ,<sup>II</sup> el equilibrio electrostático exige que:  $m p + m'(3-p) = 8$ , siendo  $m$  y  $m'$  las cargas de los iones  $M$  y  $M'$  respectivamente. Según los valores de  $m$ ,  $m'$  y  $p$  aparecen diferentes clases de espinelas las cuales quedan recogidas en la tabla I.3.1

**Tabla I.3.1: Clases de Espinelas**

Clase	$p$	$m$	$m p$	$3-p$	$m'$	$m'(3-p)$	Ejemplo
I	1	2	2	2	3	6	$NiFe_2O_4$
II	2	2	4	1	4	4	$Mg_2SnO_4$
III	2	1	2	1	6	6	$Ag_2WO_4$
IV	1/2	1	1/2	5/2	3	15/2	$LiFe_3O_8$
V	1/3	0	0	8/3	3	8	$\gamma-Fe_2O_3$

Las espinelas de las clases I, II y III, son llamadas también respectivamente espinelas 2,3 ; 2,4 y 1,6 en alusión a las cargas de sus iones; de ellas las 2,3 constituyen el grupo más abundante encontrándose el 80% de los casos conocidos dentro del mismo. En él estarían situadas las *ferritas espinela* presentadas en esta Memoria y se podría formular como  $MFe_2O_4$  ( $M = Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Mg^{II}$  o  $Cd^{II}$ ).

Por su parte las de las clases IV y V son un tipo especial de espinelas con

II: Hay que indicar que el anión puede ser también en algunas espinelas  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$  o  $Te^{2-}$  e incluso  $F^-$  y  $CN^-$ .

defecto específico (valencia desordenada o vacantes catiónicas) como se verá más adelante.

Todas las espinelas están caracterizadas por una celda unidad cúbica con un parámetro de red  $a_0$  en torno a 8 Å. Para espinelas de la clase I (espinelas 2,3), dicha celda contiene *ocho* fórmulas unidad  $AB_2O_4$  (A es un catión divalente y B uno trivalente que en nuestro caso será siempre hierro) o sea,  $A_8B_{16}O_{32}$ . Los 32 iones oxígeno se encuentran en empaquetamiento cúbico compacto casi perfecto, generando sesenta y cuatro posiciones tetraédricas y treinta y dos octaédricas, de las cuales la octava parte de las primeras y la mitad de las segundas están ocupadas. En las espinelas denominadas *directas o normales* los ocho iones A, ocupan lugares tetraédricos en la red cúbica centrada en las caras de los oxígenos, mientras que los dieciséis iones B ocupan posiciones octaédricas. La estructura está relacionada estrechamente con la del cloruro sódico y con la del sulfuro de zinc cúbico. En efecto, en la figura I.3.1, los pequeños cubos de tipo B tienen estructura de cloruro sódico y los de tipo A de sulfuro de zinc. La espinela puede ser considerada como una distribución alternada de fragmentos de estas dos estructuras. Esta celda unidad queda pues constituida por ocho cubos pequeños que contienen tetraedros  $AO_4$  y cubos  $B_4O_4$  distribuidos alternativamente; los aniones ocupan vértices alternados en ambos cubos, mientras que los cationes se sitúan en los vértices no ocupados por aniones en el caso de las unidades  $B_4O_4$  y en el centro del cubo en el caso de las  $AO_4$ .

Si expresamos la fórmula de espinela como  $M_3O_4$  -representando M a los cationes de forma general- habrá por la misma 8 huecos tetraédricos ( $h_t$ ) y 4 octaédricos ( $h_o$ ), de los que los tres cationes M ocupan  $1h_t$  y  $2h_o$ ; por lo tanto:  $[(2 \times 6 + 1 \times 4)/4]$  nos indica que cada anión se coordina con tres cationes octaédricos y con uno tetraédrico a través de oxígenos comunes (Figs.I.3.2a y I.3.2b). La distribución de los cationes octaédricos se establece de forma ortogonal respecto del anión, mientras que el catión tetraédrico aparece en la dirección [111] del cubo pequeño definido por los tres cationes B.

Los octaedros  $[MO_6]$  se unen entre sí tridimensionalmente cada uno con seis

octaedros mediante aristas comunes, y con seis tetraedros con los que comparten vértices (Fig.I.3.3). En la figura I.3.4 se muestra la proyección sobre el plano (001) de las posiciones atómicas en una espinela.

En la malla cúbica centrada en las caras de la estructura espinela, los ocho sitios A pueden ser a su vez desdoblados en dos subredes  $A_1$  y  $A_2$  y los dieciséis sitios B en cuatro subredes  $B_1, B_2, B_3$  y  $B_4$ . Cada átomo perteneciente a una subred  $A_1$  está rodeado por cuatro iones de la subred  $A_2$  (y viceversa) e igualmente está rodeado por 12 iones B pertenecientes a las cuatro subredes  $B_1, B_2, B_3$  y  $B_4$  -tres de cada una-. De otra parte, cualquier ion  $B_i$  está rodeado de seis A -tres de cada subred- y de seis  $B_j$  pertenecientes a las tres subredes restantes distintas de la propia ( $i \neq j$ ). Las distancias entre primeros vecinos A y B son:

$$r_{AB} = a_0 / 8 \sqrt{11} = 0.414 a_0; \quad r_{BB} = a_0 / 4 \sqrt{2} = 0.353 a_0; \quad r_{AA} = a_0 / 4 \sqrt{3} = 0.432 a_0;$$

Con respecto a los iones oxígeno, cada ion A está rodeado de cuatro tetraédricamente a una distancia de  $a_0 / 8 \sqrt{3} = 0.216 a_0$  y cada ion B está rodeado de seis octaédricamente a una distancia  $a_0 / 4 = 0.25 a_0$

La celda unidad de la espinela pertenece al grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  ( $N^{\circ} 227$  Tablas Internacionales de Cristalografía), las posiciones atómicas ocupadas vienen recogidas en la tabla I.3.2, si se toma como origen de coordenadas la posición  $8a$  ( $\bar{4}3m$ ), situada a  $(-1/8, -1/8, -1/8)$  del centro de simetría  $\bar{3}m$  (posición  $16c$ ).

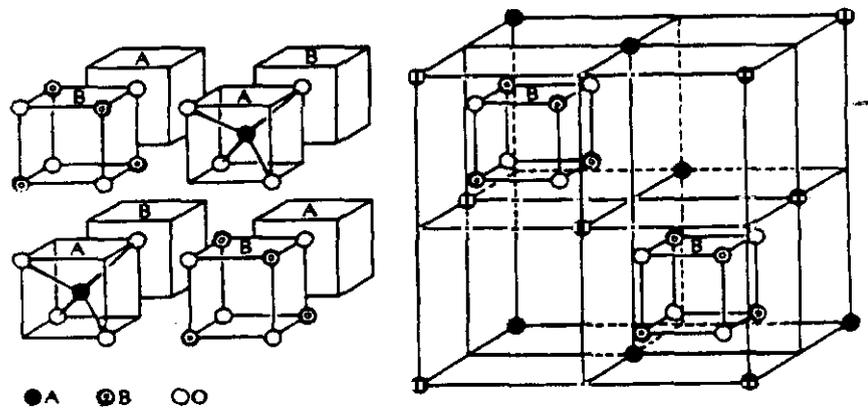
**Tabla I.3.2: Posiciones atómicas de la estructura *espinela***

Cationes en coordinación tetraédrica ( $8a$ ): ( $\bar{4}3m$ )	0, 0, 0;	1/4, 1/4, 1/4;
Cationes en coordinación octaédrica ( $16c$ ): ( $\bar{3}m$ )	5/8, 5/8, 5/8;	5/8, 7/8, 7/8;
	7/8, 5/8, 7/8;	7/8, 7/8, 5/8;
Aniones ( $32e$ ): ( $3m$ )	u, u, u;	u, $\bar{u}$ , $\bar{u}$ ;
	1/4-u, 1/4-u, 1/4-u;	1/4-u 1/4+u, 1/4+u;
	$\bar{u}$ , u, $\bar{u}$ ;	$\bar{u}$ , $\bar{u}$ , u;
	1/4+u, 1/4-u, 1/4+u;	1/4+u, 1/4+u, 1/4-u;

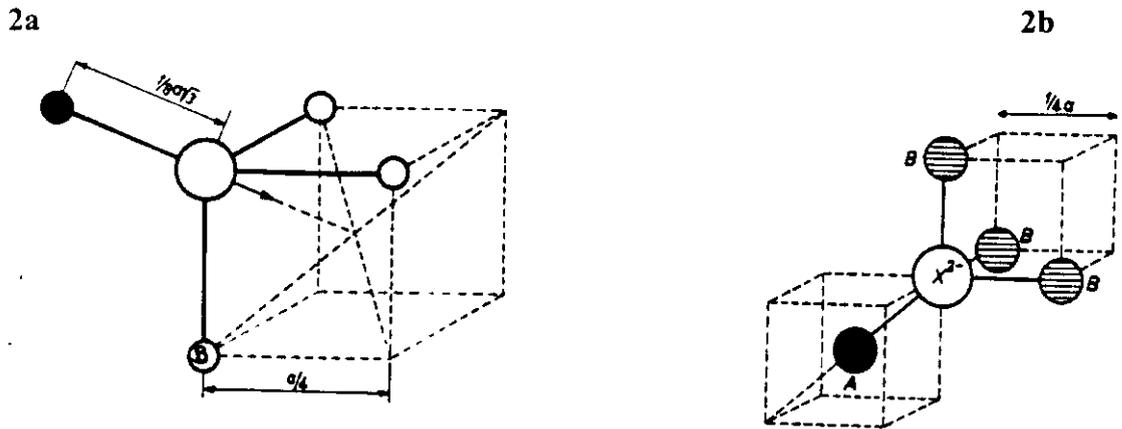
Como puede observarse los aniones ocupan posiciones especiales que

dependen de un parámetro  $u$  llamado *parámetro de posición del oxígeno*.

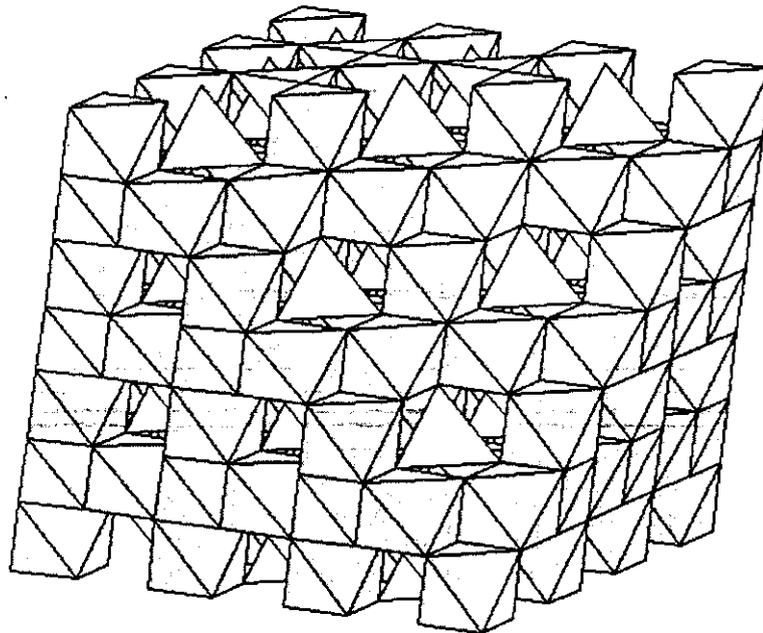
En la estructura ideal, considerando el origen en el centro de un tetraedro ocupado,  $u = 0.375$  (o bien,  $u = 0.250$  si se toma como origen la posición octaédrica), pero en la estructura real  $u \neq 0.375$  ya que el empaquetamiento cúbico compacto de los aniones se ha de deformar en mayor o menor grado para acoplar a los cationes. Así, si un catión voluminoso se aloja en un  $h_f$ , los cuatro aniones que lo rodean tienen que alejarse de la posición ideal para acomodar el tamaño del catión. Este desplazamiento de los aniones, que se produce en la dirección de la diagonal del cubo, origina un aumento de volumen de los  $h_f$  -sin perjuicio de la simetría  $\bar{4}3m$ - y una disminución de volumen en los  $h_o$  -conservando igualmente su simetría  $\bar{3}m$ -. La longitud de las seis aristas comunes con octaedros adyacentes se hace menor con relación a las aristas no compartidas. Debido a la regularidad de esta distorsión en los ocho cubos pequeños, la simetría global permanece perfectamente cúbica.



**Figura I.3.1: Estructura espinela**



*Figs.I.3.2a y I.3.2b: Coordinación de los aniones y cationes en la espinela.*



*Fig.I.3.3: Representación de los poliedros de coordinación en la espinela.*

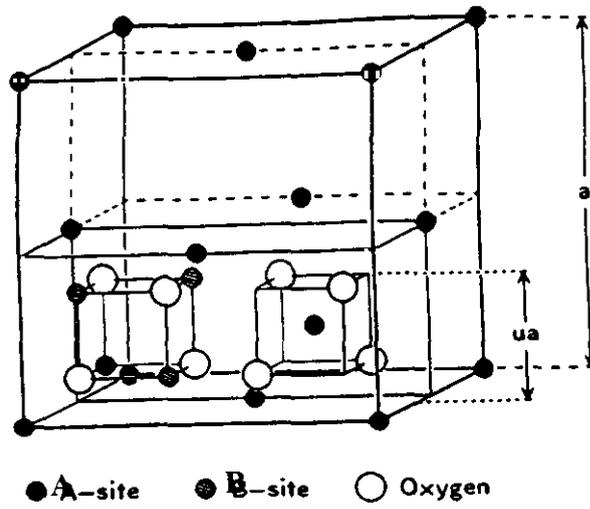


Figura I.3.4: Dos octantes en la celda unidad de la espinela, mostrando el parámetro de posición del oxígeno ( $u$ )

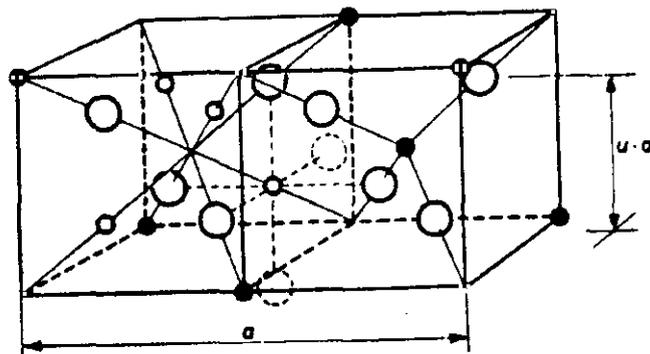


Figura I.3.5: Parámetro de posición del oxígeno ( $u$ )

Se define  $u$  como la distancia entre un plano catiónico (001) de la subred tetraédrica y un segundo plano de la subred aniónica (001); dicha distancia se expresa en unidades de  $a_0$  -parámetro de red-; en las figuras I.3.4 y I.3.5 se muestran dos representaciones de dicho parámetro. Las distancias interatómicas se calculan a partir de las posiciones indicadas en la tabla I.3.2 Dichas distancias dependen del parámetro de red  $a_0$  y de  $u$ .

En el caso del valor ideal de  $u$  y según se refleja en la figura I.3.2a, la distancias A-X y B-X (X representa al anión) son respectivamente  $a_0\sqrt{3}/8$  y  $a_0/4$ , como ya se indicó anteriormente. Sin embargo, para valores de  $u$  distintos del ideal estas distancias así como las X-X, A-A y B-B son función de ambos parámetros, tal y como se observa en la tabla I.3.3. (Hay que tener en cuenta que las ecuaciones que se representan en dicha tabla están deducidas y expresadas tomando el origen en la posición octaédrica, por lo que el valor de  $u$  ideal al que se refieren no es 0.375 sino 0.250, lo cual aunque no afecta al razonamiento general ha de tenerse en cuenta para verificar los valores numéricos que se exponen).

**Tabla I.3.3: Distancias interatómicas en espinelas  $AB_2X_4$**

<b>TETRAEDROS</b>		<b>OCTAEDROS</b>	
<b>A-X</b>	$a_0 \sqrt{3} (u-1/8)$	<b>B-X</b>	$a_0 (3u^2 - 2u + 3/8)^{1/2}$
<b>X-X</b>	$a_0 \sqrt{2} (2u-1/4)$	<b>X-X*</b>	$a_0 \sqrt{2} (3/4 - 2u)$
<b>A-A</b>	$a_0 \sqrt{3}/4$	<b>X-X**</b>	$a_0 (4u^2 - 2u + 3/8)^{1/2}$
		<b>B-B</b>	$a_0 \sqrt{2}/4$

(\*: arista común a dos octaedros; \*\*: arista no compartida.)

Si se designa por  $r$  la relación entre las distancias B-X y A-X de la tabla I.3.3, es posible expresar el parámetro  $u$  en función de  $r$  a través de la ecuación:

$$u = \frac{3r^2 - 8 + \sqrt{33r^2 - 8}}{24(r^2 - 1)} \quad (1)$$

y que con la distancia  $AX = a_0 \sqrt{3} (u-1/8)$ , permite deducir la ecuación:

$$a_0 = \frac{(r^2 - 1)8\sqrt{3}}{(\sqrt{33r^2 - 8}) - 5} AX \quad (2)$$

Cuando  $u = 0.250$ ,  $AX$  es  $a_0\sqrt{3}/8$  y  $BX$  es  $a_0/4$ , se obtiene la igualdad:

$$a_0 = 8/3 (AX/\sqrt{3} + BX) \quad (3)$$

Hill y colaboradores <sup>5</sup>, han realizado un estudio sobre un número considerable de compuestos con estructura de espinela (149 óxidos y 80 sulfuros) a fin de determinar las relaciones entre los parámetros  $a_0$  y  $u$  con los radios de los cationes y la presencia de fuerzas covalentes. Cuando toman en la igualdad (3):

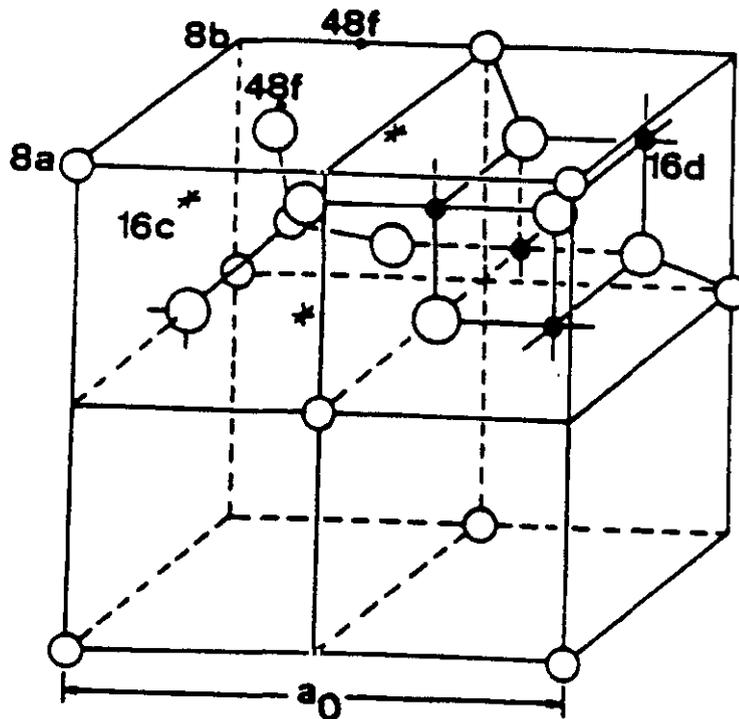
$$AX = r_O + r_A \quad \text{y} \quad BX = r_O + r_B$$

-siendo  $r_O$ ,  $r_A$  y  $r_B$  los radios de Shannon <sup>6</sup> del ion óxido para coordinación cuatro y los de los iones en posiciones tetra y octaédrica respectivamente-, resulta que los valores del parámetro reticular  $a_0$  calculados con la ecuación (2) coinciden en un 97% con los determinados experimentalmente. Con respecto al parámetro  $u$  la coincidencia aunque buena es algo menor -72%-, si se comparan los valores experimentales con los que se calculan con la ecuación (1). De todo ello estos autores deducen que en las espinelas las constantes de red son una función sencilla de los radios iónicos efectivos de los cationes tetraédricos y octaédricos, y esencialmente independientes de las electronegatividades de los mismos. Esto equivale a decir que no existen en los óxidos de esta estructura interacciones covalentes, siendo por tanto básicamente el modelo iónico el que mejor se ajusta para explicar la misma. No obstante, el radio iónico no debe tomarse como una magnitud que permita calcular con precisión distancias interatómicas, ya que éste no es sino un promedio de datos experimentales fiables.

Cuando  $u = 0.2625$  (o sea 0.3875 si se toma el origen en un tetraedro ocupado) se observa, según se analizan los datos de la tabla I.3.3, que las distancias  $AX$  y  $BX$  se igualan. Si  $u < 0.2625$  la distancia  $BX$  es mayor que  $AX$ , y cuando  $u < 0.250$ , no sólo la longitud del enlace del octaedro es mayor que la del tetraedro, sino que las distancias  $XX^*$  (entre aristas compartidas por octaedros) se hacen mayores que las distancias  $XX^{**}$  (entre aristas no compartidas). En cambio, para valores de  $u > 0.2625$ , resulta

mayor AX. En la mayoría de las espinelas el valor de  $u$  oscila entre 0.250 y 0.269 o lo que es lo mismo entre 0.375 y 0.394 tomando el origen en el tetraedro.

En resumen, toda desviación del valor de  $u$  con respecto del ideal no es sino el ajuste de la estructura para adaptarse a las diferencias de los radios de los cationes tetraédricos y octaédricos.



**Figura I.3.6:** Mitad de la celda unidad de la espinela representando las posiciones catiónicas ocupadas ( $16d$  y  $8a$ ) y las intersticiales ( $16c$ ,  $8b$  y  $48f$ )

Las posiciones no ocupadas habitualmente en la estructura espinela y que se encuentran en el grupo espacial  $Fd3m$ , comprenden los huecos octaédricos  $16c$  y los tetraédricos  $8b$  y  $48f$ . Cada tetraedro  $8a$  comparte caras con cuatro octaedros vacíos  $16c$ . Esto permite pensar que existirá entre estas dos posiciones un posible camino para la difusión de los cationes que se encuentren ahí situados. Por su parte, los tetraedros  $8b$  comparten caras con octaedros ocupados  $16d$ , y los  $48f$  comparten caras tanto con los  $16c$  como con los  $16d$  (figura I.3.6).

### I.3.3- Distribución catiónica en las espinelas

Muchos de los compuestos con estructura espinela con la relación ya indicada  $AB_2O_4$  no presentan la llamada *estructura normal* antes descrita, en la que los cationes A están situados en los huecos tetraédricos ( $h_t$ ) y los cationes B en los octaédricos ( $h_o$ ); en vez de esta disposición adoptan la llamada *estructura inversa* en la que la mitad de los cationes B ocupan los  $h_t$  -lo que expresaremos en lo sucesivo como  $[ ]_t$  -, mientras que la otra mitad y todos los A están distribuidos en los  $h_o$  ( $[ ]_o$ ).

De forma general :  $[A]_t [B_2]_o O_4$  : *Espinela normal* y

$[B]_t [AB]_o O_4$  : *Espinela inversa*

Sin embargo, se ha observado que muchos compuestos no adoptan ninguna de estas dos configuraciones que podemos considerar extremas y entre las que cabe un gran número de posibilidades, sino que presentan alguna de esas distribuciones intermedias.

Para cuantificar esta situación se define el parámetro  $\lambda$  que corresponde a la fracción de cationes trivalentes en posición tetraédrica, o bien, el llamado grado de inversión  $\gamma$  que equivale a  $2\lambda$ . Obviamente, en una espinela *normal*  $\gamma = \lambda = 0$  y en una inversa  $\gamma = 1$  y  $\lambda = 0.5$ , y podemos por tanto expresar la configuración de manera global como:  $[B_{2\lambda} A_{1-2\lambda}]_t [A_{2\lambda} B_{2-2\lambda}]_o O_4$ .

El parámetro  $\lambda$  no es necesariamente constante, sino que puede variar con la temperatura. Esto ha sido observado en la ferrita de magnesio<sup>7</sup>  $MgFe_2O_4$ . A temperaturas bajas los iones  $Mg^{2+}$  ocupan preferentemente posiciones octaédricas de mayor tamaño con lo que tiende a desarrollarse la estructura inversa; pero esta tendencia varía al aumentar la temperatura favoreciendo la agitación térmica la migración del magnesio a posiciones de menor tamaño, las tetraédricas, lo que favorece que se desarrolle la estructura normal. La variación de  $\lambda$  con la temperatura obedece a la expresión:

$$\frac{(1-\lambda)(1-2\lambda)}{2\lambda^2} = e^{E/RT} \quad (4)$$

siendo E el aumento de energía que resulta de intercambiar el  $Mg^{2+}$  en las posiciones

octaédricas por  $\text{Fe}^{3+}$  en las tetraédricas con un valor de 10.11 kJ/mol

Las razones para que se adopte una configuración determinada se expondrán posteriormente.

Otra posible desviación de la estructura descrita como *normal* es la que sucede cuando parte de los cationes son eliminados, o dicho de otro modo cuando son sustituidos por vacantes, con la consiguiente oxidación de alguno de los cationes existentes. Este es el caso del  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (*Maghemita*) que solo posee un tipo de hierro en estado de oxidación 3+ tal y como se dijo anteriormente al citarla como espinela de la clase V (tabla I.3.1)

Su estructura se explica suponiendo que parte de los cationes de la espinela original se habrían eliminado y estos a su vez, habrían sido sustituidos por vacantes " $\square$ ", especie de carga formal cero, dando lugar a  $\text{Fe}_{8/3}\square_{1/3}\text{O}_4$ . O dicho de otro modo este óxido sería derivado del material  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (espinela inversa y por tanto con la distribución:  $[\text{Fe}^{3+}]_t, [\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}]_o \text{O}_4$ ), cuando 1/3 de las posiciones de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  quedaran vacantes y los restantes 2/3 fueran reemplazados por 2/3 de  $\text{Fe}^{3+}$ , de tal modo que el proceso de creación de vacantes se haría como indica la reacción:  $3\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \square$ , lo que nos proporciona la fórmula estructural:  $[\text{Fe}^{3+}]_t, [\text{Fe}^{3+}_{5/3} \square_{1/3}]_o \text{O}_4$  y a la que corresponde la composición  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

En principio cabe pues pensar que las vacantes, que estarían en las posiciones octaédricas, se dispondrían al azar de manera que la estructura espinela no se vería prácticamente alterada.

No obstante, se ha comprobado que es posible que las mismas se ordenen originando superestructuras<sup>8</sup>. La aparición o no de este orden superior parece dependiente, entre otros factores, del tamaño y morfología del material. Así para partículas con un diámetro  $\leq 200\text{\AA}$ <sup>9</sup> o en películas delgadas<sup>10</sup>, se mantiene la simetría cúbica del grupo espacial *Fd3m*. Cuando el ordenamiento de las vacantes se establece,

lleva consigo una pérdida de simetría haciendo que la estructura deje de ser cúbica para pasar a tetragonal.

El grupo espacial, determinado por estudios de difracción de neutrones<sup>11</sup>, es el  $P4_32_12$  del sistema tetragonal con  $c/a = 3$ , es decir que cada celda de la superestructura contiene tres de la estructura cúbica original. Además las posiciones equivalentes de la celda cúbica pasan a ser otras de menor multiplicidad. Así el  $\text{Fe}^{3+}$  con coordinación tetraédrica ocupa un grupo de posiciones  $8b$  -aquí la multiplicidad se conserva-, pero el  $\text{Fe}^{3+}$  con coordinación octaédrica ocuparía un grupo de posiciones  $8b$  y dos de  $4a$  en uno de los cuales estarían también alojadas las vacantes.

En lugar de vacantes pueden existir cationes alcalinos como en el caso del óxido mixto  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , ya mencionado en la sección I.3.1 -espinela de la clase IV (tabla I.3.1)-, y que es considerado como una espinela de valencia desordenada.

En efecto, si en la espinela misma, escrita como  $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$ , los ocho iones  $\text{Mg}^{2+}$  (0.65 Å) se réemplazan por cuatro iones  $\text{Li}^+$  (0.60 Å) y cuatro iones  $\text{Al}^{3+}$  (0.5 Å) para dar  $\text{Li}_4\text{Al}_{20}\text{O}_{32}$  o lo que es lo mismo  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , se ha obtenido una espinela con defecto específico tal, que  $2/5$  de los iones aluminio ocupan posiciones tetraédricas, mientras que los restantes  $3/5$  y todos los iones litio están situados en las posiciones octaédricas, de modo que su distribución catiónica sería:  $[\text{Al}_2^{3+}]_t [\text{Al}_3^{3+} \text{Li}^+]_o \text{O}_8$ . Este hecho se descubrió en 1935 por Kordes y puede extenderse al ya citado del  $\text{LiFeO}_8$  al que le correspondería obviamente la distribución  $[\text{Fe}^{3+}]_t [\text{Fe}^{3+}_{3/2} \text{Li}^+_{1/2}]_o \text{O}_4$ , y al compuesto  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$  entre otros<sup>12</sup>.

Otra de las causas de aparición de superestructuras y por consiguiente de la desviación de la simetría cúbica del grupo espacial  $Fd3m$ , es la que tiene lugar cuando se forman espinelas con mayor número de cationes. Por ejemplo si aparecen tres cationes distintos A,B y C podríamos dar como situación posible de distribución -refiriéndonos a la representación usual de las espinelas-:  $[\text{A}_x \text{B}_y \text{C}_{1-x-y}]_t [\text{A}_{1-x} \text{B}_{1-y} \text{C}_{x+y}]_o \text{O}_4$  con valores extremos de distribución que corresponderían a  $x = 0$  e  $y = 0$  pero ambos  $< 1$ . La

ordenación por otra parte, puede obedecer a la situación de cualquiera de los tres cationes A, B o C en función de los valores de  $x$  e  $y$  de la posición que ocupen, tetraédrica u octaédrica, e incluso intersticiales.

Estudios teóricos en torno a la distribución de cationes en huecos octaédricos y tetraédricos de un empaquetamiento cúbico de aniones<sup>13</sup> predicen la existencia de hasta 15 estructuras híbridas derivadas del grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  y que suceden por ordenamientos de los cationes en las posiciones  $16c$  o en las  $8a$  de dicho grupo. Todas las estructuras tienen como punto en común la ocupación de los huecos  $16d$  en la misma cuantía, la cual corresponde a la que se ha dado como general en la estructura espinela, es decir, ocupación de la mitad de los huecos octaédricos que generaría un empaquetamiento de 32 aniones. Algunas de las fases predichas han sido encontradas experimentalmente como en el caso de la ferrita de calcio  $Ca_4Fe_{19}O_{32}$ <sup>14</sup> cuya estructura pertenece al grupo espacial  $P\bar{4}3m$ . En ella los cationes tetraédricos ocupan sólo las posiciones que se encuentran en el centro de las caras (posición  $3c$  y que es una fracción de las  $8a$  en el grupo  $Fd\bar{3}m$ ) lo que significa que comparando con una estructura espinela dejaría sin ocupar el centro y los vértices de la celda. En su lugar la celdilla contiene cuatro cationes en posición octaédrica  $4e$  (que corresponden a una fracción de los  $16c$  del grupo  $Fd\bar{3}m$ ). Por su parte los cationes que ocupan la posición  $16d$  se ordenan en dos posiciones  $12i$  y  $4e$ .

En el curso del desarrollo de esta Memoria se han tenido indicios suficientes de haber preparado materiales -ferritas de Mg, Co(II) y Ni (II)-<sup>15</sup>, con una distribución catiónica que se aparta de la habitual, hallándose parte del catión divalente en la posición intersticial  $16c$ . El trabajo de la referencia 13 hace también alusión a esta situación, aunque establece un orden para dichas intersticiales -llamándola estructura híbrida  $S_{194}^{III}$ , y que origina un cambio de grupo espacial pasando a ser el  $P\bar{4}3m$  como en la ferrita de calcio  $Ca_4Fe_{19}O_{32}$ . En el caso de las ferritas de Mg, Co y Ni, no se evidencia orden adicional conservándose el grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ ; no obstante, se han encontrado

<sup>III</sup>: El subíndice hace alusión al número de cationes presentes dentro de la celda unidad elegida y que se corresponde con un empaquetamiento de 256 aniones. Así, la espinela propiamente dicha es la estructura 192 y la ferrita de calcio,  $Ca_4Fe_{19}O_{32}$ , es la 184.

importantes analogías entre las estructuras de esas fases y las teóricas establecidas en el trabajo mencionado.

Es claro por tanto, que la distribución de los cationes en la estructura pasa por ser un hecho de complejidad elevada y en el que intervienen multitud de factores. Para dar una explicación al porqué de una distribución catiónica determinada, habrá que tener en cuenta que la participación conjunta de ellos dé lugar a la configuración que suponga un valor mínimo de energía libre en el equilibrio del sistema.

Los principales factores a los que se está aludiendo son:

1. -Tamaño de los iones.
2. -Energía de estabilización del campo del cristal (EECC)
3. -Energía reticular
4. -Efectos de covalencia y polarización
5. -Temperatura.

Sin embargo, la acción conjunta de ellos resulta con frecuencia demasiado difícil de predecir, a veces por el efecto contrapuesto entre alguno de los factores, a veces por la imprecisión que se comete al analizarlos individualmente; no obstante, se pueden extraer algunas tendencias generales.

En lo que se refiere al tamaño de los iones la consideración exclusiva de la teoría de la razón de radios, predice que los cationes con un valor de radio iónico entre 0.414 y 0.732, presentan preferentemente coordinación octaédrica, mientras que los cationes menores, con radios entre 0.225 y 0.414, ocuparán preferentemente posiciones tetraédricas. Como los cationes trivalentes  $B^{3+}$  son con frecuencia más pequeños que los divalentes  $A^{2+}$ , existirá en ellos una tendencia a ocupar esas posiciones tetraédricas; pero como por otra parte no hay lugares tetraédricos para alojar a todos los cationes  $B^{3+}$ , sino que como máximo sólo cabrían la mitad, la otra mitad habrá de competir con los cationes divalentes para ocupar las posiciones octaédricas. No obstante, esto es sólo una visión muy reducida de lo que acontece cuando se forma la estructura, ya que si este fuese el

único parámetro a analizar, todas las espinelas en las que el radio de  $B^{3+}$  fuese menor que el de  $A^{2+}$  adoptarían la configuración inversa, cosa que no es cierta ya que entran en competencia otros aspectos como es la energía electrostática que actúa en sentido inverso.

En lo referente a la consideración de la Teoría del Campo del Cristal (TCC) como otro de los factores de influencia a la hora de determinar la distribución de los iones en la estructura, se sabe que cuando un catión con electrones en orbitales  $d$  se ve sometido a una determinada distribución de aniones a su alrededor, por acción de las interacciones electrostáticas entre ambos, se rompe la degeneración existente entre dichos orbitales  $d$ , adquiriendo distintas energías en función del entorno.

La tabla I.3.4 muestra la energía de estabilización del campo del cristal (EECC) en unidades  $\Delta_0$  (coordinación octaédrica) para iones de la primera serie de transición. Hay que destacar por otro lado, que cuando estos iones que son los que con más frecuencia aparecen en la espinelas, están enlazados a iones óxido, la fuerza del campo cristalino de los oxígenos es tal que la mayoría aparecen en estado de "spin elevado" (campo débil), tanto en coordinación tetraédrica como octaédrica.

**Tabla I.3.4: Energía de estabilización del Campo del Cristal**

<i>Electrones d</i>	<i>Ion</i>	<i>Configuración electrónica</i>	<i>Energía de estabilización (<math>\Delta_0</math>)</i>
0 [*]	Mg <sup>2+</sup>	(t <sub>2g</sub> ) <sup>0</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>0</sup>	0
1	Ti <sup>3+</sup>	(t <sub>2g</sub> ) <sup>1</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>0</sup>	2/5
2	V <sup>3+</sup>	(t <sub>2g</sub> ) <sup>2</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>0</sup>	4/5
3	Cr <sup>3+</sup>	(t <sub>2g</sub> ) <sup>3</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>0</sup>	6/5
4	Mn <sup>3+</sup>	(t <sub>2g</sub> ) <sup>3</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>1</sup>	3/5
5 [*]	Fe <sup>3+</sup>	(t <sub>2g</sub> ) <sup>3</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>2</sup>	0
6 [*]	Fe <sup>2+</sup>	(t <sub>2g</sub> ) <sup>4</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>2</sup>	2/5
	Co <sup>3+</sup>	(t <sub>2g</sub> ) <sup>4</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>2</sup>	2/5
7 [*]	Co <sup>2+</sup>	(t <sub>2g</sub> ) <sup>5</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>2</sup>	4/5
8 [*]	Ni <sup>2+</sup>	(t <sub>2g</sub> ) <sup>6</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>2</sup>	6/5
9	Cu <sup>2+</sup>	(t <sub>2g</sub> ) <sup>6</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>3</sup>	3/5
10 [*]	Zn <sup>2+</sup>	(t <sub>2g</sub> ) <sup>6</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>4</sup>	0

( [\*] hace referencia a los casos de los cationes que han intervenido en la síntesis de las ferritas espinelas presentadas en esta memoria. )

De la tabla anterior se desprende, entre otras lecturas, que cationes como por ejemplo  $\text{Ni}^{2+}$  muestran una fuerte tendencia a situarse en coordinación octaédrica, debido a la elevada EECC que presenta; como consecuencia cuando este ion esté asociado a otro trivalente y en especial si el mismo tiene simetría esférica como el  $\text{Fe}^{3+}$ , la energía adicional adquirida hará que se formen espinelas inversas; otros como  $\text{Fe}^{3+}$ , con configuración  $d^5$ , se muestran insensibles a uno u otro entorno por no presentar EECC. Obviamente en el caso del Mg con configuración  $d^0$  o en el del  $\text{Zn}^{2+}$  con configuración  $d^{10}$ , tampoco se podrá distinguir preferencia por una u otra coordinación. La tendencia mayoritaria del  $\text{Zn}^{2+}$  a situarse en coordinación tetraédrica, habrá de explicarse en relación a otros hechos, como puede ser el efecto de covalencia que se verá a continuación. Para el  $\text{Mg}^{2+}$  habrá que tener en cuenta la naturaleza del otro ion con el que tenga que competir a la hora de establecerse la estructura.

Dunitz *et al.*<sup>16</sup> calculan el valor de la energía por la preferencia de situarse en coordinación octaédrica para los metales de transición de la tabla I.3.4, asumiendo que el modelo de enlace entre los iones es puramente iónico; la preferencia se atribuye a la estabilización de esos cationes por efecto del desdoblamiento de los orbitales  $d$  al entrar en el campo de los ligandos, es decir teniendo en cuenta la TCC. Así para el  $\text{Ni}^{2+}$  el valor hallado es de 20.6 kcal/mol siendo este uno de los más altos; para el  $\text{Co}^{2+}$  el valor encontrado es de 7.4 kcal/mol.

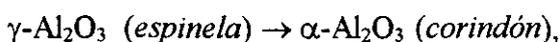
Otra consecuencia del efecto de la TCC que conduce en ciertos casos a la aparición de distorsión sobre la estructura original, es el llamado efecto "Jahn -Teller", que lleva consigo la deformación de los poliedros de coordinación. Puede definirse así: Cuando a una configuración de alta simetría (como la octaédrica) corresponden en el átomo central estados degenerados, los ligandos tienden a romper la degeneración por la adquisición de una simetría menor, con la consiguiente disminución de energía para el sistema.

De esta forma y en función de la ocupación de los orbitales  $d$  se producirá alargamiento o acortamiento de los octaedros. Por ejemplo, si los aniones situados en el

eje  $z$  se alejan, los orbitales  $t_{2g}$  se desdoblarían en dos niveles disminuyendo en energía todos los orbitales con componente  $z$  ( $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ ) y aumentando la del orbital  $d_{xy}$ ; por parte de los orbitales  $e_g$  el desdoblamiento se haría disminuyendo la energía del orbital  $d_z^2$  y aumentando la del  $d_{x^2-y^2}$ . Como el campo de los ligandos disminuye rápidamente al aumentar la distancia, este hecho trae consigo el acortamiento de la distancia metal-ligando según los ejes  $x$  e  $y$ , lo que transformaría al octaedro en una bipirámide tetragonal.

En los sólidos este efecto habrá de ser cooperativo (lo que significa que la distorsión se haga en la misma dirección), para que se aprecie en la simetría total y provoque un cambio apreciable en la misma.

Otros autores como Navrostky y Kleppla<sup>17</sup>, han encontrado experimentalmente, basándose en la determinación calorimétrica de la entalpía de la transformación:

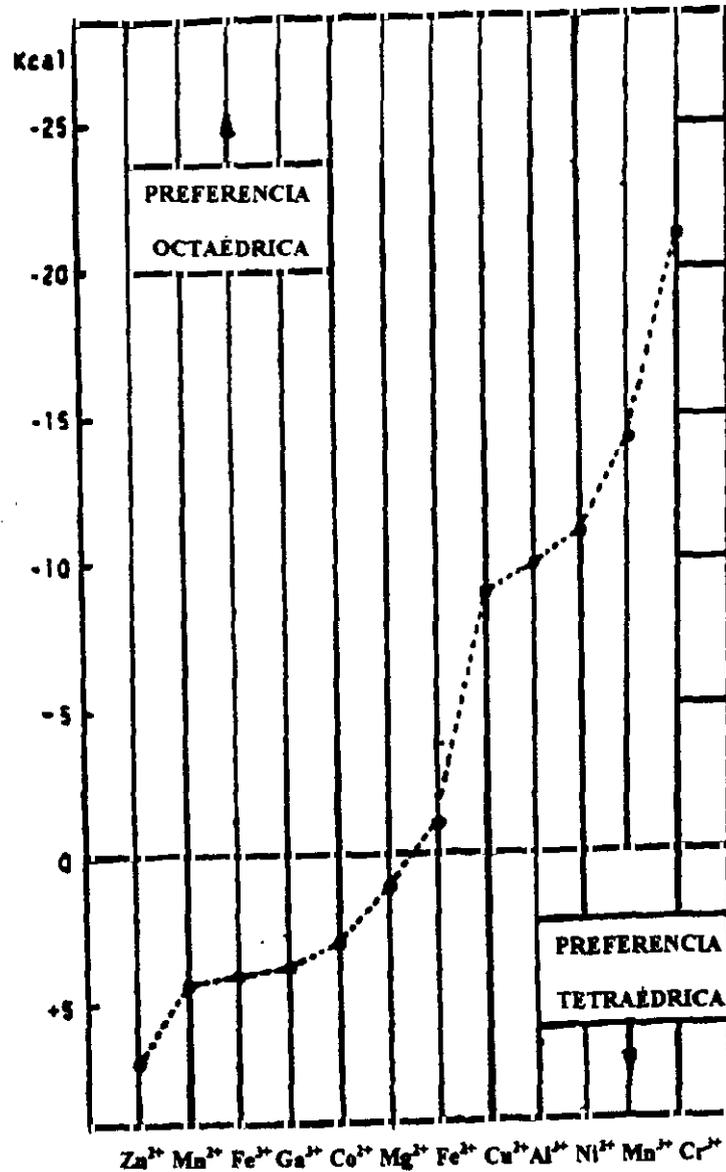


la energía de preferencia para el  $\text{Al}^{3+}$  por la coordinación octaédrica (10 kcal/mol). Con este valor como referencia, obtienen los correspondientes para otros cationes di y trivalentes en la estructura espinela (Figura I.3.7).

Sus resultados permiten avanzar a la hora de analizar el comportamiento de cationes como  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ , que como ya se ha expuesto no tienen EECC. Puede observarse en el diagrama obtenido por Navrostky y Kleppla, que el  $\text{Fe}^{3+}$ , por ejemplo, manifiesta cierta preferencia por coordinarse tetraédricamente, especialmente frente a  $\text{Ni}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$ ; o también que las diferencias de energía entre aquél y  $\text{Mg}^{2+}$  e incluso  $\text{Zn}^{2+}$  son pequeñas, siendo para los tres la tetraédrica la coordinación preferida.

Este nuevo criterio energético servirá para predecir una determinada distribución normal o inversa entre espinelas binarias, cuando las diferencias de energía por una u otra coordinación para los cationes que compiten, sean grandes. Para diferencias pequeñas es esperable distribuciones intermedias (espinelas *mixtas*) y en donde la temperatura juega un papel preponderante, como en el caso ya citado de la ferrita de magnesio  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .

De hecho, en el trabajo que aquí se presenta, -capítulo IV-, se ha podido sintetizar una ferrita de Zn con una distribución inusual del reparto catiónico (espinela *inversa*), si se compara con los casos en los que ésta se obtiene por síntesis cerámica (espinela *normal*). Las técnicas de caracterización, en especial la espectroscopía Mössbauer, han confirmado la distribución del hierro (III) en dos subredes distintas, lo que implica que el  $Zn^{2+}$  se sitúa mayoritariamente en los octaedros.



• Valores experimentales obtenidos por Navrostky y Kleppa (Ref. 17)

Figura I.3.7: Diagrama de preferencias por huecos octaédricos y tetraédricos para cationes di y trivalentes en función de las energías.

Para otros autores como Burdett *et al*<sup>18</sup>, el modelo que mejor predice el tipo de espinela que se puede formar, se obtiene considerando la influencia de los orbitales *s* y *p* de mayor contenido energético que los *d*. Obtienen así un mapa estructural con los datos de 172 espinelas (óxidos y sulfuros) que predice el tipo de estructura -normal o inversa- en función exclusivamente de un parámetro que evalúa el radio de los orbitales *s* y *p* sin considerar la influencia de los *d*. Sólo en aquellos casos en los que la espinela está en la zona delimitada por una u otra distribución, los orbitales *d* deciden la que cabría esperar por aplicación de la TCC.

Refiriéndonos al concepto de energía reticular, para una distribución iónica con configuración de espinela normal, el valor de la constante de Madelung será distinto que si se adopta la configuración de espinela inversa. A igualdad de los demás factores la configuración con constante más elevada será la más estable, ya que esto significa mayor energía reticular.

Existen varios trabajos en los que se recoge el cálculo del valor de la constante de Madelung para espinelas 2,3 en función del parámetro *u*<sup>19, 20</sup>. Los resultados indican que para valores de  $u > 0.379$  la configuración normal tiene una constante de Madelung mayor, y por tanto, será más estable que la inversa. Sin embargo, para iones con simetría esférica  $d^5$  o  $d^0$  donde los efectos del campo cristalino no se imponen, la preferencia por la estructura normal que predice el valor de la constante de Madelung, puede ser invertida por iones como  $Fe^{3+}$  que manifiesta tendencia a ocupar posiciones tetraédricas dando así espinelas inversas, como en el caso de la ferrita de magnesio  $MgFe_2O_4$ .

Para analizar el efecto de la covalencia y teniendo en cuenta la coordinación de los aniones y cationes en la estructura espinela (figuras I.3.2a y I.3.2b), se puede deducir que debido a la distribución asimétrica de los iones metálicos alrededor de cada anión, el campo eléctrico creado por los cationes sobre el anión no es nulo y da lugar a una cierta polarización de éste. Según se establece en las conclusiones que se reflejan en la memoria publicada por Blasse<sup>21</sup>, y en donde, por otra parte, están recogidos numerosos datos sobre estructura y propiedades de espinelas, la polarización del anión

favorece la presencia de los iones con menor carga en las posiciones tetraédricas y la de iones con mayor carga en posiciones octaédricas, especialmente en espinelas 2,3. Es frecuente observar que en circunstancias en las que los demás factores estén equilibrados, los efectos de polarización (covalencia) pueden ser determinantes.

Respecto a la influencia de la temperatura en la distribución, ya se dijo al inicio de esta sección la relación del parámetro  $\lambda$  con la misma. En general, la distribución de los cationes depende del tratamiento térmico a que se haya sometido la muestra.

A altas temperaturas todas las espinelas tienden a un reparto estadísticamente desordenado de sus cationes formándose espinelas mixtas. Esto puede analizarse desde un punto de vista termodinámico, pensando que la estructura más estable será aquella que minimice la función de Gibbs ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ); el aumento de la temperatura hace que el segundo término de la ecuación anterior se haga más negativo y con ello el desorden en la distribución catiónica será indicativo de situaciones de más estabilidad.

El fenómeno orden-desorden es en parte reversible, lo que indica que existe, a cada temperatura, un equilibrio con determinada distribución de cationes; este fenómeno por otra parte, no implica ni aparición de una nueva fase, ni modificación del grupo espacial, ni cambio brusco del volumen molar, es decir, no se trata de una transición de fase de primer orden.

#### *1.3.4- Interacciones magnéticas en la estructura espinela*

El fenómeno del magnetismo va ligado directamente al de las ferritas con estructura de espinela, ya que no en vano el primer ferromagnético conocido y que da el nombre al propio fenómeno, fue el compuesto  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -*magnetita*-, que como es sabido muestra esta estructura. Por otro lado, las ferritas espinelas constituyen los primeros ejemplos de materiales con los que Néel explicó su teoría del *antiferromagnetismo*, o bien como algunos autores prefieren indicar, en realidad fue para explicar las

propiedades de estos compuestos para lo que Néel <sup>22</sup> postuló el *ferrimagnetismo*, que no es otra cosa que una extensión del *antiferromagnetismo*.

El *ferromagnetismo* y el *antiferromagnetismo* son fenómenos relacionados con una fuerte interacción entre los espines de los átomos superior a la energía térmica, que determinan la orientación paralela o antiparalela de éstos en el cristal, por debajo de los puntos de Curie y de Néel respectivamente. Dichos puntos, marcan la temperatura de transición al estado paramagnético.

Un material ferrimagnético, por su parte, puede ser definido como aquél que por debajo de una cierta temperatura, posee una magnetización espontánea que proviene del resultado de un fuerte acoplamiento de los espines. El modelo más sencillo supone la existencia de dos subredes cuyos espines tienden a ser antiparalelos (si bien en el interior de cada una la interacción es ferromagnética); como el momento magnético es distinto para cada subred, del acoplamiento resulta una *magnetización neta*.

Al considerar los diferentes iones metálicos situados en una estructura espinela, los portadores de momento magnético van a ejercer unos sobre otros interacciones a través de los iones oxígeno que actúan como intermediarios (*interacción de superintercambio*). Los iones en los sitios **A**, por ejemplo, ejercen por una parte su interacción sobre otros iones en **A** y por otra, sobre los iones de los sitios **B**. Estas interacciones, llamadas de *canje* o *intercambio*, se traducen por la existencia de campos moleculares o campos de Weiss.

Sea  $\vec{M}_A$  la imanación de los iones en los sitios **A** y  $\vec{M}_B$  la correspondiente a los sitios **B**, el campo que se ejerce sobre los iones en los sitios **A** será:

$$\vec{H}_A = n_{AA}\vec{M}_A + n_{AB}\vec{M}_B \quad (5)$$

siendo  $n_{AA}$  y  $n_{AB}$  los coeficientes de interacción entre los iones **A** de una parte y entre los iones **A** y **B** de otra.

De igual modo, el campo de Weiss que actúa sobre los iones en los sitios **B** vendría dado por la ecuación:

$$\vec{H}_B = n_{AB}\vec{M}_A + n_{BB}\vec{M}_B \quad (6)$$

y en la que  $n_{BB}$  representa el coeficiente de interacción entre los iones **B**.

En el caso de las espinelas llamadas *directas* o *normales*,  $n_{AA}$  y  $n_{AB}$  son positivos mientras que  $n_{BB}$  es negativo. Dicho de otro modo, los momentos de los iones en los sitios **A**, se acoplan paralelamente a los de los iones en los sitios **B**, que a su vez se reparten en dos subredes cuyos momentos son antiparalelos. Lo que se puede representar con el esquema:  $[A\uparrow]\uparrow [B\uparrow B\downarrow]\uparrow$ .

Este es el caso de la ferritas  $MFe_2O_4$  (M: Zn, Cd) -espinelas *directas*- que presentan momento magnético nulo por el acoplamiento antiferromagnético de los cationes  $Fe^{3+}$  situados en la subred octaédrica, y por la ausencia de iones portadores de momento magnético en la subred tetraédrica, siempre que obviamente se mantengan perfectamente *directas*; y también el de la espinela  $MnFe_2O_4$  cuyo momento magnético teórico, calculado según el esquema anterior da un valor de  $5 \mu_B$  (magnetones de Bohr), que se corresponde con el de los iones  $Mn^{2+}$  que ocupan la subred tetraédrica, ya que los iones  $Fe^{3+}$  están acoplados antiferromagnéticamente en la subred octaédrica y el momento magnético resultante en ella sería nulo.

En el caso de las espinelas *inversas*, los coeficientes de interacción  $n_{AA}$  y  $n_{BB}$  son positivos, mientras que  $n_{AB}$  es negativo. Es decir, el campo de Weiss debido a las interacciones indirectas a través de los iones oxígeno, tiende a orientar paralelamente los momentos de los iones en **A** por un lado y los de los iones **B** por otro, y a orientar a su vez antiparalelamente los momentos resultantes de los iones en **A** y en **B**, lo que se puede expresar con el esquema:  $[A\downarrow]\downarrow [B\uparrow B\uparrow]\uparrow$  (Modelo Colineal).

Así en el caso de una ferrita  $-MFe_2O_4-$  con estructura espinela inversa y con un

reparto de iones en los sitios **A** y **B** por ejemplo:  $[\text{Fe}^{3+}_x \text{M}^{2+}_{1-x}]_{\text{A}}$   $[\text{Fe}^{3+}_{2-x} \text{M}^{2+}_x]_{\text{B}}$ , la imanación de los iones en **A** vendría dada por:

$$\bar{\mathbf{M}}_{\text{A}} = x\bar{\mathbf{M}}_{\text{Fe}^{3+}} + (1-x)\bar{\mathbf{M}}_{\text{M}^{2+}} \quad (7)$$

y la de los iones en los sitios **B** por:

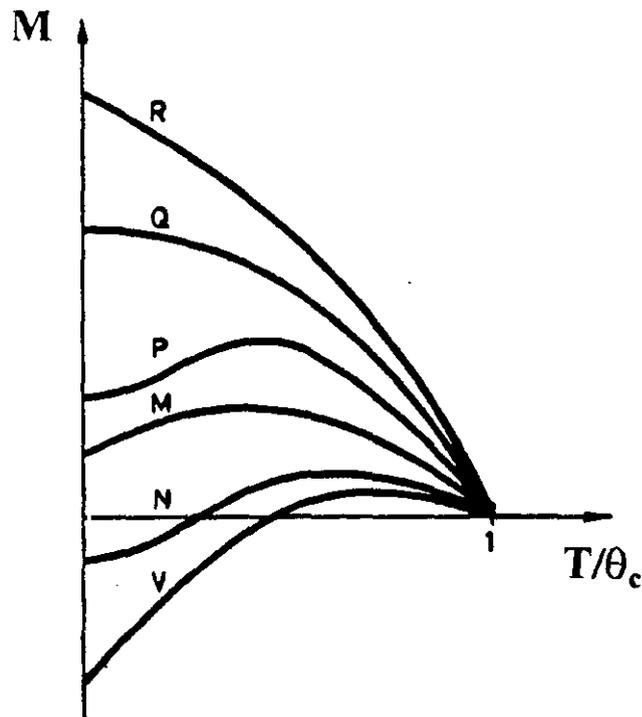
$$\bar{\mathbf{M}}_{\text{B}} = (2-x)\bar{\mathbf{M}}_{\text{Fe}^{3+}} + x\bar{\mathbf{M}}_{\text{M}^{2+}} \quad (8)$$

la imanación espontánea en un dominio magnético vendría dada por la diferencia entre las imanaciones  $\bar{\mathbf{M}}_{\text{A}}$  y  $\bar{\mathbf{M}}_{\text{B}}$ , y la dirección corresponderá a la de la imanación de aquella subred que sea más fuerte. Es decir:

$$\bar{\mathbf{M}}_{\text{A}} - \bar{\mathbf{M}}_{\text{B}} = \bar{\mathbf{M}}_{\text{M}^{2+}}(1-2x) - 2\bar{\mathbf{M}}_{\text{Fe}^{3+}}(1-x) \quad (9)$$

Néel, estudió la variación de esta imanación espontánea en función de la temperatura para diversos tipos de materiales ferrimagnéticos formados por dos subredes antiparalelas, y demostró que existen seis tipos de variaciones distintas que designa con las letras *M*, *N*, *P*, *Q*, *R* y *V*<sup>23</sup>. La figura I.3.8 da cuenta de estas variaciones al representar la variación de la imanación (**M**) frente a una temperatura reducida ( $T/\theta_c$ ) en la que  $\theta_c$  es el punto de Curie; de modo que la variaciones van desde 0 (a 0 K) hasta 1 (para  $T = \theta_c$ ).

En el caso de las ferritas con estructura *espinela*, esta variación se ajusta a la curva denominada *Q*, en la que puede observarse que se sigue un comportamiento regular a partir del cero absoluto y que recuerda a la ley que siguen los materiales ferromagnéticos. Por ello, la determinación del *momento magnético a saturación*, no presenta demasiadas dificultades ya que los valores de la curva son fácilmente extrapolables.



**Figura I.3.8:** Variación de la Imanación espontánea frente a la temperatura reducida ( $T/\theta_c$ ) en diversos materiales ferrimagnéticos (de la ref. 23)

De aquí que Néel <sup>24</sup>, pudiese calcular a priori los momentos magnéticos a saturación, de las ferritas espinelas de los metales divalentes de la primera serie de transición, sin más que aplicar la ecuación (9). Sus resultados quedan recogidos en la tabla I.3.5. Para el cálculo atribuye a los iones los valores de momento magnético que figuran en la tabla bajo cada uno de ellos.

La desviación entre los valores experimentales y los calculados, puede deberse a diversas razones, como por ejemplo, al hecho de que los momentos no sean exactamente paralelos en un mismo sitio cristalográfico; algunos resultados indican la existencia de dos subredes  $A'$  y  $A''$ , en el interior de la subred  $A$ , formando entre ellas un cierto ángulo. Lo mismo puede decirse respecto a la subred  $B$ , que daría lugar a otras dos subredes  $B'$  y  $B''$ .

**Tabla I.3.5: Momento Magnético calculado -por aplicación de la teoría de Néel- y experimental para diversas ferritas (tomado de la ref. 1)**

<i>Ferritas Inversas</i>	$\theta_c (^{\circ}C)$	$A \downarrow$	$B \uparrow$	$B \uparrow$	Momento Magnético calculado (en $\mu_B$ )	Momento Magnético experimental (en $\mu_B$ )
$FeFe_2O_4$	575	$Fe^{3+}$ $5\mu_B$	$Fe^{2+}$ $4\mu_B$	$Fe^{3+}$ $5\mu_B$	4	4.1
$CoFe_2O_4$	520	$Fe^{3+}$ $5\mu_B$	$Co^{2+}$ $3\mu_B$	$Fe^{3+}$ $5\mu_B$	3	3.7
$NiFe_2O_4$	585	$Fe^{3+}$ $5\mu_B$	$Ni^{2+}$ $2\mu_B$	$Fe^{3+}$ $5\mu_B$	2	2.3
$CuFe_2O_4$	455	$Fe^{3+}$ $5\mu_B$	$Cu^{2+}$ $1\mu_B$	$Fe^{3+}$ $5\mu_B$	1	1.3
$MgFe_2O_4$	440	$Fe^{3+}$ $5\mu_B$	$Mg^{2+}$ 0	$Fe^{3+}$ $5\mu_B$	0	1.3
<i>Ferritas Directas</i>	$\theta_c (^{\circ}C)$	$A \downarrow$	$B \downarrow$	$B \uparrow$		
$MnFe_2O_4$	300	$Mn^{2+}$ $5\mu_B$	$Fe^{3+}$ $5\mu_B$	$Fe^{3+}$ $5\mu_B$	5	4.6
$ZnFe_2O_4$	—	$Zn^{2+}$ 0	$Fe^{3+}$ $5\mu_B$	$Fe^{3+}$ $5\mu_B$	0	Para
$CdFe_2O_4$	—	$Cd^{2+}$ 0	$Fe^{3+}$ $5\mu_B$	$Fe^{3+}$ $5\mu_B$	0	Para

Otra causa a la que se puede asignar esta diferencia es el alejamiento de la estructura totalmente *inversa* o totalmente *directa*, ya que en la mayoría de los casos, los compuestos se apartan de estos casos ideales, resultando espinelas *mixtas*.

Por otro lado, debe tenerse en cuenta que en el modelo de Néel el momento magnético ( $\mu$ ) asignado a cada átomo, está obtenido por aplicación de la ecuación:

$$\mu = g.S \quad (10)$$

en donde  $g$  representa la relación *giromagnética* o factor de Landé para electrón

libre, de valor  $\sim 2.00$  y  $S$  el número cuántico de espín para el ion en cuestión, que a su vez sería  $n/2$  ( $n$  es el número de electrones desapareados); de aquí que en el caso del  $\text{Fe}^{3+}$ , el valor de  $\mu$  que suele tomarse sea de  $5 \mu_B$ . Esta aproximación se extrae a su vez de la expresión:

$$\mu_s = g\sqrt{S(S+1)} \quad (11)$$

que indica el momento magnético considerando únicamente la contribución de espín, y que aplicada al ion  $\text{Fe}^{3+}$  le asignaría un valor de  $5.92 \mu_B$ .

Numerosos ejemplos vienen a confirmar que en el caso de las ferritas de estructura espinela, la evaluación del momento magnético puede hacerse teniendo en cuenta la expresión (10), si bien es conocido que en el caso del cobalto (II) la contribución orbital del electrón ( $L$ ), ha de ser tomada en cuenta.

Cuando por la aplicación de un campo magnético externo, los momentos magnéticos individuales de los iones presentes en el material ferrimagnético se alinean en la dirección de fácil magnetización y se consigue la saturación magnética, se puede calcular en esta situación, el valor del *momento magnético efectivo* mediante la ecuación:

$$n_B = \frac{M}{N_A \cdot \mu_B} \cdot \sigma = \frac{M}{5585} \cdot \sigma \quad (12)$$

en la que  $n_B$  representa el número de magnetones de Bohr por molécula ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ),  $N_A$  es el número de Avogadro,  $M$  es la masa molecular del compuesto,  $\sigma$  es la magnetización a saturación en  $\text{emu/g}$  ( $\text{gauss.cm}^3/\text{g}$ ) y  $\mu_B$  es el valor del magnetón de Bohr o momento magnético de un electrón, cuyo valor es de  $9,27 \cdot 10^{-21} \text{ ergios/gauss}$  y que a su vez se expresa mediante la ecuación:

$$\mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2 \cdot m_e} \quad (13)$$

siendo  $\hbar$  la constante de Planck normalizada,  $e$  la carga del electrón y  $m_e$  su masa.

Comparando el valor así obtenido para el *momento magnético*, con el teórico que

cabría esperar para el material de acuerdo con su distribución catiónica y por aplicación de la ecuación (9), puede comprobarse la validez del modelo colineal que predice la teoría de Néel. Este ha sido el procedimiento que se ha seguido para evaluar esta propiedad en los diferentes materiales que se presentan en este trabajo.

La imanación espontánea de un dominio de Weiss es debida principalmente a los momentos magnéticos y tiene su origen en los espines de los electrones, según se ha descrito anteriormente. La interacción de intercambio entre dos espines de dos átomos  $i$  y  $j$ , representados por los vectores  $S_i$  y  $S_j$ , viene dada por la expresión:

$$E_{ex} = - 2 J S_i S_j \cos \varphi \quad (14)$$

en la que  $J$  representa la *energía de intercambio* y  $\varphi$  el ángulo entre  $S_i$  y  $S_j$ .

Cuando  $J > 0$ , la interacción con espines paralelos es la más favorable (interacción ferromagnética); para  $J < 0$  el estado en el que los espines son antiparalelos, es el que presenta la situación de mínima energía (interacción antiferromagnética).

En la mayoría de los óxidos de estructura espinela  $J$  es negativa, es decir, la interacción es de tipo *indirecto* -también llamado de *superintercambio* por realizarse a través del ion oxígeno que actúa de intermediario-, lo que exige que los iones magnéticos ( $M'$  y  $M''$ ) presenten sus espines antiparalelos.

El valor de la energía de intercambio entre los iones  $M'$  y  $M''$  depende de la distancia de enlace entre éstos y el ion oxígeno, así como del ángulo  $M'-O-M''$  que se establezca entre ellos. El valor máximo se encuentra para un ángulo  $\varphi$  de  $180^\circ$ , y decrece a medida que aumenta la distancia entre los iones.

La figura I.3.9 indica las configuraciones más favorables de una energía de superintercambio en la estructura espinela. Los iones en posiciones octaédricas están representados con **B** y los de las posiciones tetraédricas con **A**; las letras  $p$ ,  $q$ ,  $r$  y  $s$ , indican las distancias de los iones -en **A** o en **B**-, al oxígeno. Estas distancias, han sido

calculadas por Gorter<sup>25</sup> en diversas espinelas, y aparecen reflejadas en la tabla I.3.6 en función del parámetro reticular  $a_0$ .

**Tabla I.3.6: Distancias Metal-Oxígeno (figura I.3.9) en la estructura espinela (Ref. 1)**

$p$	$a_0(5/8 - u)$
$q$	$a_0(u - 1/4)\sqrt{3}$
$r$	$a_0(u + 1)\sqrt{11}$
$s$	$a_0(1/3u + 1/8)\sqrt{3}$

Al comparar las distintas interacciones de la figura I.3.9, se observa que la interacción **AB**, debe ser con mucho la más fuerte de todas. Para la primera de las dos configuraciones **AB**, las distancias  $p$  y  $q$  son pequeñas y el ángulo  $\varphi$  bastante grande ( $\sim 125^\circ$ ). La interacción máxima para la primera de las configuraciones **BB**, aparece cuando el ángulo  $M'-O-M''$  es  $90^\circ$ . La interacción **AA** es la más débil de todas, ya que la distancia  $r$  es relativamente grande (3.5 Å) y el ángulo  $\varphi$  poco favorable ( $\sim 80^\circ$ ).

El valor de la energía de intercambio depende de la medida en la que el parámetro  $u$ , que define la red de los oxígenos, se aparte del valor ideal  $3/8$ . Cuando  $u > 3/8$ , que es el caso de las ferritas espinelas del tipo  $MFe_2O_4$ , los iones oxígeno son desplazados de tal modo que en la interacción **AB**, la distancia entre los iones en **A** y el oxígeno se ve aumentada y la distancia entre éste y los iones en **B**, disminuye; el ángulo  $\varphi$  se ve igualmente disminuido. Cabe pensar asimismo, que la interacción **AA** se ve disminuida y que la **BB** se ve aumentada por la disminución de la distancia  $p$ . Estos resultados están de acuerdo con el modelo colineal de las espinelas ferrimagnéticas que establece la teoría de Néel, ya que el mismo sólo se cumple siempre que en efecto, se dé una interacción **BB** (o **AA**), mucho más débil en relación a la interacción **AB**, que como ya se ha indicado es la más fuerte de todas y causa el orden de Néel.

Por otro lado, Wickham y Goodenough<sup>26,27</sup>, han propuesto otro tipo de

interacción magnética en los compuestos de estructura espinela: la interacción directa catión-catión. Ya que dicha interacción depende del solapamiento entre orbitales  $t_{2g}$  de cationes vecinos, sólo habrá de ser importante en el caso de las interacciones del tipo **BB**, en las que los iones ahí situados dirigen estos orbitales los unos hacia los otros (figura I.3.10). Puede observarse en la misma como en efecto, los orbitales  $t_{2g}$  del catión central, están orientados de tal modo que pueden interactuar con los de otros cationes **B** por solapamiento a lo largo de las diagonales de las caras de los cubos  $B_4O_4$ ,

Si las interacciones **BB** aumentan en relación a las **AB**, el modelo colineal de Néel no es estable. Las interacciones **AB**, son especialmente débiles si los orbitales  $e_g$  del catión en **B** están vacíos ( $3d^n$  con  $n \leq 3$ ) y existen configuraciones de espín no alineadas. Esto ha sido comprobado en algunas espinelas de  $Cr^{3+}$ , en las que las medidas de saturación magnética no concuerdan con el orden predicho por Néel. Así por ejemplo, el estudio mediante difracción de neutrones de la espinela  $MnCr_2O_4$  realizado por Hastings y Corliss<sup>28</sup>, indica que hay tres subredes magnéticas, una para los iones contenidos en **A** y dos para los de los sitios **B**; en cada una de estas subredes los espines están en una configuración no alineada en la que forman *conos de precesión* con ejes paralelos, de manera que los conos de los sitios **A** son antiparalelos a los de los iones en **B**. La estructura magnética de este tipo, llamada de "hélice", justifica que el momento a saturación en el cero absoluto, presente una componente no nula.

En la misma línea, McGuire y Pickart<sup>29</sup>, prepararon la solución sólida:  $MnCr_tFe_{2-t}O_4$  ( $t > 1.5$ ) en la que no existe orden de Néel en todo el rango de composiciones; esto puede achacarse a que a bajas concentraciones de  $Cr^{3+}$ , las interacciones **BB** son muy fuertes, debido a que los cationes tienen sus orbitales  $t_{2g}$  semillenos, y rompen el orden de Néel.

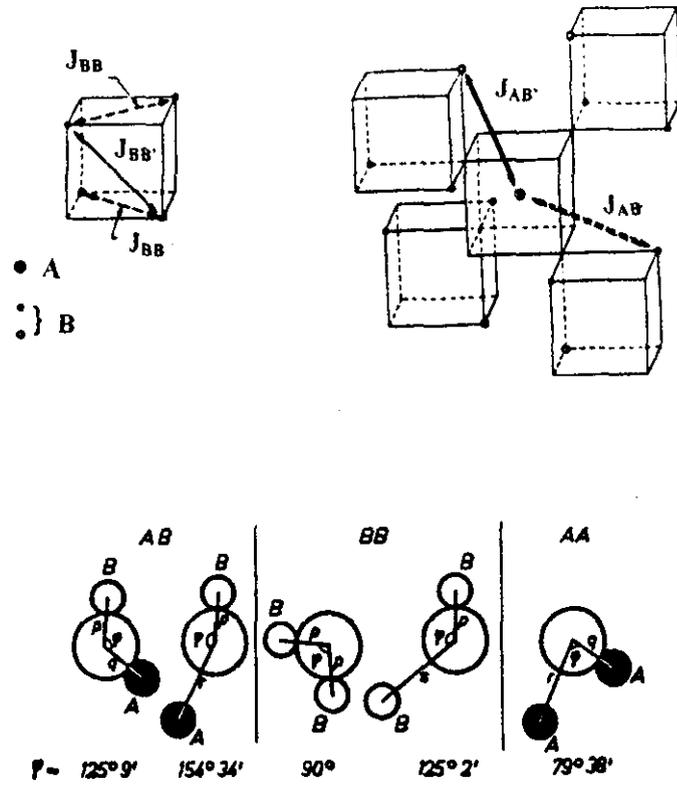


Figura I.3.9: Interacciones magnéticas en la estructura espinela.

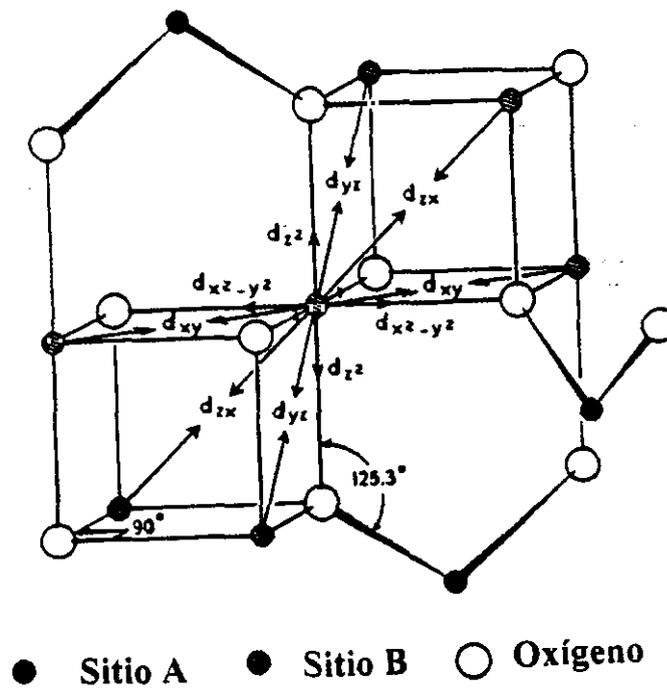


Figura I.3.10: Orientación de los orbitales "d" para un catión B en la espinela

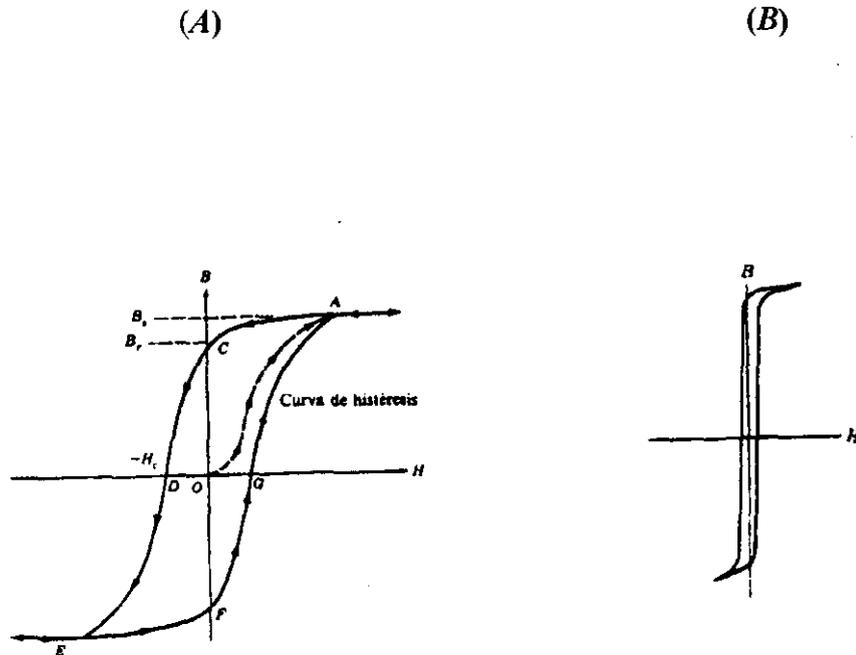
### I.3.5- Aplicaciones de las ferritas de estructura tipo *espinela*.

En la sección I.3.1 se expuso de forma breve la importancia comercial y tecnológica de las ferritas haciendo mención sólo a sus aplicaciones como materiales magnéticos, que aunque son sin duda las más extensas, no son por otra parte las únicas. Por ello, se van a destacar en esta sección otros aspectos, incluyendo desde luego los magnéticos, que justifican el interés que siguen teniendo estos sólidos en diversos campos, como la electrónica, telecomunicaciones, industria química y en la investigación básica. En lo sucesivo nos ceñiremos a las ferritas con estructura de *espinela*, ya que a este grupo pertenecen los materiales presentados en esta memoria y que conjuntamente con los *granates* y *ortoferritas* se denominan en la literatura “*soft ferrites*” o *ferritas blandas*.

El primer **imán permanente**, -concepto que viene a expresar la capacidad de polarizarse magnéticamente un material y la conservación en parte de ese estado polarizado adquirido, cuando el campo polarizante sea eliminado-, obtenido artificialmente, fue la *espinela* de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; su explotación se llevó a cabo al finalizar la Segunda Guerra Mundial en EEUU y en Inglaterra. Los laboratorios Philips desarrollaron un gran número de ferritas blandas, al incorporar en su composición otros metales como Mn, Zn, Ni, Mg o Cu. De sus investigaciones, una década después, nacerían las “*ferritas duras*” (*hexaferritas*).

Desde el punto de vista magnético un material “blando” significa que posee facilidad para magnetizarse y desmagnetizarse, hecho que tiene mucha importancia en determinadas aplicaciones. Esta facilidad se ve reflejada en los ciclos de histéresis de los mismos (*inducción magnética* B vs campo aplicado H), que son estrechos y con bajas *fuerzas coercitivas*  $H_c$  (campo requerido para hacer disminuir la inducción magnética a cero). Naturalmente es también deseable para un material magnético blando, el que posea una elevada *inducción a saturación*  $B_s$ , lo que significará alta *permeabilidad magnética*  $\mu$ , es decir, valor elevado de la relación B/H. En la figura I.3.11 se representa la curva de

histéresis de un material ferromagnético en general (A) y la de un material magnéticamente “blando” (B).



**Figura I.3.11: Curvas de Histéresis**

(A) : Material ferromagnético en general; (B): Material magnéticamente “blando”

Por otro lado, las *ferritas blandas* son aislantes y tienen grandes resistividades eléctricas. Esto es especialmente útil en aplicaciones magnéticas que requieran altas frecuencias, ya que si el material fuese conductor las pérdidas de energía por la aparición de corrientes parásitas -ocasionadas por el voltaje inducido-, podrían ser muy importantes. De aquí que se utilicen como núcleos de transformadores operando a alta frecuencia. También son empleadas en la fabricación de cabezas de lectura /escritura para almacenamiento digital en cintas o discos magnéticos de alta velocidad<sup>30</sup>. Muchas de las cabezas de grabación magnética están hechas de una ferrita policristalina de Ni-Zn, y de estructura espinela, cuya ventaja de uso respecto a las cabezas de aleación metálica, es fundamentalmente las bajas pérdidas de energía por corrientes parásitas que presenta incluso trabajando a elevadas frecuencias (100kHz a 2.5 GHz). Las dos ferritas

industriales más comunes son la ya citada de Ni-Zn y la de Mn-Zn:  $(M_{1-x}Zn_xFe_{2-y}O_4)$ , con  $M = Ni$  o  $Mn$ ). Además la estructura cúbica de estos materiales les proporciona una expansión térmica uniforme lo que no dejar de ser siempre una ventaja adicional.

Otra ferrita espinela de amplio uso como dispositivo de alta frecuencia es el óxido mixto  $NiFe_2O_4$ , que presenta elevada magnetización a saturación y baja conductividad eléctrica, los dos requisitos buscados en este tipo de materiales. Venzke *et al.*<sup>31</sup> han desarrollado un método de crecimiento epitaxial en este material sobre diferentes sustratos, que modifica sustancialmente sus propiedades magnéticas, mejorándolas incluso con relación a las que presenta el mismo cuando está en forma de monocristal. Esta ferrita, que se puede preparar en un amplio margen de composiciones, es especialmente interesante por sus propiedades magnéticas -“aftereffects”-, como *desacomodación*, *resonancia ferromagnética* (FMR), *relajación ferromagnética* etc.<sup>32, 33,34</sup>

Otro uso de este mismo material y en un campo bien distinto, es el que se le ha dado al emplearlo como catalizador, en la oxidación del ácido benzoico para formar fenol<sup>35</sup> y en la descomposición de  $CO_2$  a carbono<sup>36</sup>. Igualmente en esta misma línea de usos catalíticos, la ferrita de cobalto  $CoFe_2O_4$ , se emplea como tal en la deshidrogenación de alquenos<sup>37</sup> y se evidencia también como un buen catalizador en la oxidación parcial de metano a butileno<sup>38</sup>.

Otras posibilidades que presentan las espinelas en general, y las ferritas con esta estructura en particular, son aquellas que aparecen en el campo de la llamada “ingeniería cristalina”, es decir, en la manipulación de la composición conservando la estructura para que se adapten a una demanda específica; como por ejemplo aumento de resistividad o de la permeabilidad magnética por la incorporación de un catión a la estructura tal y como sucede en la ferrita mixta de Ni-Zn cuando se dopa con diversas tierras raras.<sup>39</sup> Esta “ingeniería cristalina” se ha desarrollado especialmente en la tecnología moderna, como la de microondas, y a veces productos comerciales de uso corriente llevan fórmulas bastantes complejas:  $Ni_{0.86}Cu_{0.01}Mn_{0.02}Co_{0.02}Al_{0.03}Fe_{1.7}O_4$ , cuyo material básico es una ferrita de níquel y aluminio a la que se le incorpora cobre y manganeso para

rebajar la conductividad eléctrica y cobalto que reduce la anchura de la línea en FMR.

De otra parte, el tratamiento posterior a la preparación de un material -térmico<sup>7</sup> o mecánico-, puede asimismo modificar sustancialmente sus propiedades. Esto último se ha observado en la espinela  $ZnFe_2O_4$ <sup>40</sup> (espinela *normal* y con una temperatura de Néel de 9K) y que por activación mecánica sufre un cambio en la distribución catiónica aumentando sustancialmente su temperatura de transición, observándose por espectroscopía Mössbauer el orden magnético incluso a 78 K.

Creemos pues, tras la exposición hecha hasta aquí, que la investigación que se ha realizado en el campo de las ferritas con estructura de espinela, es oportuna y útil, y a nuestro entender, estos materiales siguen despertando intereses en muy diversos campos de la Ciencia de Estado Sólido, como refleja el elevado número de publicaciones que de ellos se recogen.

## I.3.6-Bibliografía

1. J.Smit, H.P.J.Wijn, "Ferrites". Technical Library Philips, Eindhoven, The Netherlands, (1961).
2. W.H. Bragg, *Nature* **95**, (1915), 561.
3. W.H. Bragg, *Phil. Mag.*, **30**, (1915), 305.
4. S.Nishikawa, *Proc. Tokyo Math. Phys. Soc.*, **8**, (1915). 199.
5. R.J. Hill, J.R.Craig, G.W. Gibbs, *Phys. Chem. Minerals*, **4**, (1979), 317.
6. R.D. Shannon y C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **A 32**, (1976), 751.
7. H. S.Belson y C. J.Kriessman, *J. Appl Phys.* **30**, (1959), 170s.
8. M. Boudeulle, H.Batis-Landoulsi, Ch.Leclerq y P.Vergnon. *J. Solid State Chem.*, **48**, (1983), 28.
9. K.Haneda y A.H. Morrish, *Solid State Commun.*, **22**, (1977), 779.
10. H.Takei y S.Chiba, *J. Phys. Soc.Jpn.*, **21**, (1966), 1255.
11. C.Greaves, *J. Solid State Chem.*, **49**, (1983), 325.
12. N. N.Greenwood, *Cristales iónicos defectos reticulares y no estequiometría*, Ed. Alhambra, Madrid, (1970).
13. Y.A. Kesler y D.S. Filimonov, *Inorg. Mater.*, **30**, Num.11, (1994), 1255.
14. A. Burgese y M. L. Bolrena, Calcioferrite  $\text{Ca}_4\text{Fe}_{19}\text{O}_{32}$ , *Metall. Ital.*, **52**, No.7, (1972), 710.
15. M. C. Blesa, E. Morán, U. Amador y N. H. Andersen, *J. Solid State Chem.*, **129**, (1997)
16. J. D. Dunitz y L. E. Orgel, *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, (1957), 20.
17. A. Navrotsky y O. J. Kleppa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, (1967), 2701.
18. J. K. Burdett, G. D. Price, S. L. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, (1982), 92.
19. E. J. W. Verwey, F. de Boer y J. H. van Santen, *J. Chem. Phys.*, **16**, (1948).
20. F. de Boer, J. H. van Santen y E. J. W. Verwey, *J.Chem. Phys.*, **18**, (1950).
21. G. Blasse, *Philips Res. Repts Supl.*, **3**, (1964).
22. L. Néel, *Ann de Phys.*, **3**, (1948), 137.

23. A. Michel, *Phénomènes Magnétiques et Structure*, Masson et C<sup>ie</sup>, éd. Paris, (1966).
24. L. Néel, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **230**, (1950), 190.
25. E. W. Gorter, *Philips Res. Rep.*, **9**, (1954).
26. D. G. Wickham y J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, **115**, (1959), 1156.
27. J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, **117**, (1960), 1442.
28. J. M. Hastings y L. M. Corliss, *Phys. Rev.* **126**, (1962), 556.
29. T. R. McGuire y S. J. Pickart, *Bull. Amer. Phys. Soc. Series II*, **7**, (1962), 279.
30. E. E. Riches, "Ferrites. A review of Materials and Applications" (Ed. J. G. Cook). Mills & Boon Ltd., Londres (1972).
31. S. Venzke, R. B. van Dover, J. M. Philips, E. M. Gyorgy, T. Siegrist, C-H. Chen, D. Werder, R.M.Fleming, R.J. Felder, E. Coleman y R. Opila, *J. Mater. Res.*, **11**, (1996), 1187.
32. J. Rivas, J. Iñiguez y J. Ayala, *Appl. Phys.*, **19**, (1979), 71.
33. L. Torres, M. Zazo, J. Iñiguez, C. de Francisco y J. M. Muñoz, *IEEE Trans. Magnetics*, **29**, 6, (1993), 3434.
34. L. Torres, M. Zazo, J. Iñiguez, C. de Francisco y J. M. Muñoz, *J. Magn. Magn. Mater.*, **140**, (1995).
35. J. Miki, M. Asanuma, Y. Tachibana y T. Shikada, *J. of Catalysis*, **151**, (1995)
36. T. Kodama, Y. Wada; T. Yamamoto, M. Tsuji y Y. Tamaura, *Mater. Res. Bull.*, **30** (8), (1995), 1039.
37. W. R. Cares y J. W. Hightower, *J. of Catalysis*, **23**, (1971), 193.
38. C. Besoukhanova, E. Uzunova y V. Nenova, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993), 485.
39. N. Rezlescu, E. Rezlescu, C. Pasnicu y M. L. Craus, *J. Phys. Condens. Matter.*, **6**, (1994), 5707.
40. Y. T. Pavlyukhin, Y. Y. Medikov y V. V. Boldyrev, *J. Solid State Chem.*, **53**, (1984), 155.

## I.4.- OBJETIVOS

Debido al elevado número de óxidos mixtos con aplicaciones tecnológicas, la Química de Estado Sólido preparativa, ha sufrido un gran desarrollo en los últimos tiempos, buscándose -especialmente- la influencia que el método y “procesado” utilizados, tienen sobre las propiedades de los sólidos resultantes.

En esta Memoria, se presenta el proceso de síntesis y caracterización de óxidos mixtos de hierro y metales divalentes- Mg, Co, Ni y Zn- preparados por *intercambio catiónico* en sales fundidas, a partir del compuesto  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>. Aunque todas estas fases -ferritas con estructura *espinela*- son conocidas y utilizadas desde hace décadas, el objetivo es comprobar cómo influye el método peculiar de preparación, en la morfología (materiales laminares), composición (no estequiometría), distribución catiónica (ocupación de posiciones cristalográficas habitualmente vacías en la estructura *espinela*) y relacionar estos hechos con las propiedades de los compuestos obtenidos.

Paralelamente, se realiza un estudio de la reactividad del precursor  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, en distintos medios (acuoso y no acuoso) y bajo distintas condiciones (pH, temperatura, presión), como paso previo para entender su comportamiento frente a las sales fundidas y en la búsqueda de un posible nuevo oxihidróxido de hierro con estructura de *espinela*.

Finalmente, y a la vista de los resultados anteriores, se llevan a cabo reacciones de extracción química de sodio en el óxido  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, con objeto de realizar un estudio comparativo de su *conductividad eléctrica* frente a la de sus fases extraídas.

El objetivo general, es establecer correlaciones entre las condiciones de síntesis que se emplean, las modificaciones estructurales que suceden y las propiedades de los productos que se obtienen.

## **II**

# **EXPERIMENTAL**



## II.1.- SÍNTESIS DE MATERIALES

### II.1.1.- Síntesis del óxido $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>

Todos los materiales cuyo estudio se presenta en esta memoria, requieren la preparación previa del compuesto  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> como reactivo de partida. Para la síntesis de esta fase, hay diversos procedimientos descritos en la literatura (sección I.2.1). De todos ellos, se ha elegido el procedimiento descrito por Takeda *et al.*<sup>1</sup>, que permite la obtención del citado material en forma de polvo policristalino, a partir de Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

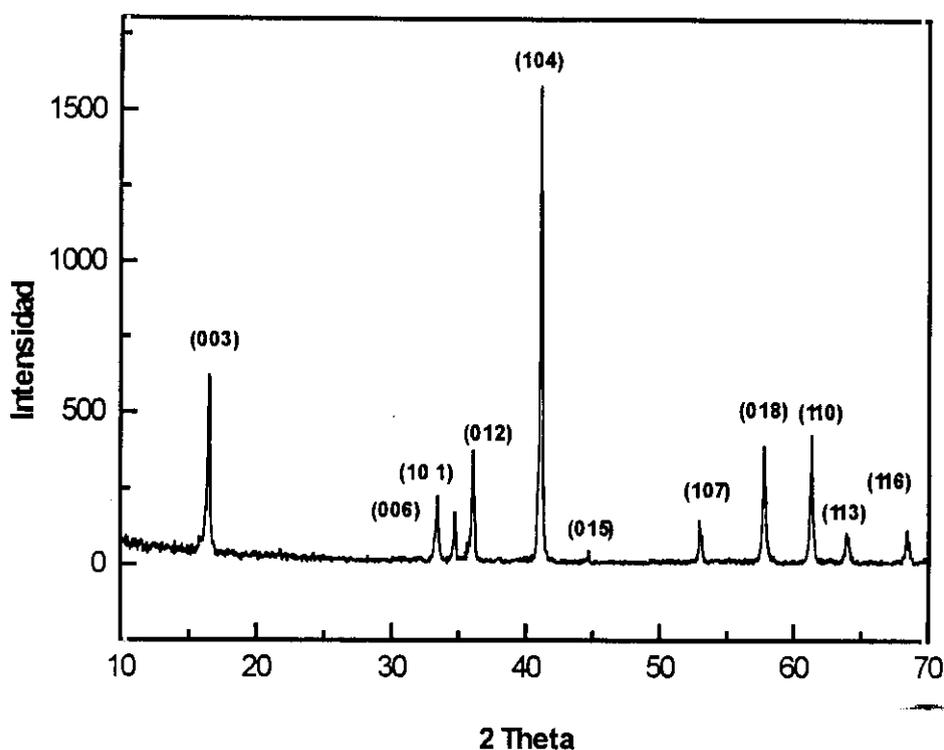
Los reactivos Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleados fueron Merck de alta pureza analítica, que se mezclan en cantidades por encima de la estequiométrica respecto al Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 % de exceso), formando pastillas cilíndricas de 13 mm de diámetro y unos 2 mm de espesor. Posteriormente, se llevan a un horno convencional a 500 °C y al aire, donde tiene lugar la reacción que conduce a la fase  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>. El tiempo de reacción empleado fue de 48 horas con recocidos intermedios para eliminar la capa carbonatada (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) que se segrega superficialmente sobre las pastillas.

La reacción se puede esquematizar así:



La pureza de la fase así obtenida, fue confirmada mediante la obtención del diagrama de difracción de rayos X (figura II.1.1); los parámetros reticulares correspondientes ( $a = 3.028 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.082 \text{ \AA}$ ; S.G.  $R\bar{3}m$ ), confirman que se trata de la variedad hexagonal del óxido mixto NaFeO<sub>2</sub> (JCPDS Ficha N° 20-1115)

En algunos estudios, se ha empleado también la variedad ortorrómbica -fase  $\beta$ - como óxido de partida en la preparación de diversos materiales (capítulo III); dicha fase se ha obtenido a partir de la variedad  $\alpha$ , mediante un tratamiento térmico a 760 °C, que es la temperatura de transición entre ambas (sección I.2).



*Figura II.1.1: Diagrama de DRX del  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>*

En el apartado III.1.1, se presenta un estudio de la reactividad del  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> en medio ácido diluido (ácido acético al 20%) y en medio fuertemente alcalino (NaOH) bajo condiciones de síntesis hidrotermal; en ambos casos se partió de monocristales de esta fase, que fueron sintetizados por el Dr. Emilio Morán en el laboratorio de Cristalografía del C.N.R.S de Grenoble (Francia), a partir de un gel amorfo de composición : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.1.57 H<sub>2</sub>O y NaOH (sólido). La reacción se realizó a 600 °C y 1000 bars bajo atmósfera de Argón durante 48 horas, con enfriamiento controlado a velocidad lenta, en

un autoclave cubierto con camisa de oro. Dado que a 600 °C el hidróxido sódico está fundido, se trata de una variante bajo presión, del método de crecimiento de cristales en flujo. Por otro lado, es interesante señalar que la utilización (sin presión) de hidróxidos alcalinos fundidos, está dando muy buenos resultados en otros campos de la QES como por ejemplo en la preparación de cupratos superconductores como  $\text{La}_{2-x}\text{K}_x\text{CuO}_4$  <sup>2</sup>

### II.1.2.-*Síntesis de los Materiales estudiados*

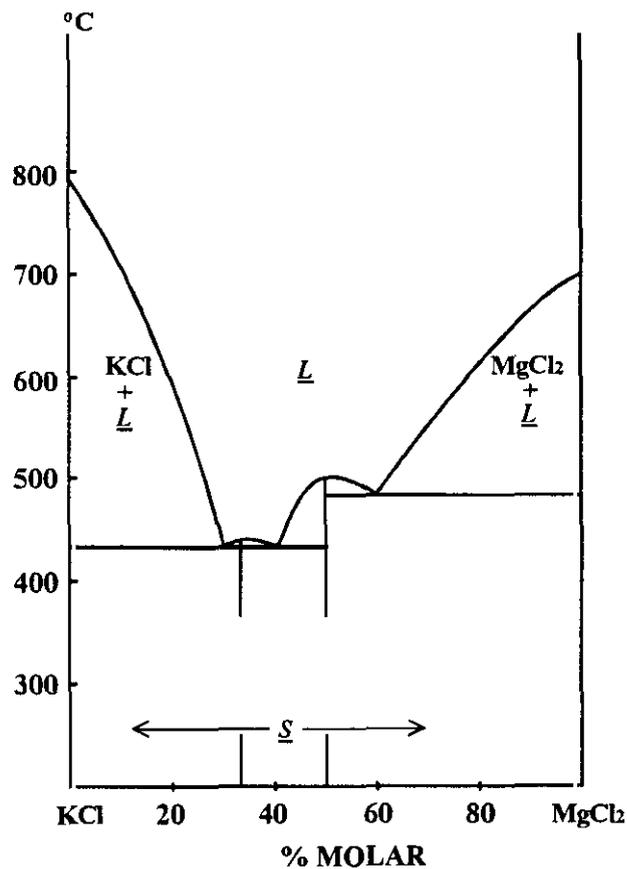
Una descripción detallada de los procedimientos de síntesis de los materiales que se presentan en el capítulo III (*Reacciones Ácido-Base*), se encuentra recogida en las secciones III.1.1 y III.2.1 Asimismo, los procedimientos empleados para realizar *Reacciones de Extracción Química* de sodio sobre  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , están descritos en el apartado correspondiente (V.1).

Para la preparación de los materiales cuyo estudio se realiza en el capítulo IV (*Reacciones de Intercambio Catiónico*), se requiere el empleo de mezclas de sales fundidas (nitratos o cloruros) del metal divalente (Mg, Co, Ni o Zn según los casos) y una sal alcalina. En el caso de los cloruros, se han preparado dichas sales formando un eutéctico con KCl, con la finalidad de conseguir un fundido de punto de fusión lo más bajo posible, para realizar así una reacción de intercambio iónico sobre  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , que se pueda considerar perteneciente a un proceso de “Química Suave”. La explicación detallada de como se realizaron las reacciones de intercambio, se encuentra descrita en el apartado correspondiente (IV.1); en este punto se presentan los diagramas de fases de los diferentes sistemas con los que se ha trabajado para la preparación de los eutécticos, que constituyen el fundente sobre el que, al añadir el  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , se obtienen ferritas con estructura de *espinela*.

### A) DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA KCl-MgCl<sub>2</sub>

Este diagrama (figura II.1.2), muestra la presencia de dos máximos, uno de composición  $\text{KMgCl}_3$  y el otro de composición  $\text{K}_2\text{MgCl}_4$ , que se corresponden respectivamente con dos sólidos de puntos de fusión congruente a 488 °C y 433 °C<sup>3</sup>.

Se puede distinguir también a cada lado de los máximos, la existencia de *puntos eutécticos* que obedecen a las composiciones 32, 36 y 61 % molar en  $\text{MgCl}_2$  y cuyos puntos de fusión son respectivamente, 470, 431 y 430 °C, siendo este último el que se ha elegido para la síntesis de la *espinelas de magnesio*.



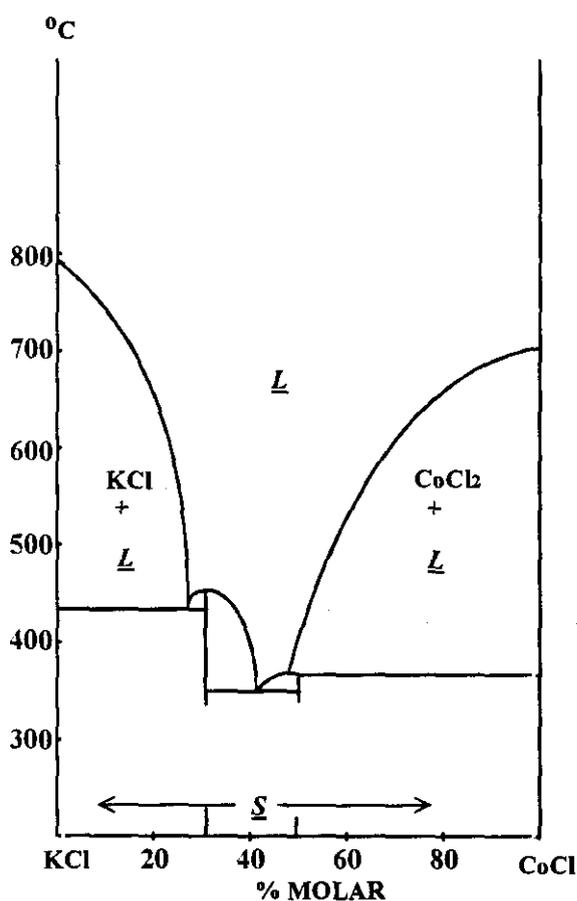
**Figura II.1.2: Diagrama de fases del sistema KCl-MgCl<sub>2</sub> ( de la Ref. 3)**

**B) DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA  $\text{CoCl}_2$ -KCl**

Dicho diagrama se representa en la figura II.1.3 y en el mismo se aprecia la formación de dos *cloruros mixtos* sólidos cuyas composiciones son:  $\text{KCoCl}_3$  y  $\text{K}_2\text{CoCl}_4$ .

El primero de ellos, muestra fusión incongruente a  $362\text{ }^\circ\text{C}$  y el segundo fusión congruente a  $436\text{ }^\circ\text{C}$ .

Asimismo, presenta dos *eutécticos* de puntos de fusión  $427\text{ }^\circ\text{C}$  (30,5% molar en  $\text{CoCl}_2$ ) y  $351\text{ }^\circ\text{C}$  (43,5% molar en  $\text{CoCl}_2$ ), siendo este último el empleado para realizar la síntesis de las *espinelas de cobalto*.



**Figura II.1.3: Diagrama de fases del sistema  $\text{KCl-CoCl}_2$  (de la Ref. 4)**

### C) DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA NiCl<sub>2</sub>-KCl

Pueden distinguirse en el diagrama de fases de este sistema, dos cloruros ternarios sólidos de composiciones:  $K_2NiCl_4$  y  $KNiCl_3$ . El primero de ellos, con punto de fusión incongruente en 502 °C y el segundo con fusión congruente a 644 °C (figura II.1.4) <sup>5</sup>.

Además se destaca en el mismo, la existencia de dos *eutécticos*, uno de ellos, con punto de fusión 638 °C y composición 59% molar en NiCl<sub>2</sub>, y el otro con punto de fusión 494 °C y composición molar 19.7% en NiCl<sub>2</sub>. El segundo ha sido el elegido para la síntesis de las *espinelas de níquel*.

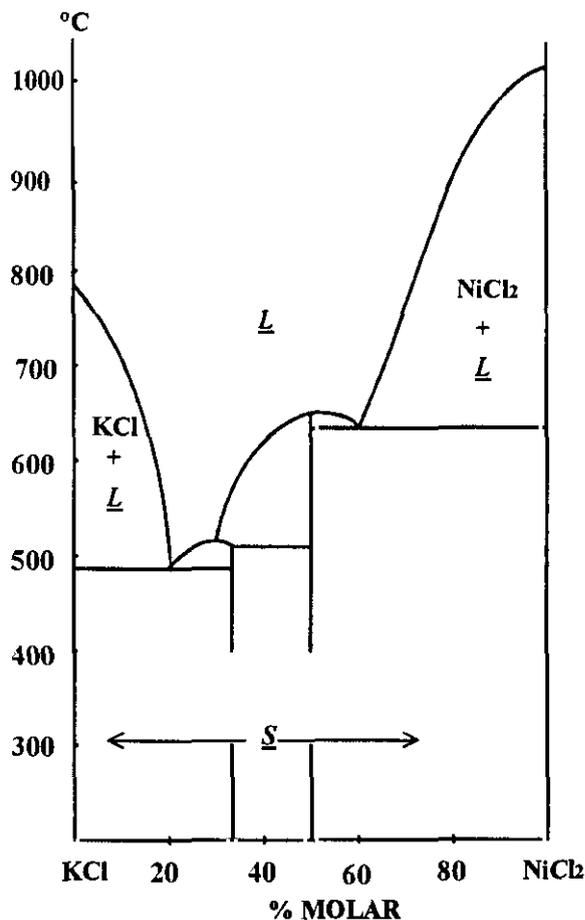


Figura II.1.4: Diagrama de fases del sistema KCl-NiCl<sub>2</sub> (de la Ref. 5)

### D) DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA KCl-ZnCl<sub>2</sub>

Presenta tres *puntos eutécticos* y tres *cloruros mixtos* de composición definida (figura II.1.5) <sup>6</sup>, los cuales se asumen con las siguientes fórmulas composicionales: **KZn<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>** con punto de fusión congruente en 274 °C; **K<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>** con punto de fusión incongruente en 250 °C y **K<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>** con punto de fusión congruente en 446 °C.

Por su parte, los *eutécticos* se dan a las temperaturas de 430 °C, 262 °C y 230 °C y las composiciones correspondientes en % molar de **ZnCl<sub>2</sub>** son respectivamente: 29%, 72% y 54%. El último de los citados ha sido el elegido para la síntesis de las *espinelas de zinc*.

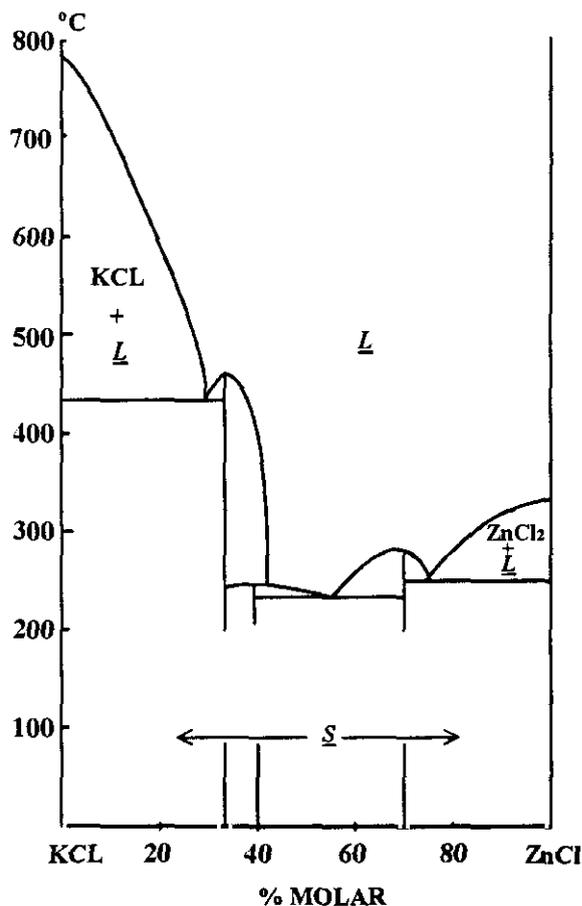


Figura II.1.5: Diagrama de fases del sistema KCl-ZnCl<sub>2</sub> (de la Ref. 6)

II.1.3. - *Bibliografía*

1. Y. Takeda, *Mat. Res. Bull.*, **15**, (1980), 1167.
2. S. Stoll, A. Stacy y C. C. Torardi, *Proceedings of the Materials Research Society*, Spring Meeting, (1992).
3. W. Klemm, K. Beyersdorfer y J. Oryschewitsch, *Z. Anorg. Allgm. Chem.*, **256**, (1948), 25.
4. J. Seifert, *Z. Anorg. Allgm. Chem.*, **307**, (1961), 137.
5. I. N. Belyaev, D. S. Lesnykh e I. G. Eikhenbaum, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **15(3)**, (1970), 430.
6. I. N. Nikonova, S. P. Pavlenko y A. G. Bergman, *Bull. Acad. Sci. Urss (Classe Sci. Chim.)*, (1941), 391.

## II.2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### *II.2.1.- Espectrometría de Emisión con fuente de Plasma (ICP)*

El análisis de los elementos químicos presentes en las muestras, ha sido llevado a cabo mediante el empleo de un equipo de espectrometría de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (*ICP- AES*), modelo *JY-70 Plus*, el cual, posee un sistema óptico mixto secuencial /multicanal. Las medidas se realizaron en el servicio de Espectrometría de Plasma de la Universidad Complutense de Madrid (U.C.M).

La Espectrometría de Emisión por Plasma, denominada ICP (Inductively Coupled Plasma)<sup>1</sup>, está basada en un proceso de emisión atómica mediante una fuente de Plasma, (argón), inducido a través de una corriente de alta frecuencia. Los átomos de argón excitados tienden a volver a su nivel de mínima energía, y las energías liberadas son capaces de excitar átomos de numerosos elementos, cuando se introduce una muestra en forma de aerosol. Las radiaciones emitidas por los átomos excitados se focalizan sobre un monocromador y se transforman electrónicamente en datos, pudiéndose sacar conclusiones de tipo cualitativo y cuantitativo. La primera aplicación analítica de esta técnica, data de 1964 y entre sus características destacan, su gran sensibilidad, versatilidad, linealidad en las respuestas y simplicidad en la calibración.

Para la preparación de los aerosoles, se disolvieron -en 5ml de HCl al 35%-, 200 mg de la muestra a analizar. Para conseguir su rápida disolución, se introdujo la mezcla en un reactor a presión tipo PHAXE Serie 2000, cuyo interior es un vaso de reacción de paredes de Teflón, que se mantuvo en una estufa a 120 °C entre 6 y 12 horas, según la naturaleza de las muestras a disolver. Posteriormente y una vez disuelta por completo, se llevó la disolución hasta 100 ml. A continuación, se procedió al análisis por duplicado

de las muestras empleando las líneas analíticas siguientes:

Fe: 259.940 nm ; Na: 589.592nm; Co: 238.892 nm; Ni: 231.604 nm; Zn: 213.856 nm y  
Mg: 279.553 nm

## II.2.2.- Técnicas Difractométricas

### II.2.2.1.- Difraccion de Rayos X (DRX)

Los diferentes materiales, obtenidos en forma de polvo policristalino, han sido caracterizados mediante la difracción de rayos X, utilizando dos difractómetros automáticos marca SIEMENS -modelo D-5000- y PHILIPS -modelo X'Pert-, del servicio de DRX de la U.C.M, en los cuales, el generador de rayos X opera a 40 kV y a 30 mA en el primer caso, y a 40 kV y 40 mA en el segundo.

La radiación empleada fue Cu ( $K_{\alpha}$ ) ( $\lambda_1 = 1.54060 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$ ), la cual se hace pasar por un monocromador curvado de Cu para eliminar la contribución de  $K_{\beta}$ .

La recogida de datos relativos a las intensidades de los máximos de difracción se ha realizado mediante un barrido lento, con un tamaño de paso de goniómetro de  $0.04^{\circ}$  ( $2\theta$ ) y un tiempo de contaje de 15 a 20 segundos por paso.

El análisis de la información contenida en los difractogramas ha sido evaluado mediante el ajuste del perfil de difracción, utilizando para ello el programa *Fullprof*<sup>2</sup>. Dicho programa está basado en el método de *Rietveld*<sup>3</sup> que a su vez se basa en observaciones directas: perfil completo del diagrama de difracción obtenido como conjunto de "número de cuentas",  $Y_{1,obs}$ , para cada posición angular  $2\theta_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ).

El método para calcular el número de cuentas en la posición  $i$  depende de un conjunto de parámetros que se pueden agrupar en:

\* Parámetros puramente estructurales: posiciones atómicas, factores de

ocupación y factores de temperatura.

\* Parámetros de perfil -instrumentales o dependientes de la propia muestra utilizada- : error de cero del difractómetro, parámetros de forma del perfil, parámetros que definen la anchura a media altura, parámetros de celda, factor de escala, parámetros que definen el fondo del difractograma, etc.

La principal característica del programa es que emplea el perfil completo del difractograma y lo compara con el calculado, obtenido a partir de una función que se va minimizando por el metodo de mínimos cuadrados y que se extiende a todos los puntos del diagrama<sup>4</sup>. Esta función, tiene en cuenta todos los parámetros mencionados anteriormente y es una función de *pseudo-Voigt*, definida como:

$pV = \eta L + (1-\eta)G$ , con  $0 < \eta < 1$  y siendo L y G las componentes Lorentziana y Gaussiana respectivamente. Una información más detallada del método puede encontrarse en la referencia 4.

Los factores de confianza que suministra el programa después de cada refinamiento son:

$$R_p = 100 \sum_i [y_{i \text{ obs.}} - y_{i \text{ cal.}}] / \sum_i [y_{i \text{ obs.}}] \quad (1)$$

$$R_{wp} = 100 [\sum_i \omega_i (y_{i \text{ obs.}} - y_{i \text{ cal.}})^2 / \sum_i \omega_i y_{i \text{ obs.}}^2]^{1/2} \text{ (Indice del Perfil Ponderado)} \quad (2)$$

$$R_E = 100 [(N-P+C) / \sum_i \omega_i y_{i \text{ obs.}}^2]^{1/2} \text{ (Indice esperado para } R_{wp}) \quad (3)$$

$$R_B = 100 \sum_k [I_{\text{obs.}} - I_{\text{cal.}}] / \sum_k [I_{\text{obs.}}] \quad \text{(Indice de Bragg)} \quad (4)$$

$$\chi^2 = (R_{wp}/R_E)^2 \text{ o } G.o.f \text{ (índice de la bondad del ajuste, } Goodness \text{ of fit)} \quad (5)$$

y en donde  $y_{i \text{ obs.}}$  e  $y_{i \text{ cal.}}$  corresponden al número de cuentas observado y calculado en

cada punto del barrido;  $\omega_i$  representa el peso estadístico de cada reflexión,  $I_k$  es la intensidad integrada de la reflexión  $k$  y  $(N-P+C)$  es el número de grados de libertad del sistema, siendo a su vez,  $N$  el número de puntos del difractograma,  $P$  el de parámetros a refinar y  $C$  el de ligaduras.

Young y Wiles <sup>5</sup>, basándose en refinamientos de compuestos estándar, proponen el orden de magnitud de los diferentes índices de acuerdo entre el modelo propuesto y el calculado para las funciones de perfil, estableciendo sus límites entre los valores:

$$12 \leq R_p \leq 20 \quad 13 \leq R_{wp} \leq 25 \quad 3 \leq R_B \leq 11$$

En cuanto a  $\chi^2$ , al ser un índice estadístico, su valor ha de ser lo más próximo a la unidad. J. Rguez. Carvajal <sup>3</sup>, adopta también estos mismos criterios en cuanto a los valores de los factores de acuerdo.

Por tanto, teniendo en cuenta a estos autores, consideraremos que el modelo es correcto cuando los índices de acuerdo que se obtengan, caigan dentro de los límites expresados más arriba.

El valor de la ordenada del perfil de difracción para cada punto  $2\theta_i$  se calcula mediante la suma de las contribuciones de las  $k$  reflexiones de Bragg y el fondo correspondiente:

$$Y_i(c) = \sum [I_k \Omega_{i,k} + B_i(c)] \quad (6)$$

siendo,  $c$  el factor de escala, -constante durante toda la experiencia-;  $I_k$  es la intensidad integrada,  $\Omega_{i,k}$  es la función que describe el perfil de la línea y  $B_i$  es el término relativo al fondo del difractograma.

Para describir la dependencia angular de la anchura de los picos a media altura ( $2\omega$ ), suele emplearse la expresión de Cagliotti <sup>6</sup>:

$$2\omega = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (7)$$

en la que  $U$ ,  $V$  y  $W$  son parámetros de las aperturas de los colimadores utilizados, que se refinan también el proceso de cálculo.

Los valores de la intensidad del fondo del difractograma se representan por un polinomio de grado cinco, cuyos coeficientes se refinan igualmente en el transcurso del proceso.

Como es habitual, a la hora de dar los resultados se presentan el difractograma experimental y el calculado, así como una línea vertical, bajo ellos, que señala la posición de cada una de las reflexiones de Bragg; esta línea añade la información que no está contenida en los índices de acuerdo definidos anteriormente.

#### II.2.2.2.- Difracción de Neutrones

Algunos de los materiales cuyo estudio se realiza en el capítulo IV, han sido analizados mediante difracción de neutrones (DN), con objeto de poder confirmar las características estructurales que estudios preliminares de DRX hacían estimar.

Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente en el difractómetro de polvo con multidetector del reactor DR3 del Laboratorio Nacional de Risø<sup>7</sup>. Dado que las medidas se tomaron en diferentes ocasiones, el valor de la longitud de onda de la radiación neutrónica empleada fue distinta según los casos, lo que condicionó igualmente el rango de  $2\theta$  a estudiar. El tamaño de paso de goniómetro fue de  $0.05^\circ$ . El portamuestras empleado fue una caña de vanadio de 1 cm de diámetro y 8 cm de longitud, material transparente a la radiación neutrónica.

Los datos se refinaron con ayuda del programa *Fullprof*<sup>2</sup>, tal y como se ha descrito anteriormente en DRX.

### II.2.3. - *Microscopía Electrónica de Barrido*

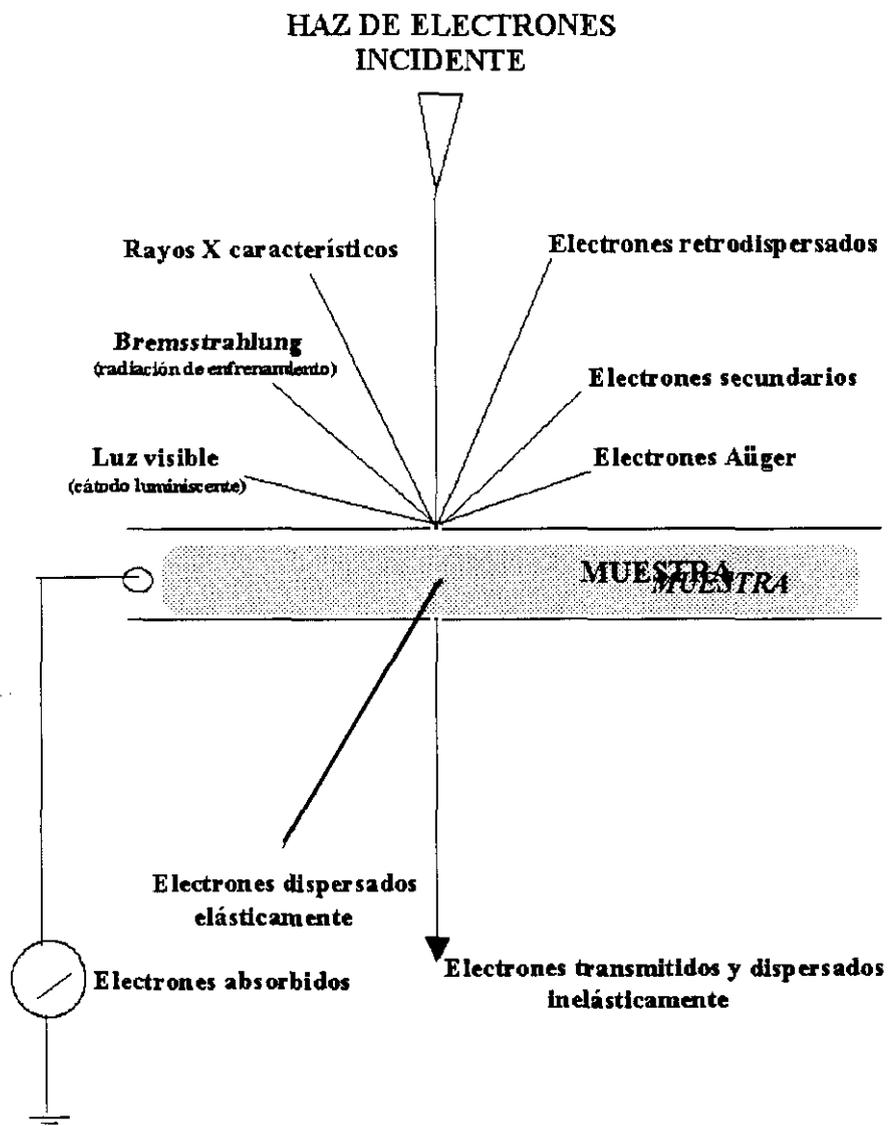
Con objeto de determinar la morfología de las muestras, se han realizado experimentos empleando esta técnica, más conocida por su acrónimo en inglés *SEM* (*Scanning Electron Microscopy*); para ello se empleó un microscopio JEOL JSM 6400 perteneciente al Centro de Microscopía "Luis Bru" de la U. C. M.

Dicho microscopio opera entre 0.2 y 40 kV y se denomina de barrido porque la punta del haz de electrones barre la superficie de la muestra mediante líneas paralelas<sup>8</sup>. La interacción de los electrones con la materia conlleva entre otras, la emisión de electrones secundarios de baja energía ( $\leq 50$  eV), y provoca una serie de fenómenos cuando el haz incide en la muestra (figura II.2.1).

Los electrones son detectados en cada instante del barrido con la ayuda de un contador de centelleo. La señal es amplificada y posteriormente tratada por sistemas electrónicos que permiten la formación de una imagen sobre una pantalla de televisión. Esta señal varía gradualmente con los cambios de pendiente de la superficie, lo que da información sobre la topología superficial.

Durante todo el proceso los electrones bombardean la muestra, por ello es condición indispensable que ésta sea conductora. Si no lo es, se recubre previamente con una película de oro o grafito, con la ayuda de dos metalizadores: *BALZERS SCD004 Sputter Coater* y *MED010 BALZERS Union* respectivamente. El hecho de emplear uno u otro está en función de los posibles solapamientos de las líneas características de los elementos presentes en las muestras con el oro que se emplea como película metalizante.

En nuestro caso, las muestras se prepararon para su observación, realizando una dispersión de las mismas en acetona, empleando ultrasonidos. Unas gotas de esta suspensión se depositaron sobre un portamuestras de latón. El contacto con el portamuestras se realizó empleando una película de grafito.



*Figura II.2.1: Esquema de los efectos de provocados por el haz de electrones al incidir sobre la muestra, en la técnica de SEM*

### II.2.4. - *Medidas Magnéticas*

La evaluación del Momento Magnético efectivo de las diferentes muestras que se han estudiado, se ha realizado empleando un magnetosusceptómetro automático DSM-8, instalado en el departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la U.C.M.

Dicho aparato es un sistema totalmente automatizado, diseñado para la medida de Momentos Magnéticos permanentes o inducidos de cantidades pequeñas de muestras: polvo policristalino, cristales o películas, en unos amplios márgenes de temperatura y de campos magnéticos aplicados. Básicamente consta de :

- Un electroimán, conectado a una fuente de alimentación, que posee piezas polares talladas de tal modo que el producto de  $H \cdot \nabla H$  es constante en la dirección del eje X.

- Un criostato colocado entre las piezas polares del electroimán, que permite realizar las medidas entre 4.2 y 400 K. Cuando se requiere realizar las medidas por debajo de la temperatura ambiente, se emplea una corriente de nitrógeno o de helio líquido según convenga.

- Una cabeza de medida que se compone de una parte móvil, con un cilindro al final del cual se encuentra el portamuestras, y un dispositivo magneto-óptico, para controlar automáticamente la posición de la muestra.

- Un ordenador APD XT, que a través de una interfase MANICS controla todas las variables del sistema.

El modo de medida en el caso de la determinación de Momentos Magnéticos, consiste en evaluar a temperatura constante, la *Magnetización* del material en función del *Campo Magnético* aplicado. A partir de las curvas  $M = f(H)$ , se puede precisar el comportamiento magnético del material. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente con un campo máximo de 1.2 Teslas.

Algunas muestras, correspondientes al período inicial de investigación, se

midieron en el laboratorio de Física de Materiales de la Universidad de Santiago, empleando un magnetómetro vibrante Digital Systems (campo máximo aplicado 14 kG).

### II.2.5.- Espectroscopía Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$ (EM)

Dado que en la totalidad de las muestras presentadas en esta memoria está presente el hierro como elemento constituyente, presumiblemente en diferentes entornos cristalográficos y en diferentes estados de oxidación, se ha llevado a cabo un estudio mediante espectroscopía Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  de las mismas, a fin de conocer esas características.

Las medidas han sido realizadas en el departamento de Química-Física Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid.

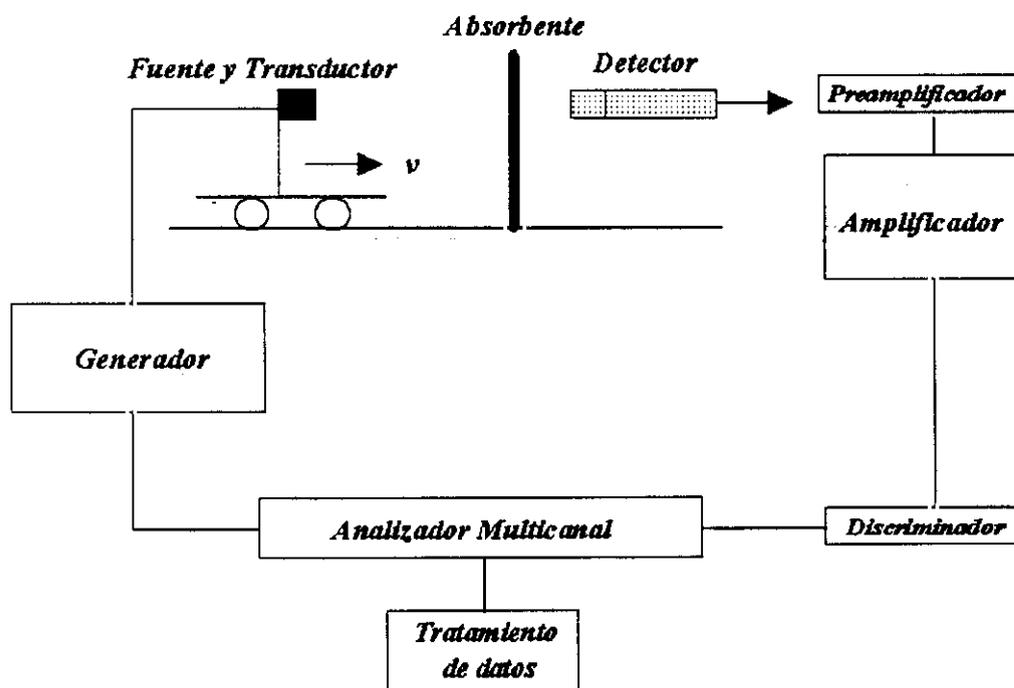
Los elementos básicos requeridos para registrar un espectro Mössbauer son: *fente de radiación  $\gamma$ , transductor, absorbente y detector*. Los espectros han sido obtenidos en geometría de transmisión, es decir, midiendo el número de fotones que atraviesa el material absorbente. Un esquema de su disposición se representa en la figura II.2.2.

La *fente* empleada fue de  $^{57}\text{Co}$  difundido en una matriz de rodio, con una actividad inicial de 50 mCi. Este isótopo se transforma según un proceso radiactivo en  $^{57}\text{Fe}$  excitado que a su vez emite radiación gamma de 14.41 keV ( $t_{1/2} = 270$  días), cuando decae entre el estado nuclear de espín  $I = 3/2$  a  $I = 1/2$ . Esta transición constituye la *línea de emisión* de la *fente Mössbauer* cuya anchura a media altura  $\Gamma_{\text{Nat}}$  es de 0.097 mm/s, equivalente a  $5 \times 10^{-9}$  eV (Anexo 2).

El *transductor*, también conocido como *sistema de modulación de energía*, es un dispositivo donde se aloja la *fente radiactiva* y que permite moverla con i) aceleración constante, según una onda triangular o sinusoidal, o ii) a velocidad constante, con lo que se modifica la energía de los fotones gamma por efecto Doppler.

El *absorbente* es el material a estudiar, en forma de polvo policristalino en el caso que nos ocupa. Las muestras se han analizado en una cápsula portamuestra de ventana de Be, elemento “transparente” a la radiación y de baja energía. El *absorbente* debe contener en estado fundamental el mismo isótopo que la *fente radiactiva*. La concentración de hierro natural en la muestra, debe ser del orden de  $5\text{-}10\text{ mg/cm}^2$  de Fe, para evitar efectos de autoabsorción que ensancharían las líneas resonantes. Dada la abundancia isotópica natural del  $^{57}\text{Fe}$  que es del 2.17%, la mayoría de los compuestos que contienen Fe se pueden estudiar por EM.

El *detector* de radiación transforma los fotones incidentes en pulsos eléctricos proporcionales a la energía de los mismos. Se trabaja con contadores proporcionales de Xe o de Kr con un 3% de  $\text{CO}_2$  a 1at. de presión. La señal detectada por el contador pasa a un sistema electrónico formado por un preamplificador, amplificador, discriminador y un analizador multicanal. Sincronizando el movimiento de la fuente con el barrido en canales del analizador multicanal, se consigue que a cada canal le corresponda una velocidad determinada y por tanto una energía.



**Figura II.2.2: Esquema del montaje experimental del espectrómetro Mössbauer**

Los datos experimentales se analizaron mediante el programa *Normos*<sup>9</sup>, en sus dos versiones: DIST y SITE.

### II.2.6. - *Espectroscopía Infrarroja (IR)*

Las muestras cuyo estudio se detalla en el capítulo III, han sido caracterizadas, empleando, entre otras técnicas, la de *Espectroscopía de Transmisión en el Infrarrojo* (sección III.1.2). Para los materiales descritos en la sección III.2.2, se ha utilizado además la técnica de *Reflectancia Difusa* aplicada al IR.

En el caso de las muestras de la sección III.1.2, que corresponden a un primer periodo de la investigación que aquí se presenta, se empleó un espectrofotómetro *Perkin-Elmer* modelo 580-B, de los laboratorios del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

La zona de barrido estuvo comprendida entre 4000 y 300  $\text{cm}^{-1}$ ; la resolución en ella fue de  $\pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$ . Para la obtención de los espectros se prepararon pastillas diluyendo la muestra en KBr (1 mg frente a 150 mg).

Para los materiales que se describen en la sección III.2.2, las medidas fueron realizadas en los laboratorios del Centro de Instrumentos perteneciente a la Universidad Autónoma de México (México D.F.), con quien nuestro grupo de investigación tiene establecida una línea de colaboración. Los espectros se tomaron con un equipo *Nicolet 5SX*, con óptica de yoduro de cesio -CsI- que permite obtener espectros hasta 200-250  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que la óptica convencional de KBr sólo permite llegar hasta 300  $\text{cm}^{-1}$ .

Las pastillas de KBr para las muestras de *transmisión* se prepararon con una proporción de 1 parte de muestra en 150 de KBr, y se sometieron a una presión de aproximadamente 200 MPa, durante medio minuto. Las condiciones de adquisición de datos fueron: resolución de  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ , número de barridos 32 a una velocidad de 1

segundo por barrido.

El uso de una celda de *Reflectancia Difusa* aplicado a la espectroscopía IR de *transformada de Fourier (FTIR)*, constituye una metodología de caracterización de materiales conocida como DRIFT (por sus siglas en inglés *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*), utilizable para el análisis de muestras opacas y fuertemente absorbentes que difícilmente pueden llegar a analizarse por las técnicas clásicas (preparación de pastillas de KBr con una relación típica muestra/KBr entre 1/100 y 1/300). Usualmente en la técnica de DRIFT las muestras en forma de polvo pueden diluirse también en KBr (sin formar pastilla) con el fin de reducir la anchura de las bandas, aunque en relaciones de 1/10-1/20. Sin embargo, en muchos casos esta dilución puede soslayarse, si bien debe de ponerse entonces especial cuidado en reducir el tamaño de partícula para evitar el excesivo ensanchamiento de las bandas (idealmente manteniendo un tamaño de partícula por debajo de las 10  $\mu\text{m}$ ). Esta posibilidad de obtener espectros de muestras opacas sin diluir permite estudiar especies minoritarias en las muestras, tales como los grupos OH residuales y/o superficiales en muestras de óxidos metálicos obtenidos por coprecipitación, síntesis hidrotermal, etc.

Un problema común para el estudio de los grupos OH en una gran variedad de muestras es que sus bandas de absorción quedan frecuentemente enmascaradas por la banda ancha e intensa asociada con el agua de hidratación de las mismas. En el caso de los análisis por DRIFT, este problema puede resolverse utilizando una celda especial en la que el portamuestras, en forma de crisol cilíndrico, va colocado dentro de una cámara hermética de atmósfera y temperatura controladas, dotada con ventanas de KBr a través de las cuales pasa el haz de infrarrojo. Estas cámaras permiten calentar la muestra hasta 800-900 $^{\circ}\text{C}$  en atmósfera inerte y obtener los correspondientes espectros infrarrojos de las muestras anhidras, pudiendo observarse entonces las bandas de los grupos OH libres de interferencias.

Para los espectros de *reflectancia difusa* se utilizó una celda *Spectra Tech* con cámara ambiental de alta temperatura, modelo 0030-103. Se utilizaron muestras sin

diluir en KBr, previamente trituradas en mortero de ágata y pasadas a través de una malla de 10 micrómetros de apertura. La adquisición de datos se hizo con una resolución de  $8\text{ cm}^{-1}$  y 128 barridos a una velocidad de 3 segundos por barrido. La disminución de la velocidad de barrido y el aumento del número de los mismos, se hizo necesario para mejorar la relación señal/ruido de los espectros. El tratamiento de los datos espectrales se hizo con el software OMNIC, versión 2.1, de *Nicolet Instrument Corporation*.

### II.2.7.- *Análisis Térmico*

La mayoría de los experimentos de análisis térmico se han realizado en los laboratorios del Instituto de Ciencias Materiales, perteneciente al CSIC, de Cantoblanco (Madrid). Para ello, se utilizó un equipo STANTON modelo STA-781, operando en régimen lineal de temperaturas. La velocidad de calentamiento fue de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . La cantidad de muestra empleada en todas las medidas, fue aproximadamente de 10 mg, operando en atmósfera de aire o nitrógeno según los casos. El barrido de temperaturas se realizó desde temperatura ambiente hasta  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Los análisis realizados han sido el termogravimétrico (TGA) y el térmico diferencial (TDA); con el primero se miden las variaciones de masa del producto a estudiar, mientras que con el segundo se determinan las variaciones de entalpía relacionadas con los procesos observados por TGA.

En algunas muestras, se han incluido también experimentos de análisis térmico empleando la técnica de *Gram-Schmidt*. Éstos se realizaron en el Servicio de Análisis (TG, DSC y NIR) del Centro de Instrumentación Científica perteneciente a la Universidad de Granada. A través de esta técnica, se puede analizar la evolución de los productos de descomposición gaseosos generados durante el proceso de calentamiento de la muestra en función del tiempo, al ser detectados por una celda FTIR (*Espectroscopía IR de transformada de Fourier*), que está acoplada a la termobalanza. En este caso, el equipo empleado fue una termobalanza *Shimadzu TGA-50H* con

Espectrómetro FTIR Nicolet Magna-IR 550.

### II.2.8.- Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIC)

La caracterización eléctrica de los materiales correspondientes al capítulo V, se realizó en el laboratorio del departamento de Física Aplicada III, Facultad de Físicas de la U.C.M., mediante la técnica de *Espectroscopía de Impedancia Compleja*. Para ello, se empleó un Analizador de Impedancias modelo HP 4284-A, controlado por un ordenador compatible, que a su vez se conecta al instrumento de medida a través de una interfase IEEE-488.

Las medidas se realizaron sobre pastillas cilíndricas de los materiales de unos 2 mm de espesor y 13 mm de diámetro. Sobre las dos caras de éstas, se aplicaron capas de pintura coloidal de plata -que actúa como electrodo bloqueante- de unos 12 mm<sup>2</sup> de superficie. Las pastillas del material  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, previamente se trataron a una temperatura de 500 °C durante 48 horas. El nivel de oscilación empleado fue de 500 mV, en un margen de frecuencias de 20 Hz a 1 MHz.

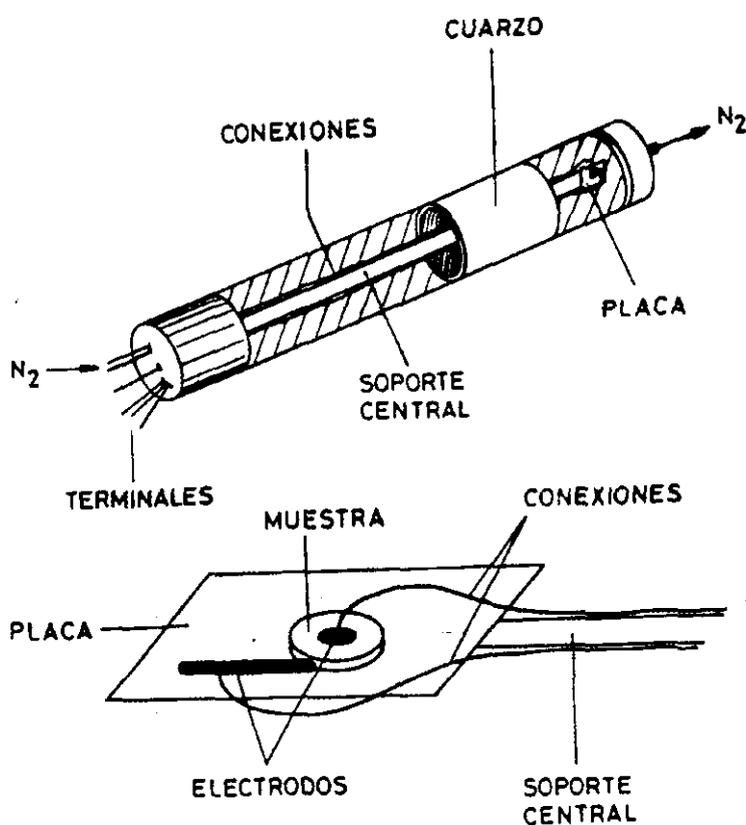
La célula de medida, representada en la figura II.2.3, está formada por una placa de alúmina soportada sobre un cilindro también de alúmina. A lo largo y por el exterior de este soporte se sitúan los hilos conductores de cobre que llegan hasta el electrodo. Este soporte central, va unido a una pieza de cobre en la que se encuentra las conexiones que van al Analizador, así como un orificio para la entrada de gas.

Dicha célula, estuvo conectada durante todo el tiempo de toma de datos, a una bala de nitrógeno seco que burbujea continuamente sobre el material, a fin de evitar la humedad ambiental y las posibles oxidaciones.

Todo el conjunto se aísla del exterior mediante un tubo de cuarzo que se introduce en un horno tubular, que está provisto de un termopar para controlar la

temperatura de la muestra en todo el tiempo de medida.

El procedimiento de toma de datos consistió en calentar previamente la muestra a 200 °C durante una hora, para eliminar el agua adsorbida en la superficie y posteriormente enfriar hasta temperatura ambiente. A continuación, se fueron recogiendo los mismos, en intervalos de temperatura de 10 ó 20 grados, entre temperatura ambiente y 305 °C, como máximo. La conexión entre la muestra y el analizador se realiza mediante un conjunto de cuatro terminales coaxiales de 1m de longitud, corrigiendo los efectos de retardo cuando se emplean señales de alta frecuencia.



**Figura II.2.3:** *Célula de medida para materiales empleando la técnica de EIC*

## II.2.9.-Bibliografía

1. S. Greenfield, I. L. L. Jones y C. T. Berry, *Analyst*, **89**, (1964), 713.
2. J. Rodríguez-Carvajal, "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis". Abstract of the Satellite Meeting of the XV<sup>th</sup> Congress of the International Union of Crystallography, Toulouse (Francia ), (1990), 127.
3. H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, (1969), 65.
4. J. Rodríguez-Carvajal, "Boletín de la Sociedad Castellonense de Cultura", Tomo LXV, (1989), 571.
5. R. A. Young y D. B. Wiles, *J. Appl. Cryst.*, **15**, (1982), 430.
6. G. Cagliotti, A. Paoletti y F. P. Ricci, *Nucl. Instrum.*, **3**, (1988), 223.
7. J. Als-Nielsen, N. H. Andersen, C. Broholm, K. N. Clausen y B. Lebech, *Report Risø National Laboratory*, Roskilde, Denmark, (1988), 37.
8. P. Chomel, "El Microscopio Electrónico de Barrido. El instrumento y sus funciones". Toulouse 1990; Actas del Coloquio Franco-Ibérico de Microscopía Electrónica (Barcelona, Julio 1991).
9. R. A. Brand, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.*, **B28**, (1987), 398. // *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.*, **B28**, (1987), 417.

### **III**

## **REACCIONES ÁCIDO-BASE**



### III.- REACCIONES ÁCIDO-BASE

Se ha llevado a cabo un estudio del comportamiento del material  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, frente a diferentes medios de reacción, y bajo distintas condiciones (pH, temperatura, presión), lo que ha proporcionado por un lado un mejor conocimiento de la reactividad de este óxido mixto y por otro la posibilidad de obtener productos que si bien en algunos casos no son nuevos, sí que presentan propiedades diferentes de las que muestran cuando son obtenidos por otras vías.

Asimismo, en el caso de la reacción de este material con ácido benzoico fundido (sección III.2), los resultados parecen indicar, que se ha obtenido una nueva forma de oxihidróxido de hierro de carácter ferromagnético y con estructura de espinela.

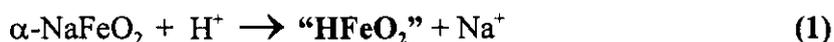
Con el conocimiento alcanzado en este capítulo, se ha podido abordar el siguiente (*Reacciones de Intercambio Catiónico en sales fundidas*) con mayor seguridad, justificando así la extensión del primero en pro de la importancia del segundo. Téngase en cuenta que, como se verá más adelante, uno de los problemas más comunes al trabajar con sales fundidas es precisamente la presencia de agua y, dado que por una parte nuestro material  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, es muy proclive a reacciones de hidrólisis y por otra, los productos hidrolizados pueden quedar enmascarados -dada su baja cristalinidad en muchos casos-, se hace patente la necesidad de profundizar en el estudio de la reactividad ácido-base de esta ferrita.

### III.1.- REACCIONES EN MEDIO ACUOSO

#### III.1.1.- Síntesis

Los materiales estudiados en este apartado, que en general se han obtenido mediante una reacción en medio acuoso sobre el compuesto  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, obedecen en detalle a diferentes procesos de síntesis llevados a cabo empleando, por un lado dos tipos de  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> (polvo policristalino y monocristales, obtenidos según se describe en la sección I.1), y por otro, tres medios acuosos a distintos pH, neutro (*agua pura*), ácido (*acético diluido*) y alcalino (*disolución de hidróxido de sodio*). De todas las posibilidades que surgen al relacionar estas variables de síntesis y entre todas las reacciones efectuadas, se han elegido para su comentario en esta Memoria, aquellas que a la vista de sus peculiaridades, se han considerado más interesantes; no se trata pues, de un estudio exhaustivo ni sistemático, pero sí que es por el contrario, representativo de la reactividad del material en distintas condiciones ácido-base.

En términos globales y de una forma simplista, la reacción que tiene lugar sobre la ferrita de sodio, se puede representar como si se tratase de una reacción de intercambio protónico entre los iones H<sup>+</sup> y los iones sodio del  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, lo que podría ser esquematizado así:



Sin embargo, según las condiciones de síntesis empleadas, el material que genéricamente se ha representado como “HFeO<sub>2</sub>”, muestra diferentes características y propiedades, que serán evaluadas posteriormente. A continuación, se especifican estas condiciones.

II.1.1.1.- *Reacción en agua pura*

El material resultante de la reacción de intercambio protónico obtenido al emplear agua pura como medio de reacción sobre el  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> y que en lo sucesivo será denominado como **Aq1**, se obtuvo añadiendo sobre la ferrita de sodio en forma de polvo policristalino, agua destilada a temperatura ambiente y manteniendo la mezcla durante 48 horas en agitación.

Se puede considerar a esta reacción de intercambio, como *reacción de hidrólisis* y representarla según el proceso:



Una forma sencilla de comprobar que la reacción de hidrólisis ha tenido lugar, se obtiene al constatar el cambio de acidez que provoca la adición de agua sobre el  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>; el pH varía inmediatamente de neutro a fuertemente alcalino. Los valores de “x”, dependen directamente de los tiempos de reacción empleados y se determinaron empleando diversas técnicas analíticas, como se describe en III.1.2.1.

La reacción de hidrólisis en el material  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> es conocida desde 1890, época en la que Van Bemmelen <sup>1</sup> estudió este proceso en diferentes ferritas de sodio y potasio; posteriormente, Chandron *et al.*<sup>2</sup>, Goldsztaub <sup>3</sup> y Théry <sup>4</sup>, desarrollaron diferentes trabajos en torno al mismo. En todos ellos, se denomina al producto de hidrólisis obtenido sobre el citado material, “*Hidrato de Van Bemmelen*” <sup>5</sup>, que muestra ser un material de interesantes propiedades, aunque de naturaleza compleja. En este sentido, hay un importante resultado encontrado por Théry <sup>6</sup>, al preparar  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por tratamiento térmico de este hidrato.

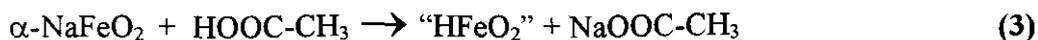
La facilidad de sufrir reacciones de intercambio iónico o bien reacciones de

intercalación / desintercalación -sección I.2- en los óxidos laminares del tipo  $A_xMO_2$  siendo A un catión alcalino y M un metal capaz de presentar varios estados de oxidación como Ti, Cr, Ni, Co o Fe), se comprende si se tiene en cuenta la movilidad del catión alcalino entre las capas de la estructura 2D que presentan; en cualquiera de estos procesos las láminas  $MO_2$  preservan su integridad, lo que justifica el elevado número de procesos con carácter topotáctico que se han observado<sup>7, 8, 9, 10, 11, 12</sup>. En este sentido, las reacciones de hidrólisis sobre el  $\alpha$ - $NaFeO_2$ , se pueden considerar igualmente de intercambio iónico entre el ion sodio y los protones del medio, según ya se ha comentado.

#### III.1.1.2.- *Reacción en ácido acético diluido*

En este caso, se partió de monocristales del material  $\alpha$ - $NaFeO_2$  obtenidos como se describe en II.1.1. Tras haber comprobado que la reacción en agua pura no tiene lugar incluso a tiempos largos (1 semana), se eligió un ácido débil como el acético (diluido al 20% a partir del reactivo comercial), para estudiar la hidrólisis ácida. El objetivo es conseguir con este medio una más rápida difusión de los iones sodio, ya que en un monocristal el proceso de difusión iónico es evidentemente más lento que en un material en polvo policristalino, y el medio acuoso resulta muy débil para provocar la migración de los iones  $Na^+$  en los monocristales del  $\alpha$ - $NaFeO_2$ . La reacción en el medio ácido sin embargo, se produce inmediatamente constatándose la destrucción por exfoliación total de los monocristales en breve espacio de tiempo (algunas horas), lo que pone de manifiesto que dicho medio es muy agresivo para los mismos.

De acuerdo con los estudios realizados posteriormente sobre el producto final de la reacción, puede pensarse que la misma habría discurrido en dos pasos; el primero -reacción (3)- ocasionado por el intercambio protónico entre los iones  $H^+$  del medio y los iones  $Na^+$ , que conduciría a un producto que de forma global se representaría como " $HFeO_2$ ", y el segundo, por la deshidratación de este producto intermedio -reacción (4)- que transformaría al mismo en un óxido de hierro.



El material resultante de los procesos que se acaban de describir, será denominado en lo sucesivo como **Aq2**. Ahora bien, esta forma de representar su formación, debe ser entendida como un modelo de descripción de síntesis, ya que al no haber podido aislar el producto intermedio "HFeO<sub>2</sub>", los procesos (3) y (4), estarían probablemente aconteciendo de forma simultánea.

Como se verá más adelante y aunque el material es prácticamente amorfo a los rayos X según revela su diagrama de difracción, técnicas espectroscópicas -IR y Mössbauer- y las medidas de magnetización parecen indicar que la muestra **Aq2** es una forma del sesquióxido de hierro  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (*maghemita*).

### III.1.1.3.- Reacción en medio alcalino (vía hidrotermal)

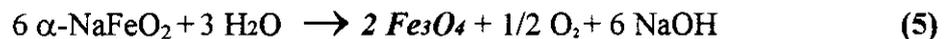
A la vista de los resultados que tienen lugar cuando la hidrólisis es a pH ácido, se llevó a cabo otra reacción sobre los monocristales de  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , en unas condiciones bien distintas.

De un lado se eligió NaOH (concentración 2N) como medio de reacción, con la intención de que la presencia del ion común  $\text{Na}^+$  ralentizara la salida del sodio de la estructura preservando la misma; y por otro lado se eligieron condiciones hidrotermales, (presión 1500 bar y 400 °C), a fin de conseguir productos de mejor cristalinidad. El proceso se llevó a cabo en 48 horas. Este procedimiento está estrechamente relacionado con los que se describen en la literatura <sup>13</sup> para el crecimiento de cristales de la fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Los estudios realizados posteriormente y en especial DRX y espectroscopia

Mössbauer, van a indicar que en estas condiciones de reacción, el producto obtenido - a partir de ahora denominado como **Aq3**-, es una forma del óxido de hierro  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (*magnetita*), bien cristalizado. La existencia de un estado de oxidación para el Fe distinto del que presenta el producto de partida ( $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ), indica que paralelamente ha tenido lugar durante la hidrólisis un proceso redox, favorecido por las condiciones del tratamiento. Como es sabido el potencial de reducción del par  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  varía de 1.229 V a pH 0 hasta 0.401 a pH 14, con lo que al estar en un medio alcalino se favorece la oxidación del agua, a costa de la reducción de una parte del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  ( $E^0 = 0.77$  V). Hay que tener en cuenta, que esta escala de pH está definida a la presión y temperatura estándares (1 atm y 25 °C), siendo dicha escala mucho más reducida al aumentar la temperatura y aunque este hecho no varía el razonamiento anterior respecto al carácter reductor del agua en las condiciones de síntesis, debe ser destacado.

El proceso de hidrólisis puede, de acuerdo con lo anterior, esquematizarse como la suma de otros tres, uno de intercambio protónico propiamente dicho sobre la ferrita de sodio -análogo a la reacción (2)-, otro de deshidroxilación -análogo a la (4)- y otro de oxidación-reducción, en el que el  $\text{H}_2\text{O}$  jugaría ese papel de agente reductor y el  $\text{Fe}^{3+}$  del  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  el de oxidante, que sumados darían la reacción global que ha tenido lugar, es decir:



La tabla III.1.1 resume las condiciones de síntesis de las muestras **Aq1**, **Aq2** y **Aq3**. Los tiempos de reacción han sido especificados en cada uno de los apartados correspondientes.

**Tabla III.1.1: Condiciones de síntesis de las muestras Aq1 Aq2 y Aq3**

<i>Tipo de <math>\alpha\text{-NaFeO}_2</math></i>	<i>pH</i>	<i>Presión</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Muestra</i>
Polvo	7	1 atm	25 °C	<b>Aq1</b>
Monocristal	2	1 atm	25 °C	<b>Aq2</b>
Monocristal	> 14*	1500 atm	400 °C	<b>Aq3</b>

\*: medido previamente a P = 1 atm y 25 °C

III.1.2.- *Caracterización*III.1.2.1.- *Análisis químico:*

A continuación se exponen los resultados analíticos en relación a los productos de la *reacción en agua pura*.

a) *Análisis Volumétrico*

La cantidad de iones  $\text{Na}^+$  intercambiados en la reacción (2), se evaluó por retrovaloración del NaOH formado, con HCl 0.1N ( $f = 0.98$ ), confirmándose a partir de la misma que dicha cantidad va aumentando a medida que lo hacen los tiempos de hidrólisis; el intercambio iónico del sodio por los iones oxonio es prácticamente total para tiempos de reacción superiores a 48 h. La tabla III.1.2 recoge los resultados de la citada retrovaloración.

**Tabla III.1.2: Resultados del análisis volumétrico en la reacción de hidrólisis sobre  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  en polvo**

<i>Tiempo de reacción</i>	<i>% de <math>\text{Na}^+</math> extraído</i>	<i>Composición</i>
5 min.	52 %	" $\text{H}_{0.52}\text{Na}_{0.48}\text{O}_2$ "
1h.	65 %	" $\text{H}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{FeO}_2$ "
24 h.	75 %	" $\text{H}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Fe}_2$ "
48 h. o más	98 %	" $\text{H}_{0.98}\text{Na}_{0.02}\text{FeO}_2$ "

b) *Espectrometría de Plasma por Inducción*

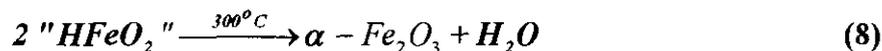
Para confirmar estos resultados, el producto de reacción obtenido en 48 h. fue analizado por *Espectrometría de Emisión Atómica con Fuente de Plasma (ICP)*, según se describe en la sección II.2.1, corroborando la misma la ausencia prácticamente total de sodio, por lo que el citado producto que se había identificado en principio como

"HFeO<sub>2</sub>", podría tener en efecto esta composición y será el que se corresponde con la muestra **Aq1**.

### III.1.2.2.- Difracción de Rayos X (DRX)

El producto obtenido por reacción en agua pura sobre  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> (muestra **Aq1**), es prácticamente amorfo a los rayos X (figura III.1.1A). El diagrama de DRX (figura III.1.1B) de su posterior tratamiento térmico a 300 °C durante 48 horas, permite identificar la formación de la fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con una buena cristalinidad; los parámetros de la celdilla hexagonal ( $a = 5.028(1)$  Å y  $c = 13.699(1)$  Å; *G. E R3c*, N° 167, Tablas Internacionales de Cristalografía), han sido calculados empleando el programa *Affma*<sup>14</sup> y son similares a los que figuran para la *hematita* en la ficha JCPDS (13-534).

De acuerdo con estos resultados, cabe pensar que el mencionado producto "HFeO<sub>2</sub>" resultante de la reacción (2), sufre una deshidratación a 300 °C transformándose en el óxido  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de acuerdo con el proceso:



Por otro lado, se ha comprobado que este proceso de deshidratación puede también tener lugar lentamente a temperatura ambiente (envejecimiento). La morfología laminar del material y el pequeño tamaño de partícula, revelados mediante SEM (sección III.1.2.4), sugieren, que la pérdida de agua sucede por la deshidroxilación que tiene lugar al interaccionar por coalescencia unas partículas con otras. La observación posterior de un diagrama de DRX de una muestra que había sido obtenida un mes antes, revela la presencia de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como única fase cristalina presente.

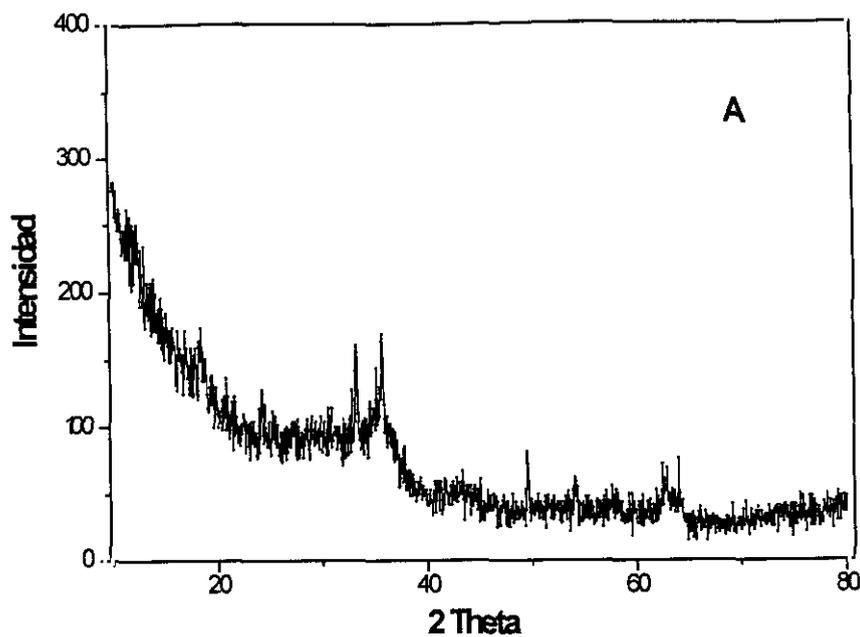


Figura III.1.1A: DRX de la muestra Aq1 según se obtiene a través del proceso (2)

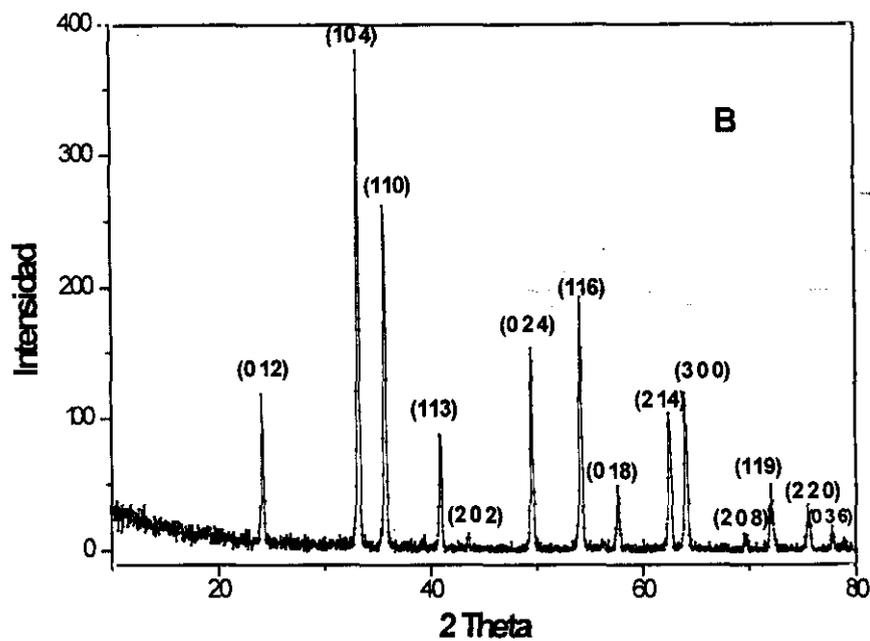
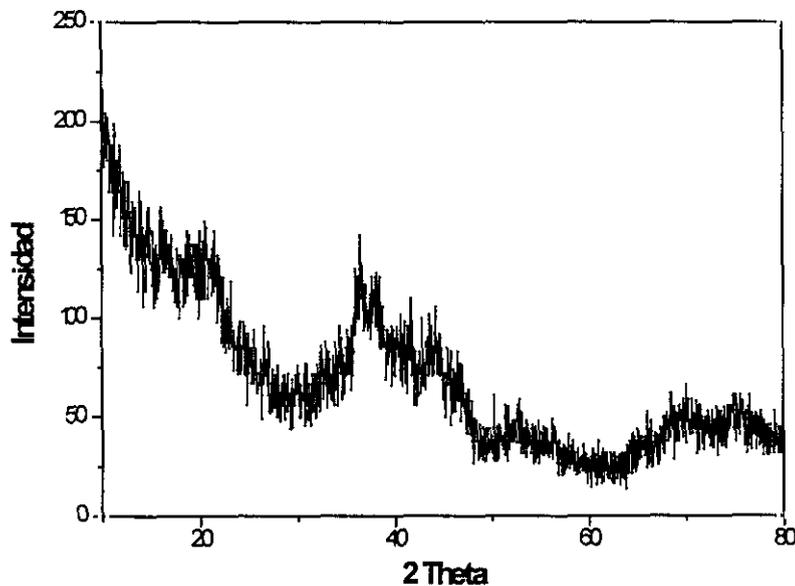


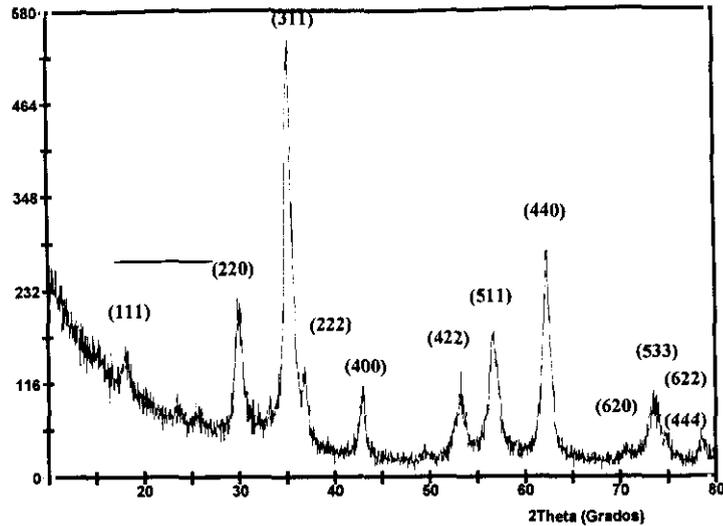
Figura III.1.1B: DRX de la muestra Aq1 tratada a 300 ° C. Los índices de Miller que figuran se corresponden con el  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

De modo análogo, el material obtenido por exfoliación con ácido acético diluido de monocristales de  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (muestra **Aq<sub>2</sub>**), resulta igualmente amorfo a los rayos X; la figura III.1.2 muestra su diagrama de DRX. Por el contrario, su evolución después de un tratamiento térmico a 300 °C, durante 48 horas, es muy distinta: su cristalinidad mejora y son apreciables máximos de difracción significativamente anchos que sin embargo se pueden indexar fácilmente, correspondiéndose con las reflexiones de la estructura *espinela* (figura III.1.3).

El parámetro de celdilla cúbica ( $a = 8.362(1) \text{ \AA}$ ; S.G. *Fd3m*) para este material, resultante del tratamiento térmico a 300 °C, ha sido obtenido empleando el programa AFFMA<sup>14</sup>. A pesar de que en este caso el proceso de hidrólisis es sustancialmente distinto al que se ha descrito anteriormente cuando se empleó agua pura sobre el  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  en polvo policristalino, resulta fácilmente explicable que se origine un compuesto de estructura *espinela*, dadas las estrechas relaciones<sup>15,16</sup>, que se dan entre ésta y una estructura tipo *cloruro de sodio* de la cual el  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  es una superestructura (como se describe en I.2).



**Figura III.1.2:** Diagrama de DRX de la muestra **Aq<sub>2</sub>** según se obtiene a través del proceso (3)



**Figura III.1.3:** Diagrama de DRX de la muestra Aq2 tratada a 300 °C. Los índices de Miller asignados se corresponden con las reflexiones de la estructura espinela.

De un modo simple, el proceso de reacción puede imaginarse en base a consideraciones de tipo estructural, en el que cabría diferenciar dos etapas, si bien, como ya se indicó anteriormente (III.1.1.2), ambas habrían de discurrir de un modo paralelo.

Una de ellas, se puede entender como de intercambio iónico entre los iones  $\text{Na}^+$  y los protones del medio ácido, proceso en el que se postula la formación de una fase intermedia “ $\text{HFeO}_2$ ” y que se correspondería con la reacción (1); la segunda equivaldría a una deshidratación, según se estableció en el proceso (4), que estaría acompañada de la migración de  $3/8$  de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  de los octaedros que ocupaban inicialmente, a los tetraedros adyacentes vacíos. Esta migración se realizaría mediante un desplazamiento (“*hopping*”) a lo largo de la dirección  $[111]$  del cubo, que es el eje  $c$  de la celda romboédrica del  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (sección I.2). De esta manera se pasaría a una distribución:  $[\text{Fe}^{3+}_{3/8}]_t, [\text{Fe}^{3+}_{5/8}]_o, \text{O}_{12/8}$ , que expresada en la notación habitual que se emplea en las espinelas ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ), daría esta otra:  $[\text{Fe}^{3+}]_t, [\text{Fe}^{3+}_{5/3 \ 1/3}]_o, \text{O}_4$ , a la que corresponde obviamente la composición  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (sección I.3), que justificaría la formación de la fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (*maghemita*).

La figura III.1.4 ilustra el proceso descrito. Las notaciones que figuran en ella designadas como **A** o **B** indican que se trata, respectivamente, de planos de tetraedros y octaedros que se establecen a lo largo de la citada dirección **[111]** del cubo de la celda unidad de la espinela. Los números que preceden a estos planos **1**, **3** ó **4**, están indicando la ocupación de los mismos en fracciones de 1/4.

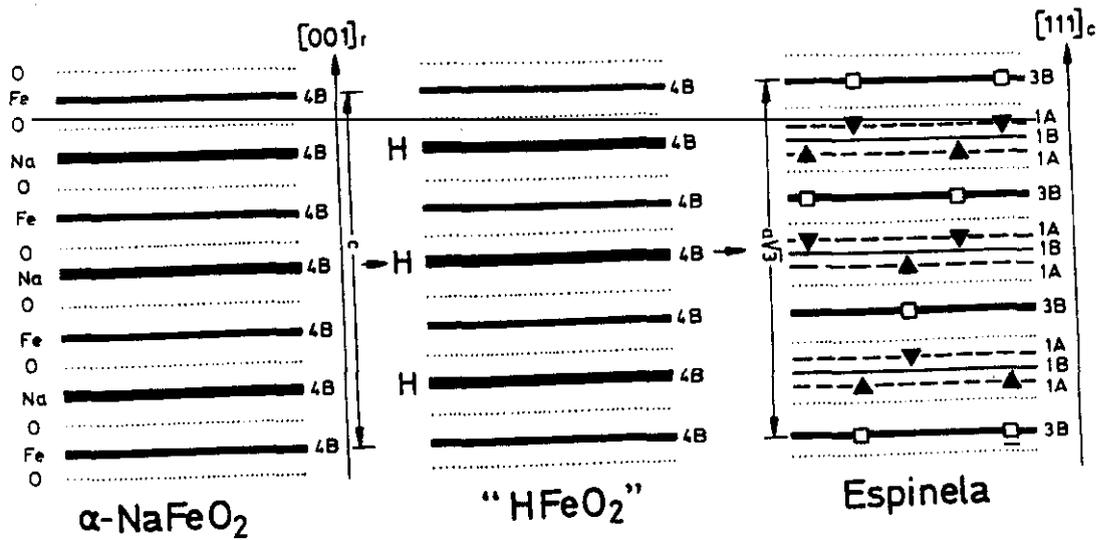
Así en la estructura inicial del  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Fe}^{3+}$  tendrían la notación **4B**, como corresponde a una estructura tipo NaCl en la que todos los octaedros están ocupados. Por su parte, los planos donde supuestamente se alojarían los iones  $\text{H}^+$  en el producto intermedio “ $\text{HFeO}_2$ ”, tendrían igualmente la **4B**. Sin embargo, esto estaría significando en el mismo la existencia de unidades “[ $\text{HO}_6$ ]” de dudosa estabilidad dado el elevado poder polarizante ( $q/r$ ) del ion hidrógeno, por lo que dicho intermedio habrá de ser entendido como un mero formalismo y no como un compuesto estable.

Los planos correspondientes a la estructura de la espinela serían de tres tipos, a saber:

a) planos de densidad de ocupación 3/4 -planos de octaedros **3B**- que son llamados a menudo planos *Kagomé*. Se trata de planos con simetría ternaria formados por hexágonos y triángulos equiláteros.

b) planos de densidad de ocupación 1/4, bien de octaedros -planos **1B**- o de tetraedros -planos **1A**-, formados por una red triangular.

Los tres tipos de planos quedan reflejados en la figura III.1.5; los puntos simbolizan centros de octaedros, en el caso de la red de *Kagomé* y de tetraedros u octaedros en el caso de la red triangular.



**Figura III.1.4: Esquema de la transformación:  $\alpha\text{-NaFeO}_2 \rightarrow$  Espinela**  
 (: posiciones octaédricas vacantes en planos 3B; ▲ y ▼: Posiciones tetraédricas ocupadas)

Los planos 3B, que constituyen octaedros que se unen compartiendo aristas, forman una sucesión ABC, ABC... obtenida por traslaciones sucesivas de éstos aplicando un vector  $2\sqrt{3}/3$ , perpendicularmente a una de las tres direcciones de la red. Éstos se conectan entre sí a través de los planos 1B y 1A que a su vez están formados por octaedros y tetraedros, respectivamente, que se disponen de forma aislada.

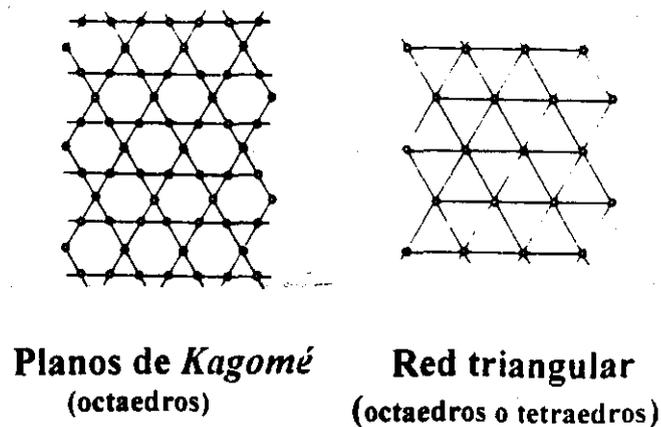
Entre dos planos *Kagomé* la superposición de capas se hace siempre de la misma manera, es decir:

- Una capa de *Kagomé* de densidad de ocupación ( $d = 3/4$ ) → 3B.
- Una capa triangular de cationes tetraédricos ( $d = 1/4$ ) → 1A, centrando los hexágonos de *Kagomé*.
- Una capa triangular de cationes octaédricos ( $d = 1/4$ ) → 1B, centrando la mitad de los triángulos de *Kagomé* (por ejemplo los de orientación  $\Delta$ )
- Una capa triangular de cationes tetraédricos ( $d = 1/4$ ) → 1A, centrando los triángulos que restan (de orientación  $\nabla$ ).
- Otra capa de *Kagomé* de cationes octaédricos ( $d = 3/4$ ), orientada de manera

que sus triángulos,  $\nabla$ , se superponen con los del primer plano *Kagomé*,  $\Delta$ ,  $\rightarrow$  **3B**.

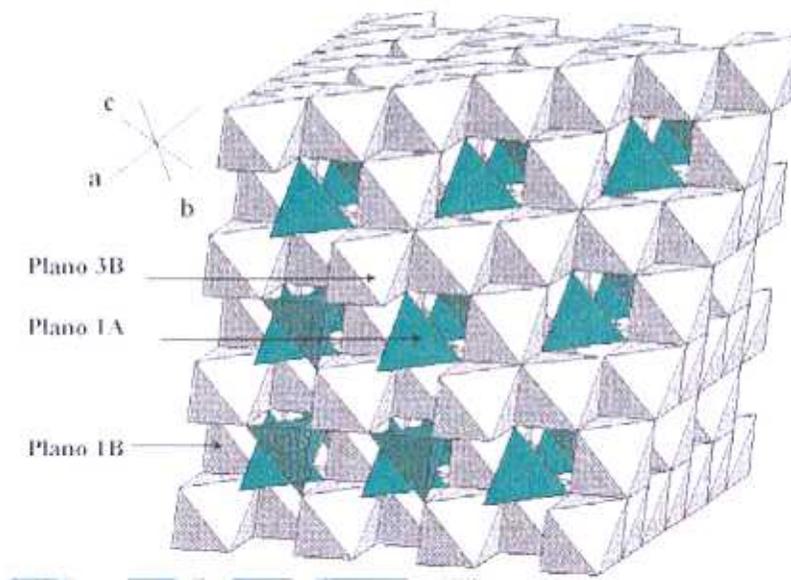
Esta forma de descripción de la estructura espinela, es la elegida por Joubert <sup>17</sup> en base a los empaquetamientos compactos que presentan ciertos compuestos intermetálicos, y a la que se ha recurrido en el caso que aquí se presenta, por la facilidad con la que permite relacionar las estructuras del  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> y de la espinela y así poder dar una explicación al proceso de intercambio.

Cabe señalar que la estructura espinela que se correspondería con la señalada en la figura III.1.4, no es exactamente la del sesquióxido de hierro  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que es una espinela con 1/3 de vacantes catiónicas en las posiciones octaédricas, según se indicó anteriormente, sino que estaría representado al caso de una espinela mixta con un grado de inversión de 1/4. En el capítulo IV (*Reacciones de Intercambio Catiónico*), se podrán poner de manifiesto las relaciones entre las estructuras *espinela* y  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> desde otra perspectiva.



**Figura III.1.5** Tipos de planos en la dirección  $[111]$ -o equivalentes- de la estructura espinela (Ref. 17)

Finalmente y para establecer una relación entre la descripción hecha anteriormente y la representación tridimensional habitual de la estructura *espinela*, se muestra la figura III.1.6, en la que pueden apreciarse claramente los planos **3B** y su alternancia con los **1A** y **1B**.

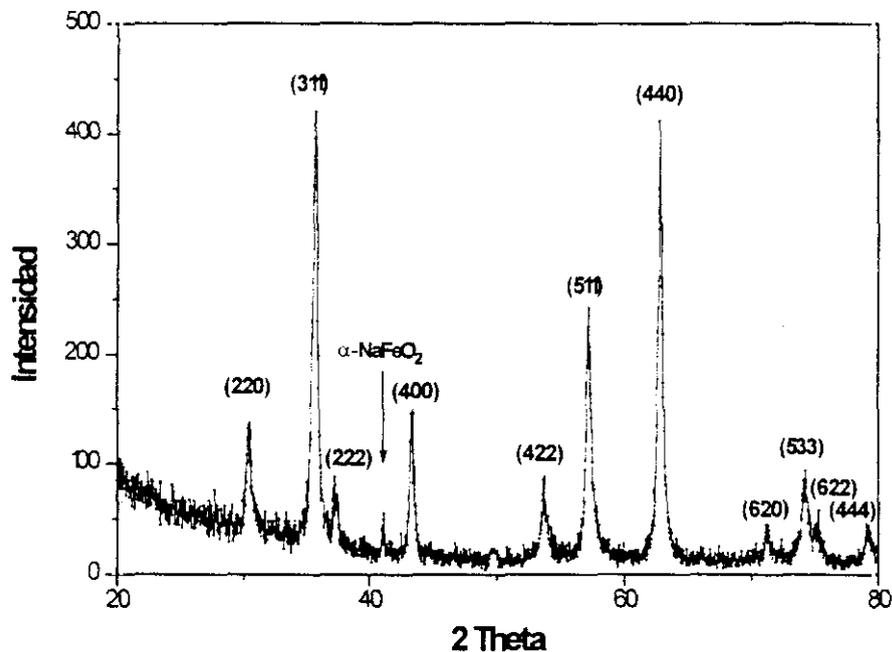


*Figura III.1.6: Estructura espinela mostrando la disposición de los planos poliédricos 3B, 1A y 1B*

En lo que se refiere a la muestra **Aq3**, el diagrama de DRX (figura III.1.7), refleja el aumento de la cristalinidad en el producto de reacción, si se compara con los dos casos anteriores, tal y como cabría esperar tras un procedimiento de síntesis hidrotermal. Las reflexiones que en él aparecen, se corresponden con las características de la estructura espinela, y tal y como se postuló en el apartado de síntesis, se asignan a la formación de la *magnetita*  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . El parámetro de red encontrado ( $a = 8.386(1)\text{\AA}$ ) a partir de los datos de DRX, ha sido calculado por aplicación del programa AFFMA<sup>14</sup>. El grupo espacial asignado,  $Fd\bar{3}m$ , es el habitual de las espinelas cúbicas. Cabe

confirmada asimismo mediante espectroscopía Mössbauer (sección III.1.2.6).

De nuevo se puede observar, la facilidad con la que se obtienen materiales de estructura espinela a través de una reacción de hidrólisis sobre la ferrita de sodio  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ . Cabe en este caso pensarse que el proceso sucedería de forma semejante al descrito en el caso de la muestra **Aq2**.

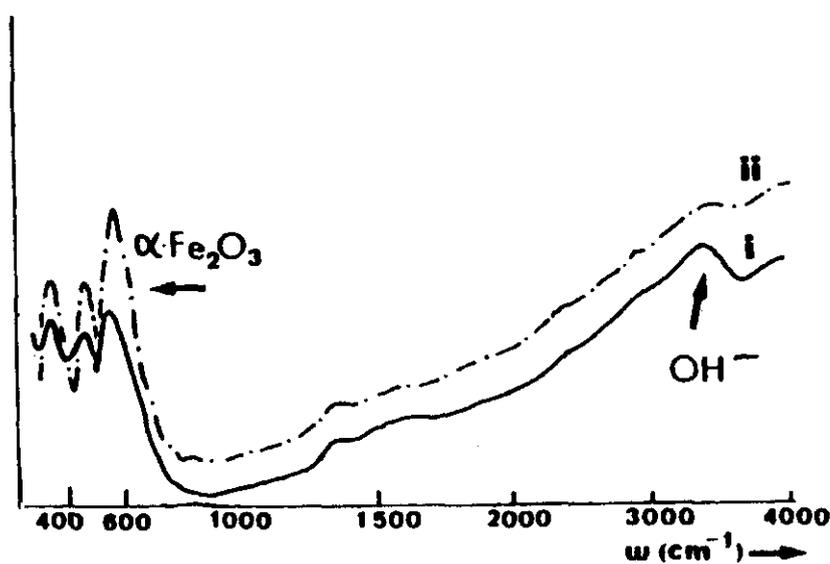


**Figura III.1.7:** Diagrama de DRX de la muestra **Aq3**. Los índices de Miller que figuran se corresponden con las reflexiones de la estructura espinela.

### III.1.2.3.- Espectroscopía Infrarroja (IR) de transmisión

Con la finalidad de poder deducir si el producto amorfó obtenido inmediatamente después de la hidrólisis en agua pura (muestra **Aq1**) pudiese ser en efecto un oxihidróxido, se ha realizado un estudio mediante *espectroscopía IR de transmisión*. La figura III.1.8 (en unidades de absorbancia) presenta dos espectros obtenidos para dicha muestra; el designado con **(i)** se corresponde con el producto de la

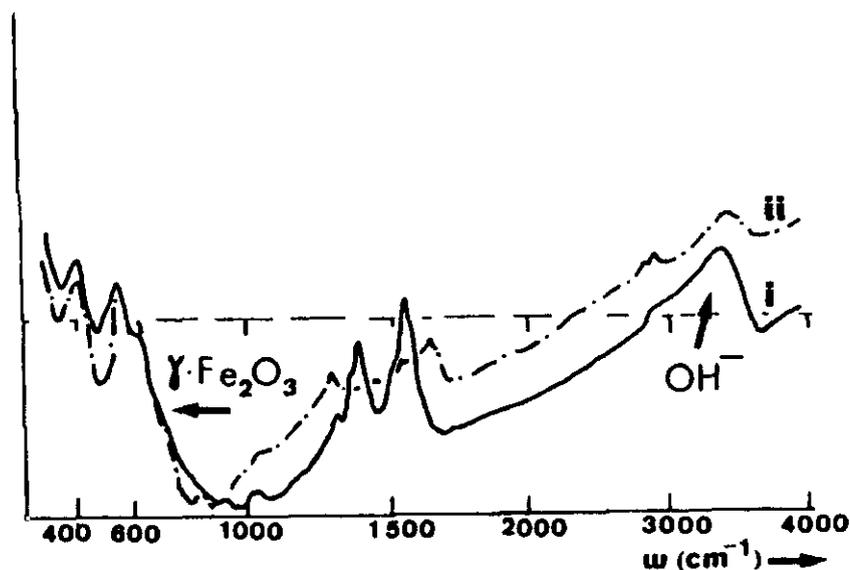
reacción tal y como se produce en la misma, mientras que el designado con *(ii)*, da cuenta del material después de un tratamiento térmico a 300 °C. Se observa en ambos espectros la vibración característica del grupo OH<sup>-</sup> (3434 cm<sup>-1</sup>) y no las del agua (1595, 3652 y 3756 cm<sup>-1</sup>) que están ausentes en el mismo. Paralelamente, en la zona de más baja frecuencia, se pueden distinguir las vibraciones correspondientes a la red del α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (570, 468, y 325 cm<sup>-1</sup>) significativamente más intensas en el espectro *(ii)* que en el *(i)*. La espectroscopía Mössbauer por su parte, va a esclarecer los puntos aquí reseñados.



**Figura III.1.8: Espectro IR de la muestra Aq1.**  
*(i): tal y como se obtiene; (ii): tras un tratamiento térmico a 300° C*

Si ahora se compara este espectro con el que se obtiene para la muestra Aq2, (figura III.1.9), en las mismas circunstancias -igualmente indicadas con *(i)* y *(ii)*-, se puede apreciar la diferencia en la zona correspondiente a las vibraciones de la red, que en este caso se asignan a las del γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dichas vibraciones son : 630, 555 y 405 cm<sup>-1</sup>. Las bandas de absorción que se observan en la zona central del espectro entre 1300 y 1700 cm<sup>-1</sup>, se atribuyen respectivamente a la vibración de tensión del enlace C-O y C=O

en el grupo acetato, procedente de la reacción con ácido acético diluido.



**Figura III.1.9: Espectro IR de la muestra Aq2.**  
(i): tal y como se obtiene; (ii): tras un tratamiento térmico a 300° C

Del estudio IR realizado a las muestras Aq1 y Aq2, y teniendo en cuenta la información reportada por DRX, puede deducirse el diferente comportamiento del  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  según se emplee en forma de polvo policristalino o en monocristal, así como frente a realizar su hidrólisis a pH neutro o a pH ácido. Las medidas magnéticas realizadas sobre ambas muestras así como sobre la Aq3, van a poner de manifiesto igualmente, las diferencias entre todas ellas.

#### III.1.2.4.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de las muestras ha sido estudiada mediante *microscopía electrónica de barrido*. Las imágenes obtenidas por SEM, van a poner de relieve como se asemejan los productos de hidrólisis entre sí, en cuanto a la misma, aunque con

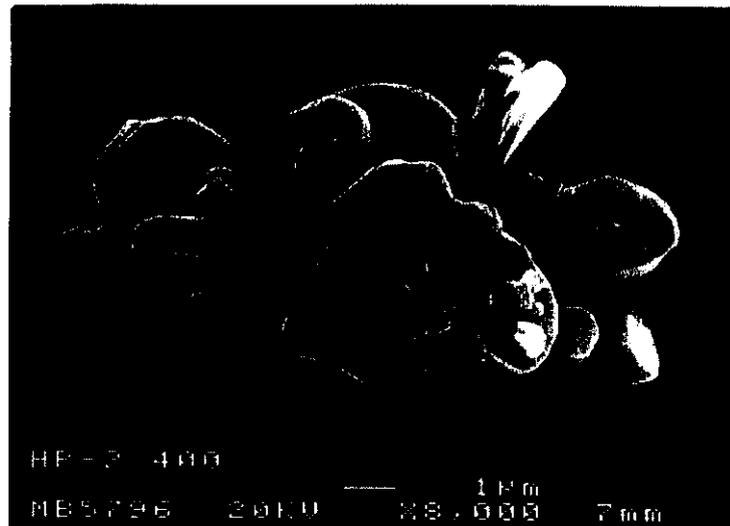
tamaños de partícula distintos. Dicha morfología va a permitir establecer alguna hipótesis acerca del mecanismo a través del que transcurre la hidrólisis.

La figura III.1.10, contiene diversas micrografías correspondientes a la muestra **Aq1**; en ellas puede observarse la morfología laminar de las partículas y la presencia de formas hexagonales en la mismas. La observación a mayores aumentos, pone de manifiesto la textura esponjosa del material.

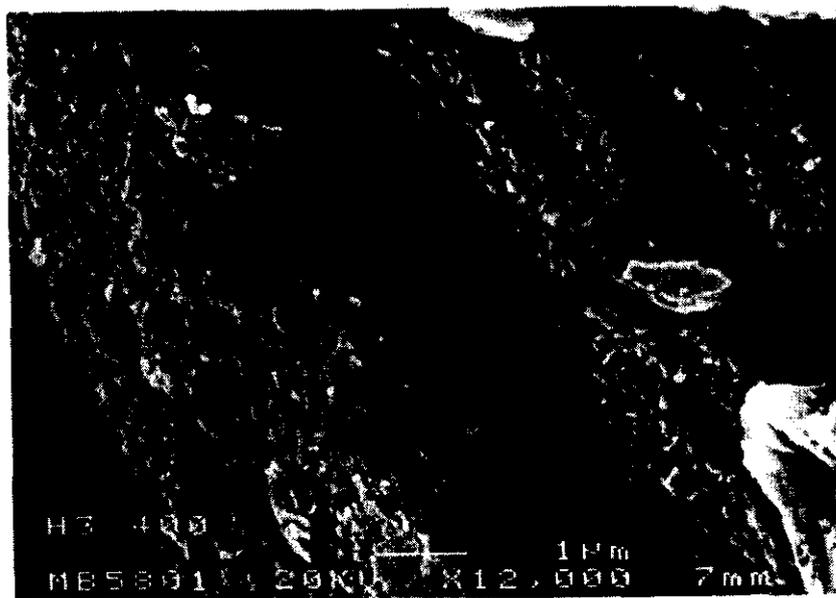
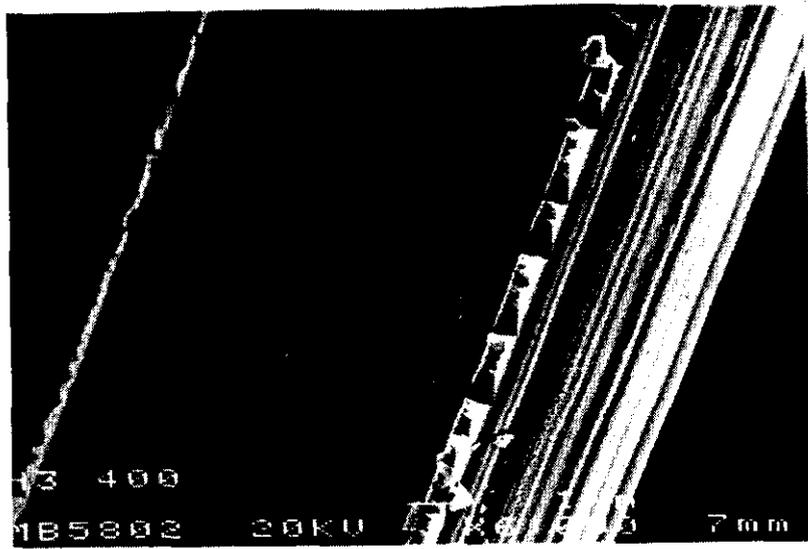
Para la muestra **Aq2**, se han elegido las micrografías que se representan en las figura III.1.11. En la primera de ellas, se aprecian las finas láminas -semejantes a las hojas de un libro- que se han originado tras la reacción de hidrólisis, que en este caso se realizó sobre monocristales de  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  y empleando ácido acético diluido. En la segunda, que se corresponde con la misma muestra tras realizar la micrografía a mayor resolución, se aprecia la formación de poros, que confieren una estructura esponjosa al material como consecuencia de la pérdida de agua.

Al estudiar la morfología de la muestra **Aq3**, figura III.1.12, de nuevo se aprecia como se mantiene la morfología micácea de los casos anteriores. Los puntos blancos que se aprecian en las micrografías, son debidos a la presencia de carbonato de sodio segregado superficialmente sobre las partículas.

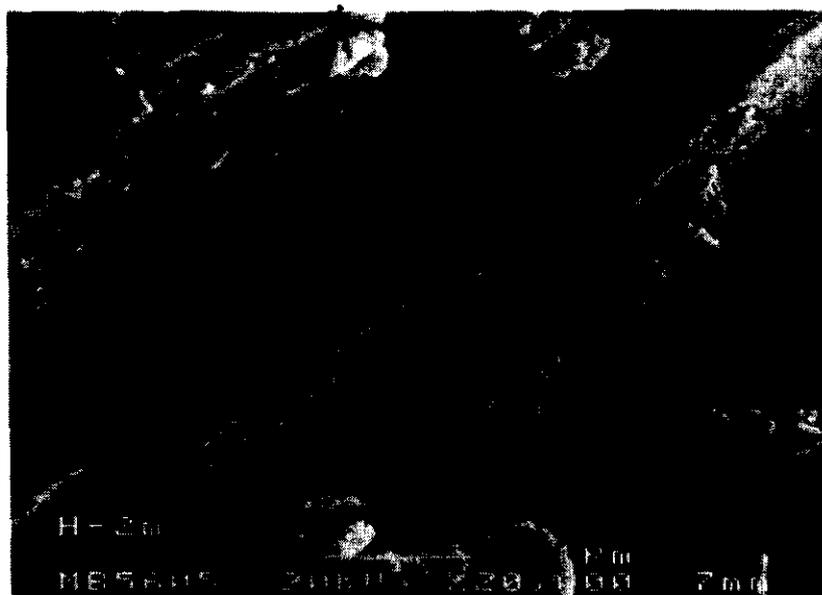
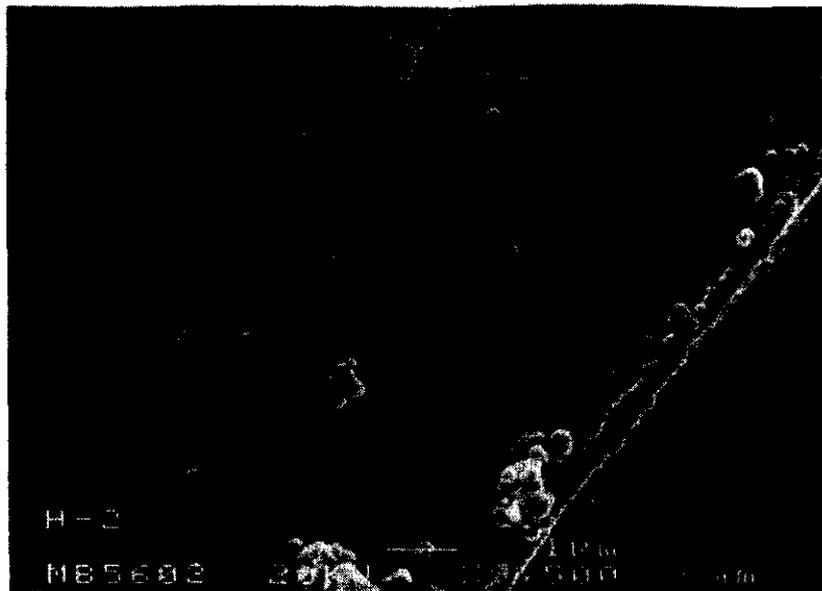
Los productos de hidrólisis en general, presentan pues, una morfología típica de un proceso de exfoliación de acuerdo con el mecanismo esperado para la hidrólisis y dada la bidimensionalidad del  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . La sustitución de los cationes  $\text{Na}^+$  por los iones oxonio preserva por tanto la estructura en capas del compuesto de partida, lo que pone de manifiesto que la reacción sucede por un mecanismo topotáctico. La figura III.1.13 muestra dos micrografías del producto original  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , en las que se puede apreciar tanto las formas hexagonales de las partículas como su morfología laminar.



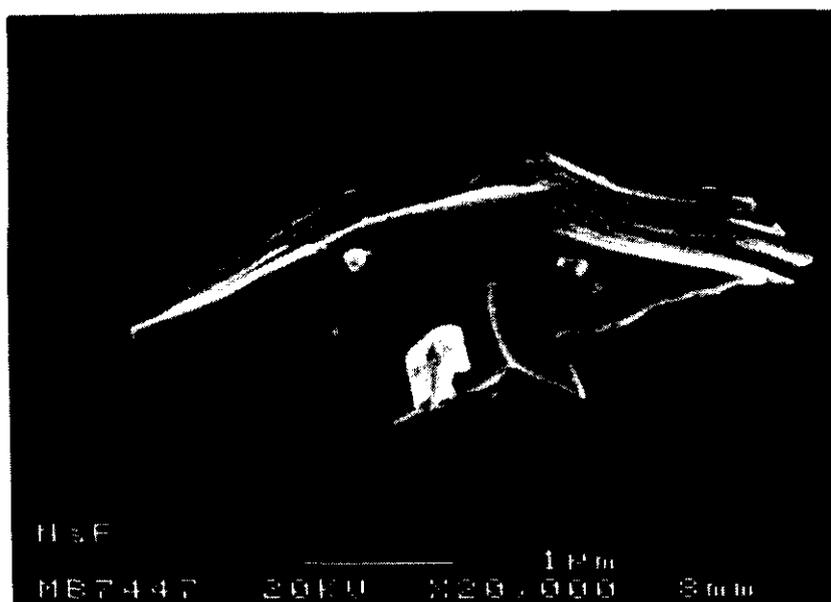
*Figura III.1.10: Micrografías correspondientes a la muestra Aq1*



*Figura III.1.11: Micrografías correspondientes a la muestra Aq2*



*Figura III.1.12: Micrografías correspondientes a la muestra Aq3*



*Figura III.1.13: Micrografías correspondientes al material  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$*

III.1.2.5.- *Medidas Magnéticas*

La caracterización magnética de los materiales se ha efectuado mediante la determinación de la *Magnetización a Saturación*,  $M f(H)$ , según se describe en II.2. En el caso de la muestra **Aq1** se realizó también una medida de la *Magnetización* frente a la *temperatura*,  $M f(T)$ .

La figura III.1.14 muestra, a temperatura ambiente, la curva de Magnetización (en *emu/g*) en función del Campo Magnético (en *Teslas*) para la muestra **Aq1**, después de haber sido tratada a 200 °C, tratamiento -que como ya se indicó anteriormente- origina la fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*hematita*). En contra de lo esperado para la misma, que generalmente muestra carácter *antiferromagnético* ( $T_{\text{Néel}} \sim 950 \text{ K}$ ), en nuestro caso puede observarse un aparente estado ferromagnético, que se refleja en la evolución del material al aumentar el valor del campo externo aplicado; es decir, tiende a la saturación magnética al alcanzar el valor máximo de campo en torno a 2 T.

La bibliografía recoge algunos casos, en lo que a carácter magnético se refiere, similares al encontrado aquí para el  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hallándose un buen acuerdo experimental entre el valor de magnetización que se refleja en la curva de la figura III.1.14 y los de estos trabajos<sup>18, 19, 20</sup>. La explicación del comportamiento de este óxido, sugiere que el antiferromagnetismo esperable para el mismo, se muestre en determinadas circunstancias como *imperfecto*, algo que es conocido, por otra parte, desde hace mucho tiempo. El estudio de la propiedades magnéticas de la *hematita* fue durante muchos años objeto de discusiones y controversias; Néel<sup>21</sup> sugirió en 1949, que desde un punto de vista estructural, debían existir dentro del cristal regiones con estructura *magnetita* responsables de la existencia del ferromagnetismo; dichas regiones se situarían en un plano perpendicular al eje trigonal de la red cristalina del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La figura III.1.15, muestra la estructura antiferromagnética de este compuesto<sup>22</sup>; la celda magnética contiene cuatro iones Fe<sup>3+</sup> cuyos espines están dispuestos en planos perpendiculares a la dirección [111], que coincide con el eje principal romboédrico o el eje *c* de la celda hexagonal equivalente.

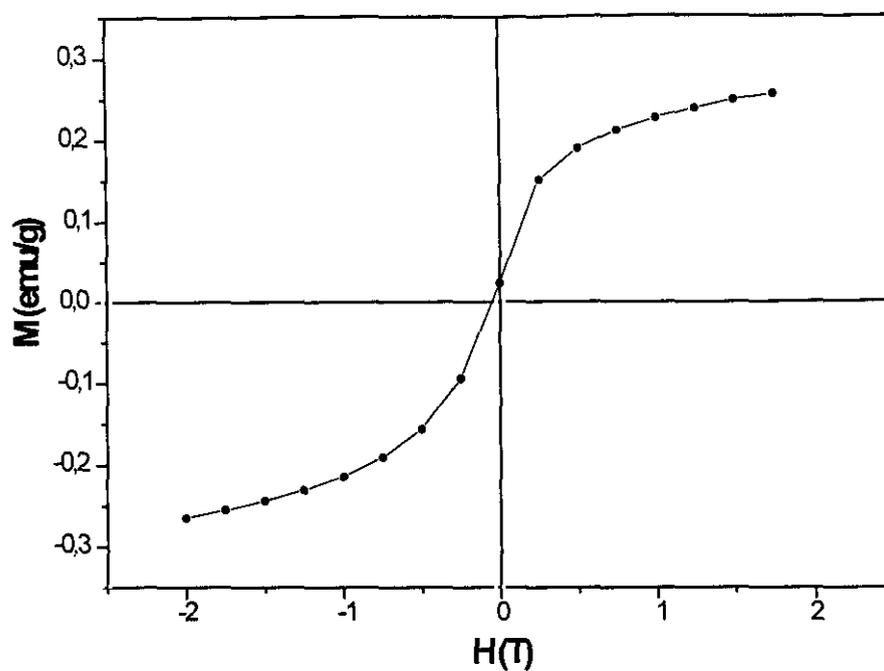


Figura III.1.14: Magnetización vs Campo magnético (muestra Aq1 tratada a 200 °C)

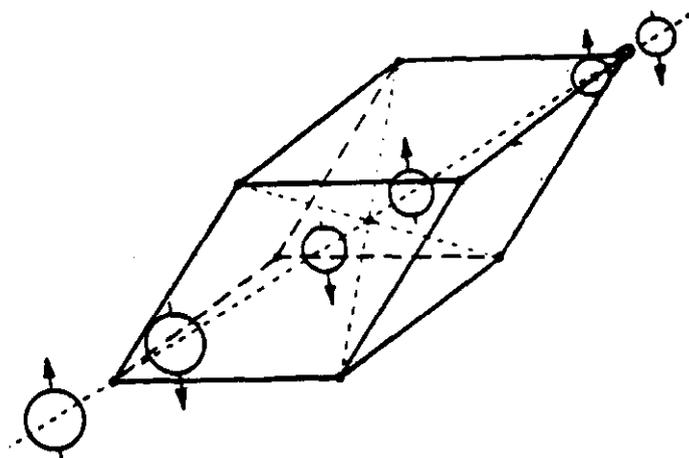
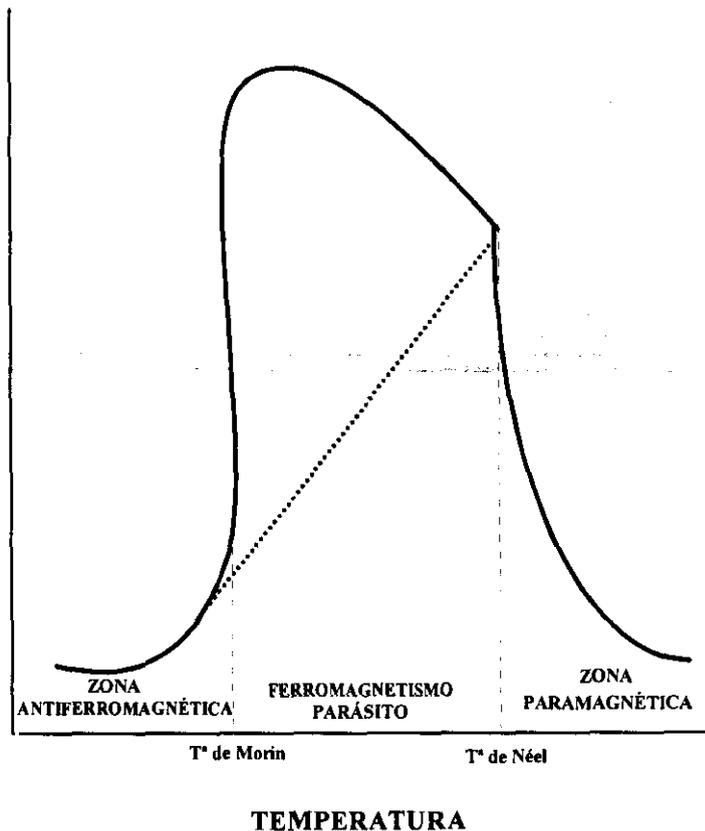


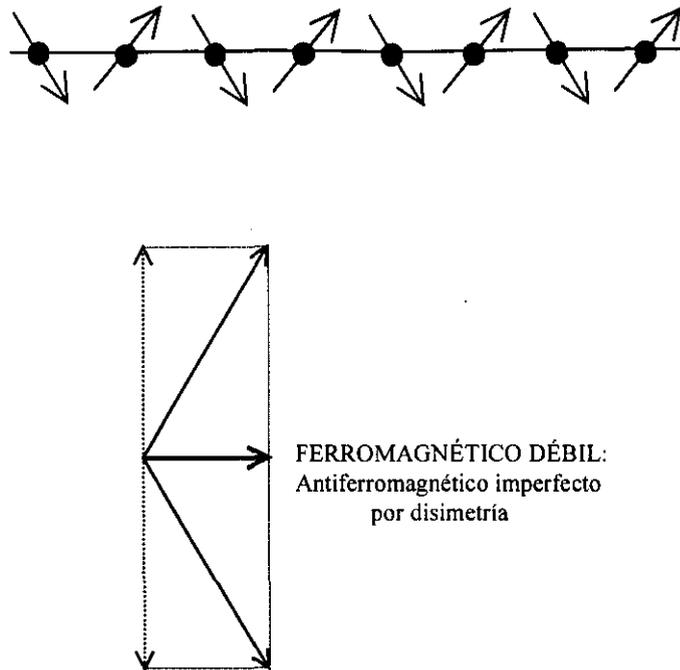
Figura III.1.15: Esquema de la estructura magnética del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; la celda romboédrica representada ( $a = 5.421 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 55^\circ 17'$ , G.E R3c) equivale a la hexagonal ( $a = 5.034 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.752 \text{ \AA}$ ) (ref. 22)

La determinación experimental de la *susceptibilidad* magnética del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  frente a la temperatura, realizada por Morin <sup>23</sup> en 1950, mostró por primera vez la existencia de una transición magnética en este material (*Transición de Morin*), que permite entender su comportamiento magnético. La temperatura de dicha transición ( $T_M$ ) la estableció Morin en 250 K.

De acuerdo con dicha transición puede entenderse que por debajo de 250 K el antiferromagnetismo es *perfecto*, pero que entre la  $T_M$  y la de Néel ( $T_N = 950$  K), se superpone un *ferromagnetismo parásito* al *antiferromagnetismo fundamental*, lo que se debe a que los momentos magnéticos de los iones no son rigurosamente antiparalelos. Dicho de otro modo, este antiferromagnetismo *imperfecto* por disimetría es consecuencia de la existencia de una componente no nula en el acoplamiento de los espines, que tendiendo a hacerlo de forma antiparalela, lo efectúan formando un cierto ángulo, que difiere del esperado de  $180^\circ$  ("*canting*" antiferromagnético)<sup>24</sup>. Las figuras III.1.16 y III.1.17 ilustran el fenómeno descrito.



**Figura III.1.16: La transición de Morin**



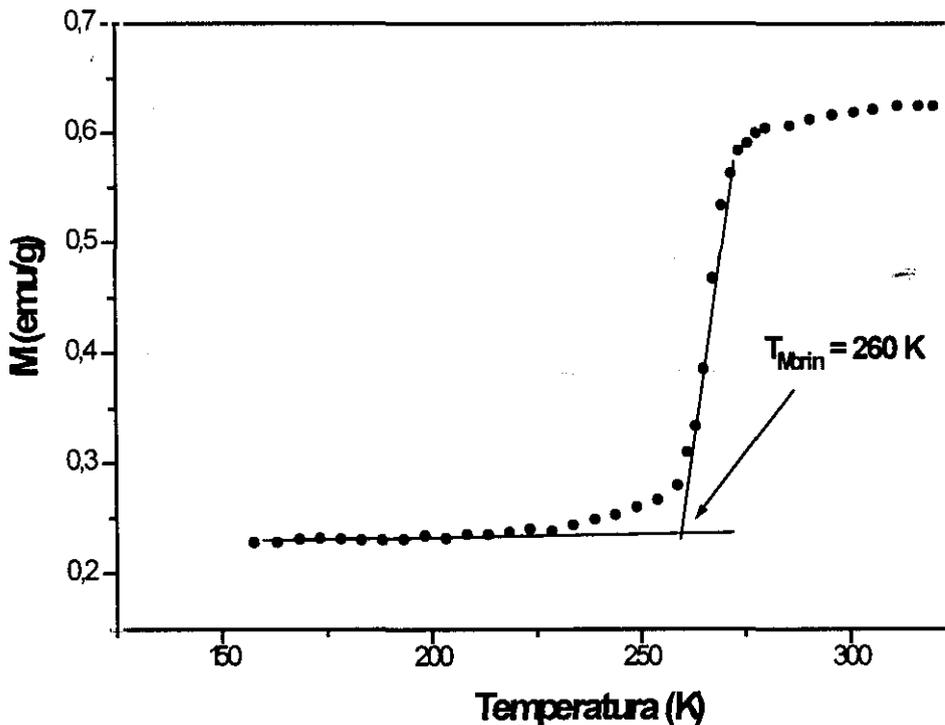
**Figura III.1.17: Ilustración del llamado “Canting” Antiferromagnético**

Algunos autores se refieren a este hecho, indicando que la componente ferromagnética que aparece en el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , es consecuencia de la llamada interacción *Dzialoshinskii-Moriya* <sup>25</sup>.

Las propiedades magnéticas de la *hematita* están estrechamente relacionadas con el tamaño y forma de sus partículas <sup>26, 27</sup>, algo que ya había sido sugerido anteriormente por Néel <sup>28</sup>, quien afirmó que los materiales antiferromagnéticos preparados en ciertas formas especiales, pueden exhibir *superparamagnetismo* y *ferromagnetismo*. También Schuele *et al.* <sup>29</sup> muestran como la susceptibilidad magnética del NiO aumenta al disminuir el tamaño de partícula. En este sentido cabe señalar, el desarrollo que actualmente está recibiendo la química a escala submicrónica (Nanoquímica) en relación al cambio que sufren -en general- las propiedades características de los materiales, cuando el tamaño de partícula se hace significativamente pequeño.

Por otra parte, la presencia de iones distintos al  $\text{Fe}^{3+}$  en la red de la *hematita*<sup>30,31</sup> muestra tener una influencia notable, en relación al valor de la temperatura de Morin. En esta línea, más recientemente, Alboom *et al.*<sup>32</sup> han encontrado a una temperatura inusualmente elevada (350 K), una transición semejante en este mismo material. Dicho aumento se atribuye a la presencia de iones  $\text{Si}^{4+}$  en la red trigonal del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

En relación a la muestra **Aq1**, se ha detectado una transición de Morin a 260 K, similar a la reportada en la bibliografía ya citada, algo que cabía esperar tras la observación de la curva de magnetización que se ha mostrado en la figura III.1.14, y en la que se ponía de manifiesto que el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  así obtenido distaba mucho de presentar el antiferromagnetismo que exhibe en otras situaciones. La figura III.1.18 muestra la citada transición.



**Figura III.1.18:** Transición de Morin ( $T_M = 260 \text{ K}$ ) encontrada en la muestra **Aq1**

Paralelamente, se ha podido comprobar que el comportamiento magnético observado en la muestra **Aq1**, desaparece cuando se efectúa un lavado de la misma en HCl diluido (20% a partir del reactivo comercial). Así en la figura III.1.19 se presenta la curva de magnetización frente a campo magnético,  $M f(H)$ , para la citada muestra **Aq1** lavada, que a su vez se compara con la misma antes del lavado y con el óxido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  comercial empleado en la síntesis del  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  de partida; se aprecia claramente el diferente comportamiento de dicha muestra frente al campo magnético externo, después del tratamiento con HCl, siendo en esta situación comparable sus propiedades magnéticas a las del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  comercial.

De otra parte, y en relación a estos hechos se efectuó una medida de la magnetización frente a la temperatura -en las mismas condiciones que se indican en la figura III.1.18- para el ya mencionado  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  comercial, pudiéndose constatar que éste no presenta la citada transición de Morin observada en la muestra **Aq1**. Esto revalida la hipótesis de que es solamente bajo ciertas características morfológicas y de tamaño de partícula, cuando un material antiferromagnético es capaz de exhibir el carácter de ferromagnético débil <sup>27</sup>.

La obtención de la curva,  $M f(H)$ , para la muestra **Aq2** -figura II.1.20- revela el comportamiento típicamente ferromagnético, aunque de carácter débil, que presenta la misma. Esto cabría esperarlo a priori teniendo en cuenta, como ya se ha apuntado, que se trataría del óxido de hierro  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . La espectroscopía Mössbauer por su parte, va a confirmar que en efecto podría tratarse de esta fase.

En la curva de la figura III.1.20 puede observarse la formación de un pequeño ciclo de histéresis. Los parámetros magnéticos encontrados son  $M_S = 60 \text{ emu/g}$  (Magnetización a Saturación);  $H_C = 50 \text{ oe}$  (Campo Coercitivo) y  $M_R = 3.9 \text{ emu/g}$  (Magnetización Remanente). Estos valores son más bajos que los reportados en la bibliografía para el  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que indican que para partículas de forma acicular, los valores de  $M_S$  están en torno a  $70 \text{ emu/g}$ ; los de  $H_C$  oscilan entre 250 y  $400 \text{ oe}$  y los de  $M_R$  son del orden de  $34 \text{ emu/g}$  <sup>32</sup>.

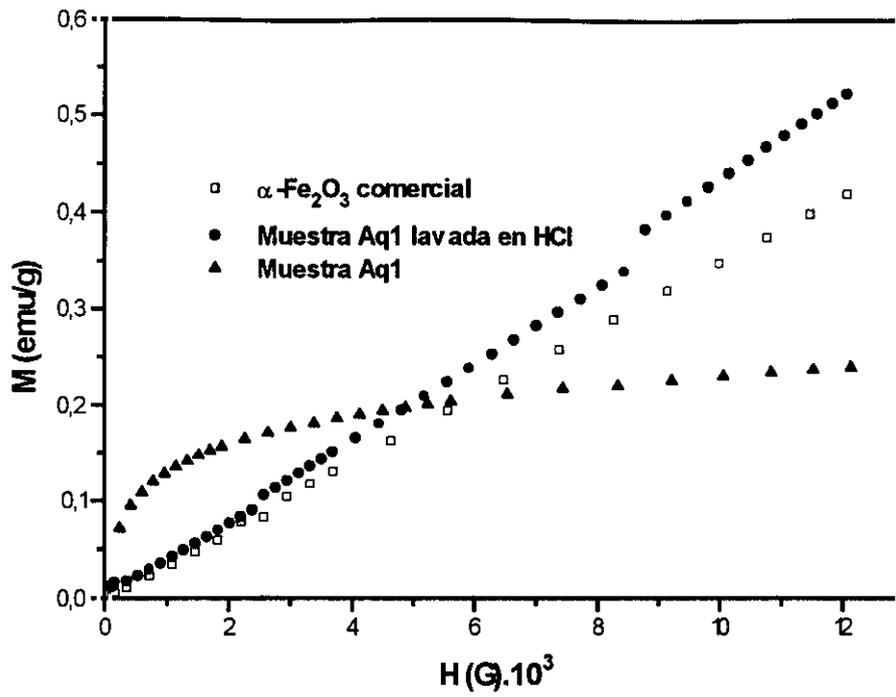


Figura III.1.19: Evolución magnética de la muestra Aq1 tras un lavado en HCl

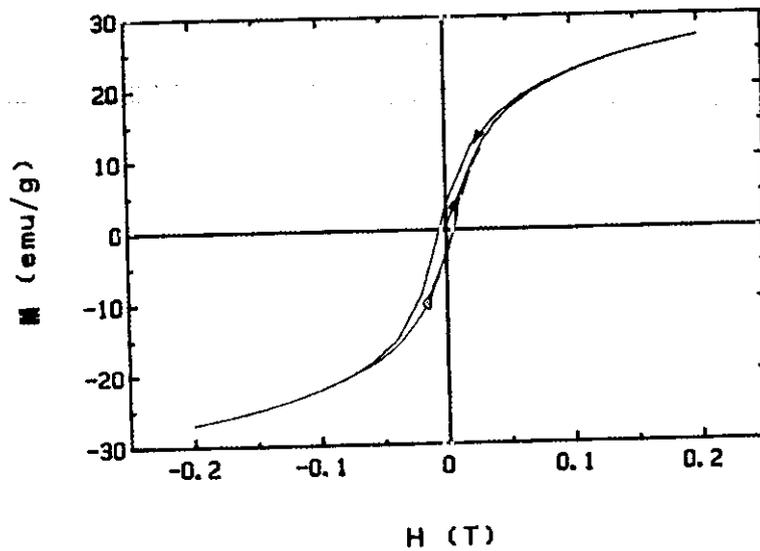
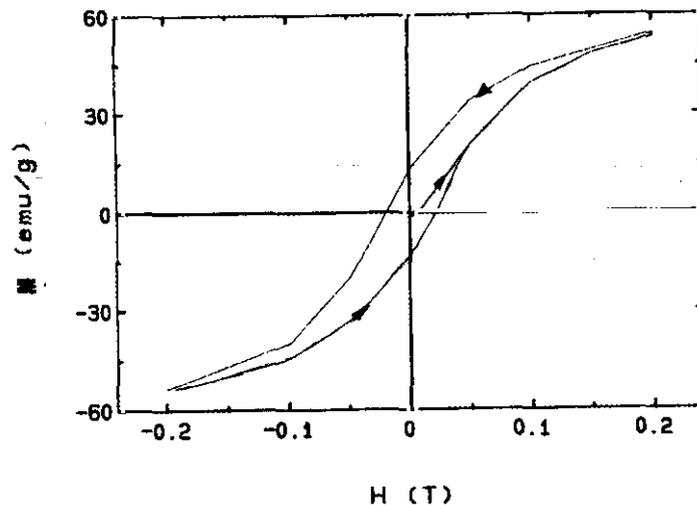


Figura III.1.20: Ciclo de Histéresis observado en la muestra Aq2

Como es sabido, los valores de las constantes características del ciclo de histéresis de un ferromagnético, dependen sustancialmente de la historia del material (modo de preparación, morfología, tamaño de partícula, defectos... etc) <sup>33,34</sup>. Por ello, y dada la morfología laminar de las partículas de la muestra de la que se está haciendo el estudio, pueden entenderse las diferencias entre los valores bibliográficos y los encontrados aquí. Por su parte, el valor de  $M_s$  está dentro del cabe esperar para este óxido; de dicho valor, puede extraerse el del *momento magnético efectivo* (ecuación (12), sección I.3.4), que resulta ser de  $1.71 \mu_B$ .

En lo que a la muestra **Aq3** se refiere, la curva  $M f(H)$  representada en la figura III.1.21, permite apreciar igualmente la formación de un pequeño ciclo de histéresis. Los parámetros característicos encontrados en dicho ciclo son:  $M_S = 52.8 \text{ emu/g}$ ,  $H_C = 50 \text{ Oe}$ ; y  $M_R = 13.6 \text{ emu/g}$ . El valor de  $M_S$  permite obtener el del *momento magnético efectivo*, según se ha explicado en el párrafo anterior, que ha resultado  $2.31 \mu_B$ . Todos estos valores son más pequeños que los que se encuentran reportados en la literatura para cristales de magnetita pura <sup>35</sup>, si bien como ya se ha indicado anteriormente, éstos son dependientes del tamaño de partícula y del método de síntesis <sup>36</sup>.



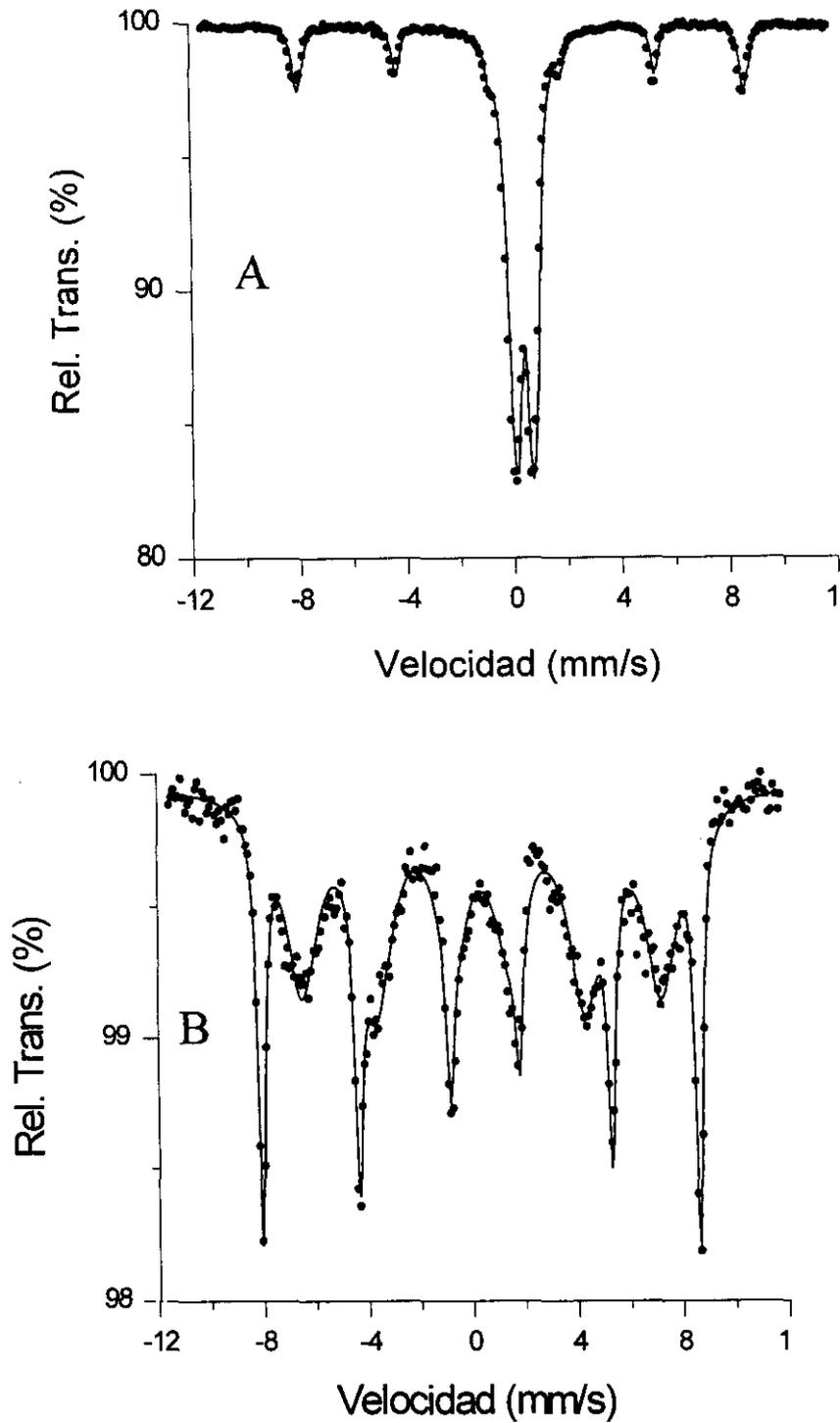
**Figura III.1.21: Ciclo de Histéresis observado en la muestra Aq3**

### III.1.2.6.- Espectroscopía Mössbauer (EM)

El estudio mediante EM de las muestras **Aq1**, **Aq2** y **Aq3**, va a permitir esclarecer algunos de los supuestos que se vienen haciendo en torno a la naturaleza de las mismas, dado que esta técnica es una potente herramienta para estudiar compuestos de hierro. Del análisis de los espectros obtenidos, se puede extraer información, acerca del estado de oxidación de este elemento, índice de coordinación, así como de su entorno eléctrico y magnético (Anexo 2). La adquisición de datos y el ajuste de los mismos, se realizó según se ha descrito en II.2.5.

La figura III.1.22, refleja los espectros obtenidos a temperatura ambiente -RT- para la muestra **Aq1**. El primero de ellos, indicado con **(A)**, corresponde a la citada muestra según se obtuvo de la reacción **(2)**; el espectro **(B)** es el correspondiente a la misma muestra tras un tratamiento térmico a 300 °C. Ambos espectros ponen de manifiesto el cambio que sufre el material por efecto de la temperatura. La línea continua se corresponde con las curvas ajustadas.

En relación al espectro **A**, se puede distinguir en él a priori la presencia de dos fases de hierro distintas, una de ellas relativa al cuadrupolo central de mayor intensidad y al que corresponde un 97% del área espectral, y la otra al sextete observable en la parte superior. La fase central -paramagnética- ( $\delta = 0.33 \text{ mm/s}$ ), es el resultado de la coexistencia de dos dobletes superpuestos, uno de  $\Delta Q = 0.93 \text{ mm/s}$  y otro de  $\Delta Q = 0.50 \text{ mm/s}$ . Los valores de este parámetro podrían asociarse con la formación a través de la reacción **(2)**, de un compuesto de cierta semejanza con la fase  $\beta\text{-FeO(OH)}$ , ya que la misma exhibe diferentes valores de  $\Delta Q$  -del mismo orden de los aquí encontrados- en función del tamaño de partícula<sup>36</sup>. De acuerdo con esto, el carácter de oxihidróxido que a priori se supuso para el producto recién hidrolizado, se podría asimismo justificar.



**Figura III.1.22: Espectros Mössbauer de la muestra Aq1**  
(A: antes del tratamiento térmico; B: después del mismo a 300 °C)

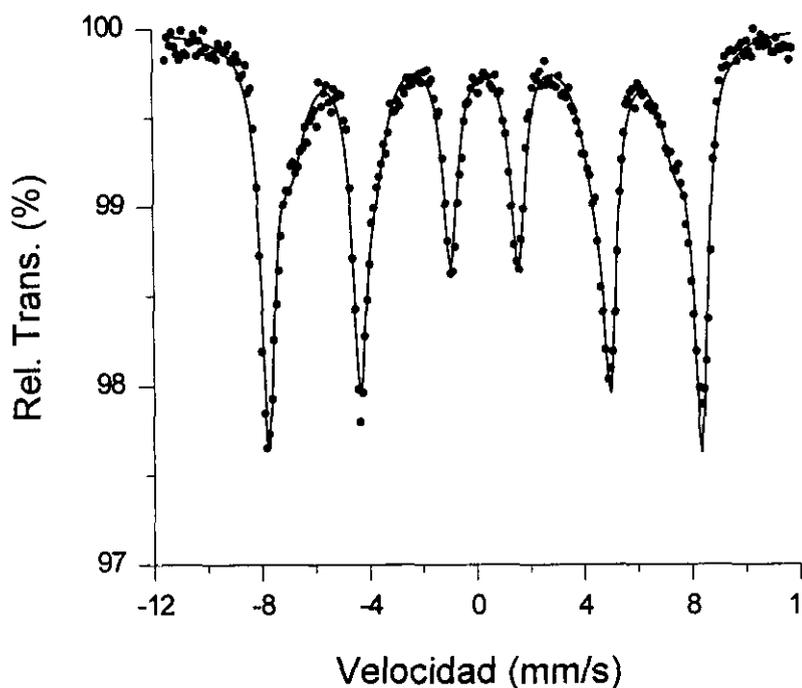
Sin embargo, la presencia de una tercera especie de hierro distinta de las anteriores -aunque con relativa baja intensidad- y reflejada en el sextete ya mencionado, indica que bien paralelamente o bien por evolución posterior del producto, se da la formación de la fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Los parámetros hiperfinos extraídos del ajuste de los datos espectrales y los reportados en la bibliografía para la *hematita*, están en perfecto acuerdo<sup>37</sup>.

En lo que se refiere al espectro **B**, puede observarse en el mismo la desaparición del cuadrupolo central mencionado en el caso **A** y el aumento sustancial de intensidad sufrido por el sextete. Sin embargo, no es posible ajustar este espectro partiendo de la existencia de una única especie magnética; los mejores índices de acuerdo se consiguen considerando también la existencia de una distribución de campo magnético hiperfino ( $H = 40.5 \text{ T}$ ), que podría tener relación con el distinto tamaño de partícula observable por SEM en esta muestra. El valor de los parámetros hiperfinos se corresponde con la existencia de hierro en un único estado de oxidación, Fe(III). La tabla III.1.3 recoge los resultados del ajuste.

Todo esto parece indicar que el llamado originalmente "*hidrato de Van Bemmelen*" (ref. 1, 2, 3, 4, 5), es una mezcla, amorfa por DRX, de un oxihidróxido de hierro y de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , y que en el caso de la muestra **Aq1** evoluciona originando la *hematita*, lentamente a temperatura ambiente o bien rápidamente por tratamiento térmico a temperaturas moderadas.

Por su parte, el espectro correspondiente a la muestra **Aq2**, obtenida por tratamiento térmico a 300 °C después de sufrir la reacción (4), está representado en la figura III.1.22, junto con el resultado del ajuste (línea continua). Dicho espectro está constituido por la superposición de dos subespectros magnéticos, relativos a iones  $\text{Fe}^{3+}$ , revelando la presencia de una fase de baja cristalinidad junto con otra bien cristalizada, que por el valor de sus parámetros hiperfinos, se identifica con  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Dichos

parámetros quedan recogidos en la tabla III.1.3.



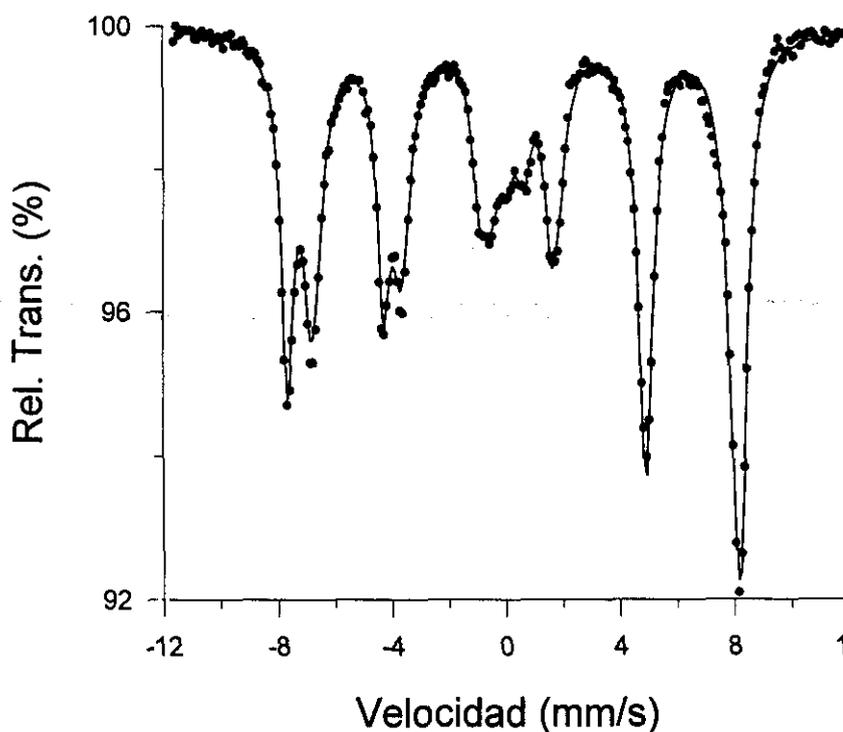
**Figura III.1.23: Espectro Mössbauer de la muestra Aq2**

El estudio realizado mediante DRX en esta muestra (figura III.1.3), puso de manifiesto su pertenencia al grupo estructural de las espinelas. La espectroscopía IR por su parte (figura III.1.9), indicó que en la zona de baja energía aparecían bandas características asignables al  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Teniendo en cuenta estos resultados el sextete cristalino que aparece en el espectro de la figura III.1.23, debería a su vez reflejar, la existencia de dos entornos cristalográficos distintos para el hierro, ya que en la espinela  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , el ión  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentra en dos posiciones no equivalentes, tetraédrica y octaédrica. Ahora bien, si se tiene en cuenta que los valores de los parámetros hiperfinos correspondientes a hierro (III) son muy similares en ambos entornos<sup>38</sup>, la interpretación de que dichos parámetros -tabla III.1.3- se estarían correspondiendo con dos tipos de hierro, puede ser sostenida. Este hecho es frecuente en óxidos de hierro con número de oxidación (III), ya que el estado  $^6S$  característico del ion  $\text{Fe}^{3+}$ , no se muestra demasiado

sensible al entorno cristalográfico.

Por todo ello, cabe concluirse tras el estudio realizado a la muestra **Aq2** que la misma se correspondería con el material  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

En la figura III.1.24, se puede ver el espectro Mössbauer de la muestra **Aq3**, cuyo ajuste (línea continua), ha permitido obtener el valor de los parámetros hiperfinos correspondientes al hierro presente en la misma. Dichos parámetros confirman que este material es en efecto  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (*magnetita*)<sup>39</sup>, tal y como se viene indicando; de ahí que el hierro se encuentre en dos posiciones cristalográficas no equivalentes (tetraédrica y octaédrica) y que presente dos estados de oxidación distintos. En la espinela  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , el  $\text{Fe}^{2+}$  se encuentra en coordinación octaédrica, mientras que el  $\text{Fe}^{3+}$  está repartido entre las posiciones tetraédrica y octaédrica; sin embargo, no es posible establecer en la posición octaédrica el reparto de ambos iones, de acuerdo con el argumento expuesto para la muestra **Aq2**.



**Figura III.1.24:** Espectro Mössbauer de la muestra **Aq3**

Asimismo, puede observarse en la parte central del espectro, un pequeño doblete cuadrupolar ( $\delta = 0.33 \text{ mm/s}$  y  $\Delta Q = 0.55 \text{ mm/s}$ ), debido a una impureza que representa un 7% del área espectral total. De acuerdo con el ajuste, se asigna dicha impureza a  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  remanente. Los parámetros hiperfinos correspondientes a la muestra Aq3, quedan recogidos en la tabla III.1.3.

**Tabla III.1.3: Parámetros Hiperfinos correspondientes al ajuste de los espectros Mössbauer para las muestras Aq1, Aq2 y Aq3.**

<i>Muestra</i>	<i>IS (<math>\delta</math>)</i> (mm/s)	<i><math>\Delta Q</math></i> (mm/s)	<i>H</i> (T)	<i>Posición</i>
<b>Aq1(Espectro A)</b>	<i>Cuadrupolo central (<math>\text{Fe}^{3+}</math>)</i>			
	0.33	0.50	—	<i>Octaédrica</i>
	0.33	0.93	—	<i>Octaédrica</i>
	<i>Sextete (<math>\text{Fe}^{3+}</math>)</i>			
	0.37	-0.18	51.7	<i>Octaédrica</i>
<b>Aq1(Espectro B)</b>	0.33	-0.18	50.0	<i>Octaédrica</i>
	<i>Valores promedio de la distribución de Campo Magnético Hiperfino</i>			
	0.33	0	40.5 (12)	—
<b>Aq2</b>	<i>Sextete (<math>\text{Fe}^{3+}</math>)</i>			
	0.32	0	49.9	<i>Octaédrica y Tetraédrica</i>
	<i>Valores promedio de la distribución de Campo Magnético Hiperfino</i>			
	0.32	0	44 (10)	—
<b>Aq3</b>	<i>Sextete (<math>\text{Fe}^{3+}</math>)</i>			
	0.28	0	49.0	<i>Tetraédrica</i>
	<i>Sextete (<math>\text{Fe}^{3+}</math> y <math>\text{Fe}^{2+}</math>)</i>			
	0.63	0	45.9	<i>Octaédrica</i>

### III.1.3.- Conclusiones

Tras el análisis de la reactividad del compuesto  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> frente a diferentes medios acuosos de reacción <sup>40</sup>, puede concluirse, para el caso del estudio realizado al mismo en forma de polvo policristalino: que cuando se emplea agua pura como medio de reacción, el material resulta fácilmente hidrolizable; los iones Na<sup>+</sup> son reemplazados por los iones H<sup>+</sup>, originando un compuesto intermedio metaestable "HFeO<sub>2</sub>", posiblemente con carácter de oxihidróxido y de muy baja cristalinidad. Su evolución posterior, bien lentamente a temperatura ambiente o bien por tratamiento a temperaturas moderadas, origina la *hematita*. El óxido  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> así obtenido muestra un carácter de ferromagnético débil, frente al carácter antiferromagnético que habitualmente se da en este material. Por todo esto, cabe destacarse que el  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> deba ser siempre manipulado en condiciones lo más exentas de humedad posibles a fin de evitar su fácil hidrólisis.

Por otro lado, cuando se trabaja con el material en forma de monocristales, la hidrólisis en agua pura no tiene lugar, necesitándose un medio más agresivo para producir la migración de los iones Na<sup>+</sup> de la estructura. Esto se consigue, tanto a pH ácido (ácido acético diluido) como a básico (disolución de hidróxido de sodio). En el primer caso y dado que la reacción se efectuó al aire, el material resultante del proceso es prácticamente amorfo; su evolución posterior con la temperatura conduce a la espinela  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*maghemita*). Respecto al segundo caso, y dadas las condiciones hidrotermales del proceso, se consigue una mejora importante de la cristalinidad; la naturaleza del medio de hidrólisis por su parte, hace posible la reducción de los iones Fe(III) de la ferrita inicial a Fe(II), con lo que se obtiene la espinela Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (*magnetita*)

A la vista de todos estos resultados y en la búsqueda de un posible oxihidróxido de hierro con estructura *espinela*, se ha abordado un estudio de la reactividad del óxido  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> -polvo policristalino-, empleando un medio de reacción exento de humedad. La sección siguiente III.2, describe este estudio.

## III.1.4.- Bibliografía

1. J. M. Van Bemmelen, *Zeit. Anorg. Chem.*, **18**, (1890), 126.
2. G. Chaudron y A. Girard, *Compt. Rend.*, **192**, (1931), 97.
3. S. Goldsztaub, "Tesis Doctoral", Paris, (1934).
4. J. Théry, *Ann. Chim.*, **7**, (1962), 3.
5. J. M. Van Bemmelen y R. Klobie, *J. Prakt. Chem.*, **2**, (1892), 497.
6. J. Théry, R. Collongues y G. Chaudron, *Compt. Rend.*, **248**, (1959), 1065.
7. S. Kikkawa, S. Miyazaki, y M. Koizumi, *Mat. Res. Bull.*, **20**, (1985), 373.
8. S. Miyazaki, S. Kikkawa y M. Koizumi, *Synth. Met.*, **6**, (1983), 211.
9. W. A. England, K. Mizushima, P. J. Wiseman y J. B. Goodenough, *Proc. European Comm. Meeting on Advanced Batteries*, (1979), 199.
10. S. Kikkawa, H. Ohkura, y M. Koizumi, *Mat. Chem. and Phys.*, **18**, (1987), 375.
11. M. Tabuchi, Ch. Masquelier, T. Takeuchi, K. Ado, I. Matsubara, T. Shirane, R. Kanno, S. Tsutsui, S. Nasu, H. Sakaebe y O. Nakamura, *Sol. St. Ionics*, **90**, (1996), 129.
12. Y. Takeda, K. Nakahara, M. Nishijima, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Takano y R. Kanno, *Mat. Res. Bull.*, **29**, (1994), 659.
13. L.N. Demianets, *Crystals for Magnetic Applications*, C. J. M. Rooijmans ed., Springer-Verlag, Berlín, (1978), 97.
14. *AFFMA: Programme Affinement de Maille*. Original de Stewart, Versión para PC compatibles J. Rodríguez Carvajal, (1987).
15. K. Imai, M. Koike, H. Sawa y H. Takei, *J. Sol. St. Chem.*, **102**, (1993), 277.
16. Y. A. Kesler y D.S. Filimonov, *Inorg. Mater.*, **30**, Num.11, (1994), 1255.
17. J. C. Joubert, "Tesis Doctoral", Universidad de Grenoble (Francia), 1965.

18. G. J. Muench, S. Arajs y E. Matijevic, *J. Appl. Phys.*, **52** (3), (1981), 2493.
19. M. Ozaki, H. Suzuki K. Takahashi y E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **113** (1), (1986), 76.
20. M. Ozaki, K. Nakata y E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **131** (1), (1989), 233.
21. L. Néel, *Ann. de Physique* **4**, (1949), 249.
22. C. G. Shull, W. A. Strauser y E. O. Wollan, *Phys. Rev.*, **83** N°2, (1951), 333.
23. F. J. Morin, *Phys. Rev.*, **78**, (1950), 819.
24. S. Chikazumi, "The Physics of Magnetism", Wiley, New York, (1964).
25. T. Moriya, *Phys. Rev.*, **120**, (1960), 91.
26. G. J. Muench, S. Arajs y E. Matijevic, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **92**, (1985), 187.
27. N. Amin, S. Arajs y E. Matijevic, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **104**, (1987), K65.
28. L. Néel, *Compt. Rend.*, **252**, (1961), 4075.
29. W. J. Schuele y V. D. Deetscreek, *J. Appl. Phys.* **33**, (1962), 1136.
30. A. H. Morrish y J. A. Eaton, *Magnetic Oxides and Compounds, J. Appl. Phys.*, **42** (4), (1971), 1495.
31. E. De Grave, L. H. Bowen, R. Vochten y R. E. Vandenberghe, *J. Magn. Magn. Mat.*, **72**, (1988), 141.
32. A. Van Alboon, E. De Grave y R. E. Vandenberghe, *J. Sol. St. Chem.*, **95**, (1991), 204.
33. E. P. Wohlfarth, *Phys. Stat. Sol. A*, **91**, (1985), 339.
34. M. Vallet, X. Obradors, M. Pernet, J. Rodríguez y M. Medarde, *IEEE Transactions on Magnetics*, **24**, No 2, (1988), 1829.
35. R. M. Bozorth "Ferromagnetism", Publ. por D. Van Nostrand Company, Inc., New York, (1951).
36. N. Amin, S. Arajs y E. Matijevic, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **101**, (1987), 233.
37. L. H. Bowen, "Mössbauer Effect Reference Date Journal", **2**, (3), (1979), 76-94.

38. N. N. Greenwood y T. C. Gibb, "*Mössbauer Spectroscopy*", Chapman and Hall Ltd, London (1971), 259.
39. L. Cser, J. Ostanevich y L. Pal, *Phys. Stat. Sol.*, **20**, (1967), 581.
40. M. C. Blesa, E. Morán N. Menéndez, J. D. Tornero y C. Torrón, *Mat. Res. Bull.*, **28**, (1993), 837-847.

## III.2.- REACCIONES EN MEDIO ORGÁNICO

### III.2.1.- Síntesis

Los materiales objeto de estudio en esta sección han sido preparados a partir de  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> mediante reacción de *intercambio protónico* empleando ácido benzoico fundido (P.F. 122 °C); previamente dicho ácido fue purificado por sublimación empleando un “*dedo frío*”, para evitar que la presencia de agua en el reactor pudiese provocar la hidrólisis de la ferrita de sodio (sección III.1).

Los dos reactivos,  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> y ácido benzoico, se mezclaron en una relación ponderal de 1/50; la reacción se llevó a cabo bajo dos condiciones distintas:

- a) en “schlenk” cerrado -producto **BZA1**- y
- b) en ampolla de Pyrex -producto **BZA2**-.

En ambos casos la mezcla se llevó hasta la temperatura de 150 °C, empleando una manta calefactora con controlador de temperatura. El tiempo de reacción fue de 24 horas.

Pasado ese tiempo se dejó enfriar el reactor y el producto sólido obtenido se lavó sucesivas veces con metanol y agua caliente (95 °C); la difícil eliminación del exceso de benzoico y benzoatos en el producto final, exigió someter al mismo durante 48 horas a un lavado a reflujo con metanol con el fin de conseguir la eliminación de materia orgánica.

Tanto la muestra **BZA1** como la **BZA2** presentaron iguales características externas: polvo de color rojizo muy magnetizable; las diversas técnicas puestas al servicio de su caracterización, mostraron por su parte algunas diferencias entre ambas, que habremos de achacar a las condiciones de síntesis que se han empleado en un caso y otro.

Globalmente la reacción de intercambio protónico puede ser esquematizada:



y en donde “HFeO<sub>2</sub>” está representando al material resultante del intercambio del sodio por los iones H<sup>+</sup>, de una forma general.

Una reacción similar sobre el compuesto  $\alpha\text{-LiAlO}_2$  (isoestructural con el  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ), ha sido realizada por K.R. Poeppelmeier *et al.*<sup>1</sup>. Los resultados que aquí se presentan si bien tienen algunas analogías con los de estos autores, también muestran notables diferencias.

A modo de comparación se ha realizado la misma reacción -y según el método empleado en la obtención del producto **BZA2**- sobre otro de los polimorfos del óxido mixto NaFeO<sub>2</sub>, la fase  $\beta$  con estructura Wurtzita, encontrándose importantes y esclarecedoras diferencias entre los productos de reacción cuando se emplea una u otra fase. El producto obtenido por reacción con la fase  $\beta$  se ha denominado **BZB3**.

### III.2.2.- Caracterización

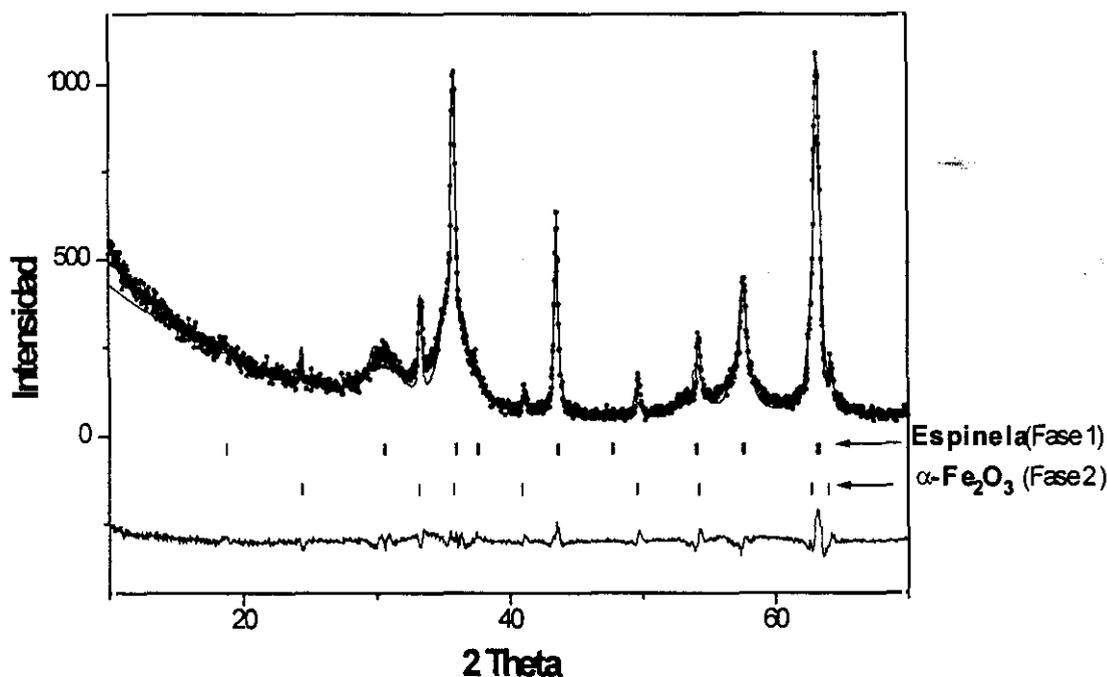
Las muestras preparadas han sido caracterizadas empleando diversas técnicas. Hay que indicar que ninguna de ellas por si sola permite llegar a conclusiones definitivas en cuanto a la composición, estructura, propiedades..., sin embargo, teniendo en cuenta el conjunto de resultados, se han podido deducir las principales características de los productos obtenidos, así como la relación entre éstas y las condiciones de síntesis utilizadas.

#### III.2.2.1.- Difracción de Rayos X (DRX)

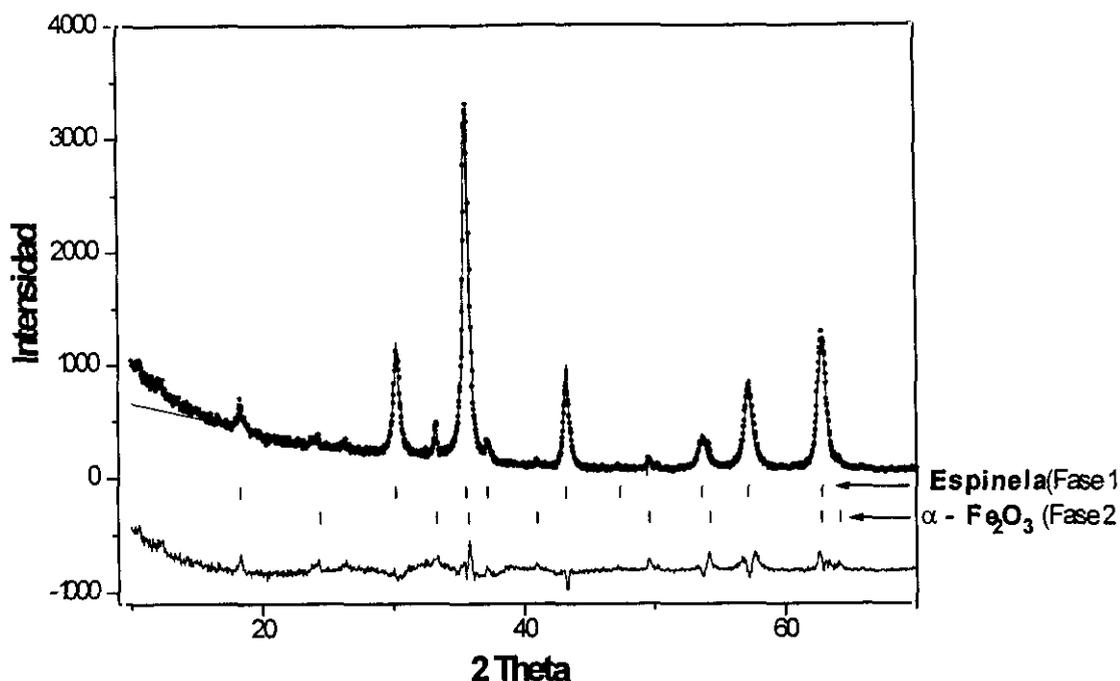
Los estudios realizados mediante difracción de rayos X, han permitido en primer lugar deducir, que tanto la muestra **BZA1** como la **BZA2**, presentan el perfil típico de difracción de la estructura *espinela*, junto con otras reflexiones claramente

identificables, que revelan la existencia de una segunda fase minoritaria, pero significativa, de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . La formación de esta segunda fase parece ser, inherente a la propia reacción de intercambio, ya que aparece tanto cuando el proceso se realiza al aire, como cuando tiene lugar en condiciones exentas de humedad, -en ampolla Pyrex y empleando una “caja seca” para la manipulación de los reactivos-, si bien, en este segundo caso la proporción de la citada fase es sensiblemente menor y se mejora asimismo la cristalinidad del producto final.

La figuras III.2.1 y III.2.2 presentan los difractogramas de estas dos muestras, junto con el ajuste del perfil de difracción que ha sido obtenido aplicando el método de *Rietveld*<sup>2</sup> y con la ayuda del programa *Fullprof*<sup>3</sup> (sección II.2). Puede observarse en la parte inferior de las mismas la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado, así como las líneas verticales que están indicando las reflexiones permitidas que se corresponden con las dos fases encontradas.



**Figura III.2.1: Diagrama de difracción de rayos X de la muestra BZA1**



*Figura III.2.2: Diagrama de difracción de rayos X de la muestra BZA2*

En el ajuste de los datos para la muestra **BZA1** se han incluido los parámetros que incluyen el error del cero del difractómetro, los de forma del perfil, los que definen tanto la anchura a media altura de los picos de difracción como los que definen al fondo, el factor de escala, los parámetros de celda, ...; sin embargo, no se han incluido en el mismo, las posiciones atómicas para la fase de estructura espinela, dadas las dificultades que se encuentran para llegar a buenos factores de acuerdo; las razones de esta dificultades habrán de ser achacadas a la baja calidad de los difractogramas que a su vez son una consecuencia del propio método de síntesis empleado. Sin embargo, si se excluyen del refinamiento dichas posiciones, puede llegarse a unos resultados con índices de acuerdo que caen dentro de los límites permitidos.

Por el contrario, cuando se trata de ajustar el perfil de difracción para la muestra **BZA2**, se pueden incluir en el ajuste, además de los parámetros apuntados antes, las posiciones atómicas para la fase con estructura espinela. El modelo que se ha seguido para el ajuste, está basado en la interpretación que los autores de la referencia 1, hacen

para el compuesto  $\text{AlO}(\text{OH})$ , de tal manera que el producto que en la reacción de síntesis de intercambio protónico se designó como “ $\text{HFeO}_2$ ”, es el que presenta la estructura *espinela*. El carácter de oxihidróxido que se supone a priori que presenta y que se utiliza como punto de partida para el ajuste de los datos de difracción, se verá posteriormente confirmado al interpretar los resultados que suministra la espectroscopía *Infrarroja*. El reparto de los iones Fe (III) en dos posiciones atómicas no equivalentes ( $8a$  y  $16d$ ), estará por su parte confirmado, por la interpretación que se extrae de los espectros *Mössbauer* y con el valor del momento magnético determinado mediante la medida de la *Magnetización a Saturación*. En el ajuste se ha mantenido fija la relación Fe/O en 1:2 y no se ha mostrado distinción entre los aniones  $\text{O}^{2-}$  y los OH. De este modo la composición que se calcula sería:  $\text{Fe}_{0.858}(\text{tet}) \text{Fe}_{1.142}(\text{oct}) \text{O}_2(\text{OH})_2$ , lo que equivale a  $\text{H}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ , o lo que es lo mismo  $2 \text{FeO}(\text{OH})$ . La tablas III.2.1 y III.2.2 resumen los resultados del ajuste de los datos de DRX de las muestras mencionadas.

**Tabla III.2.1: Resultados del ajuste de los datos de DRX (Muestra BZA1)**

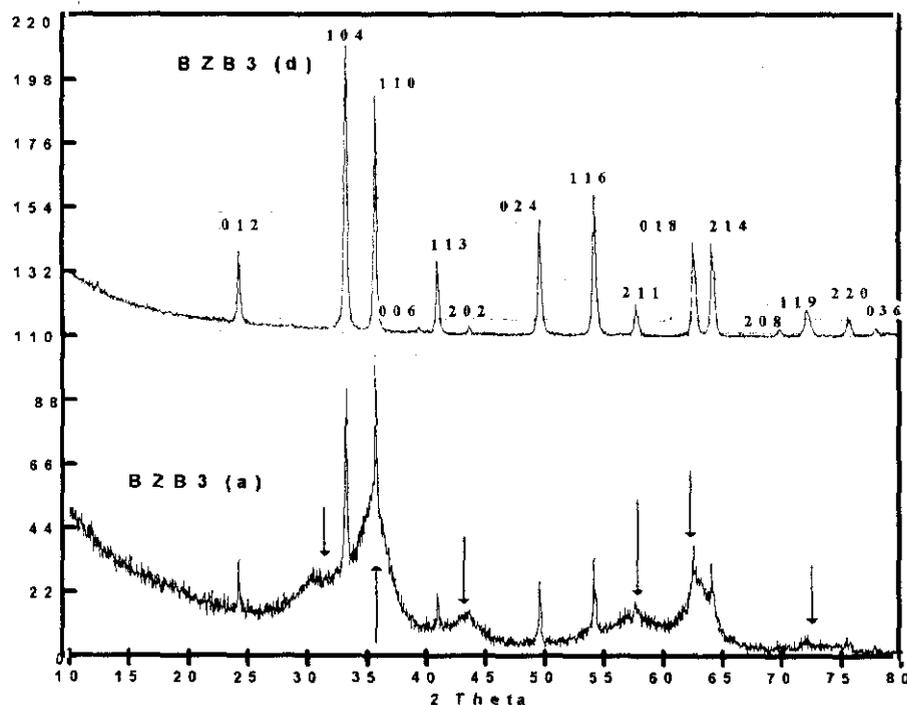
	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>
<b>Grupo Espacial</b>	<i>Fd3m</i>	<i>R3C</i>
<b>Estructura</b>	<i>Espinela</i>	<i>Corindón</i>
<b>Parámetros Cristalográficos</b>	$a = 8.352(2) \text{ \AA}$	$a = b = 5.068(5) \text{ \AA}$ $c = 13.875(4) \text{ \AA}$
<b>Índices de acuerdo</b>	$R_B(\text{fase 1}) = 9.81\%$ ; $R_B(\text{fase 2}) = 3.19\%$ ; $R_p = 12.91\%$ ; $R_{wp} = 17.9\%$ ; $R_{exp} = 7.95\%$ ; $\chi^2 = 5.05$	

**Tabla III.2.2: Resultados del ajuste de los datos de DRX (Muestra BZA2)**

	<i>Átomo</i>	<i>Posición</i>	$x/a$	$y/b$	$z/c$	<i>ocupación</i>
<b>Fase1:</b> (Estructura <i>Espinela</i> )	Fe	$8a$	0.0	0.0	0.0	0.86(1)
	Fe	$16d$	5/8	5/8	5/8	1.14(1)
	O	$32e$	$u$	$u$	$u$	4.00(1)
	<b>Parámetros Cristalográficos</b>	$u = 0.381(1)$ ; $a = 8.362(2) \text{ \AA}$				
<b>Fase2:</b> (Estructura <i>Corindón</i> )	<b>Parámetros Cristalográficos</b>	$a = b = 5.037(2) \text{ \AA}$ ; $c = 13.761(2) \text{ \AA}$				
<b>Índices de acuerdo</b>	$R_B(\text{fase 1}) = 9.13\%$ ; $R_B(\text{fase 2}) = 4.12\%$ ; $R_p = 9.05\%$ ; $R_{wp} = 12.4\%$ ; $R_{exp} = 6.16\%$ ; $\chi^2 = 4.05$					

Paralelamente, se ha obtenido el diagrama de difracción de rayos X correspondiente a la muestra **BZB3**, en cuya síntesis se empleó en lugar de  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , la fase  $\beta$  de este óxido, -según se dijo en el apartado III.2.1-.

En la figura III.2.3, puede verse el difractograma del producto resultante de la reacción -**BZB3 (a)**-, así como el del correspondiente a un tratamiento térmico posterior a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , que proviene del residuo que se obtuvo tras un análisis termogravimétrico de esta muestra, y que se ha designado como **BZB3 (d)**. Tanto en uno como en otro destacan las reflexiones características del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . En el denominado como **BZB3 (d)**, figuran los índices de Miller correspondientes a cada reflexión para la estructura de este compuesto, descartándose la existencia aquí de otra fase cristalina. Por su parte, en el diagrama **BZB3 (a)**, se pueden apreciar dos tipos de reflexiones: unas mejor definidas -picos de difracción más estrechos- y otras de peor definición, que por su anchura estarían indicando la baja cristalinidad de la fase a la que pertenecen. En la figura se señalan con una flecha de color azul.



**Figura III.2.3:** Diagrama de difracción de rayos X de la muestra **BZB3**; (a): antes del tratamiento térmico. (d): después de calentar a  $600\text{ }^\circ\text{C}$

Estas reflexiones son por su espaciado asignables, tanto a la estructura del  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como a la de la *espinela* -aunque con intensidades muy distintas-, salvo la que aparece a un ángulo próximo a  $30^\circ$  que es exclusiva de esta última. Por ello, se supone que hay indicios de formación de una fase con esta estructura, si bien su estabilidad y la proporción que de ella se consigue, es mucho menor que cuando se realiza la reacción a partir de  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ . El diagrama de difracción de rayos X de los residuos de las muestras **BZA1** y **BZA2** procedentes del análisis térmico, confirmará estos supuestos (sección III.2.2.2.2).

De todo lo expuesto puede deducirse, que es la fase  $\alpha$  del óxido mixto  $\text{NaFeO}_2$  la que, por su estructura, muestra una facilidad de intercambio protónico capaz de originar materiales con estructura *espinela*. El estudio por espectroscopía IR al que se sometieron todas las muestras preparadas, podrá confirmar este hecho, así como el carácter de oxihidróxido de dichos materiales.

### III.2.2.2.- Técnicas Analíticas

#### III.2.2.2.1.- Espectrometría de Emisión con fuente de Plasma (ICP)

Para conocer en qué medida sucede la reacción de intercambio entre los iones  $\text{H}^+$  del ácido benzoico y los iones sodio del  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ , la muestra **BZA2** fue analizada mediante *Espectrometría de Emisión Atómica con Fuente de Plasma (ICP)*, según se describe en la sección II.2.1; el análisis revela la ausencia prácticamente total de sodio en la misma, de modo que la composición de la muestra podría ser próxima a la ya prevista, " $\text{HFeO}_2$ "

#### III.2.2.2.2.- Análisis Térmico

Una forma sencilla de confirmar que el producto de la reacción de intercambio protónico -que viene siendo llamado " $\text{HFeO}_2$ "- es en efecto un oxihidróxido, puede

conseguirse mediante un análisis termogravimétrico (sección II.2.7), que reflejará en función de la temperatura, la pérdida de peso que sería esperable en este caso. Dicha pérdida provendría de la deshidroxilación del compuesto -pérdida de los OH estructurales- y su valor estaría en torno a un 10%. El proceso se puede esquematizar así:



De forma general, todos los oxihidróxidos de hierro de esa composición (*Goetita* -fase  $\alpha$ -, *Akaganeita* -fase  $\beta$ -, *Ferrixhita* -fase  $\delta$ '- y *Lepidocrocita* -fase  $\gamma$ -, sufren esta deshidroxilación <sup>4</sup>en el intervalo de temperatura entre 250 y 400 °C, originando el óxido de hierro más estable  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*hematita*), si bien en el caso de la fase  $\beta$  (a 350 °C) <sup>5</sup> y en el de la  $\gamma$ , previamente se forma la *maghemita* ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

El termograma de la muestra **BZA1**, registrado al aire, se presenta en la figura III.2.4; puede apreciarse en la misma, en efecto, una pérdida de peso aunque el valor que se estima no se corresponde con el teórico que cabría esperar según el proceso (2). Teniendo en cuenta que la citada muestra no es monofásica como ya se reflejó en los diagramas de DRX, puede explicarse la diferencia entre el valor encontrado aquí (estimado en un 3.8%) y el teórico 10%. En la misma figura se observa también la curva diferencial correspondiente, **ATD**; ésta indica un fuerte pico exotérmico asociado a la pérdida de peso anterior, en torno a los 320 °C. Sin embargo, no se puede asegurar que éste se corresponda con la formación del óxido de hierro  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El estudio por espectroscopía IR, de las diferentes muestras preparadas, revelará la existencia de materia orgánica residual, que a esa temperatura muy probablemente habría sufrido la combustión y sería la responsable de ese desprendimiento de energía. Para poder confirmar si el proceso exotérmico es o no consecuencia de la combustión de la materia orgánica presente en el producto de reacción, el termograma de la muestra **BZA2** se ha registrado además de al aire, en corriente de nitrógeno; ambos se representan en las figuras III.2.5 y III.2.6. Comparando éstas puede establecerse la desaparición del pico correspondiente al proceso exotérmico -figura III.2.6- que sin embargo sucede de forma

ostensible en el caso de registrar el termograma en corriente de aire - figura III.2.5-, tanto que su valor caería fuera de la escala a la que se recogen los datos de medida. De otra parte, también se puede observar en ambas figuras como la pérdida de peso que reflejan las curvas TG, es mucho mayor que en el caso de la muestra **BZA1** (~22%). Tanto en una como en otra, dicha pérdida de peso tiene lugar en dos etapas; la primera entre 150 y 200 °C, y la segunda alrededor de 350 °C.

Así pues, puede concluirse, en principio, que el fuerte desprendimiento de energía que se observa en torno a los 350 °C, en la muestra **BZA2**, es debido fundamentalmente a la combustión de la materia orgánica, de difícil eliminación a pesar de los lavados sucesivos a los que todos los productos de reacción se sometieron, y que la pérdida de peso observada se debería a varios procesos, uno de los cuales se correspondería con la deshidroxilación del producto que formalmente se ha representado como  $\text{FeO}(\text{OH})$ . La técnica de *Gram-Schmidt* empleada en el análisis de esta muestra, va a permitir vincular cada una de las etapas en las que tiene lugar la pérdida de peso, con la transformación asociada a la misma.

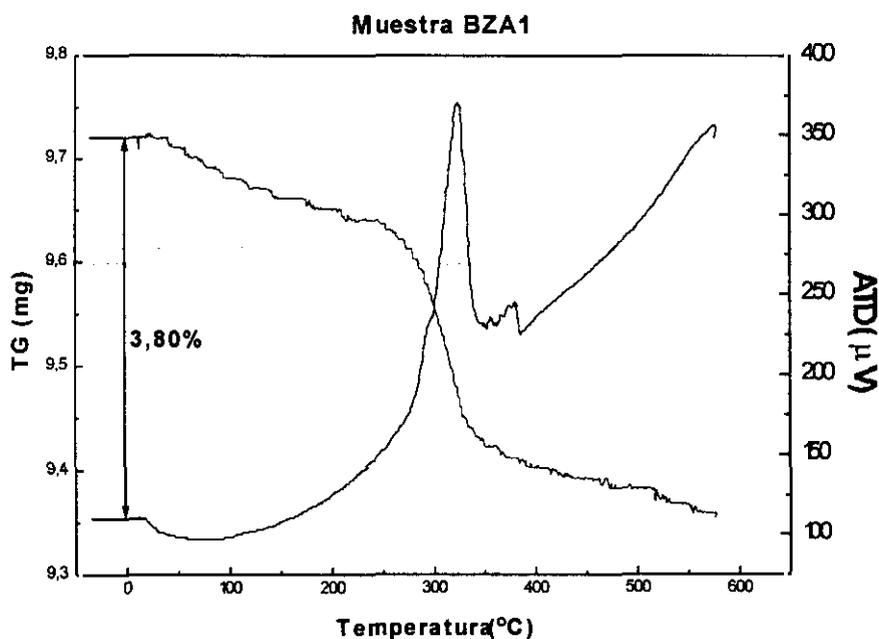
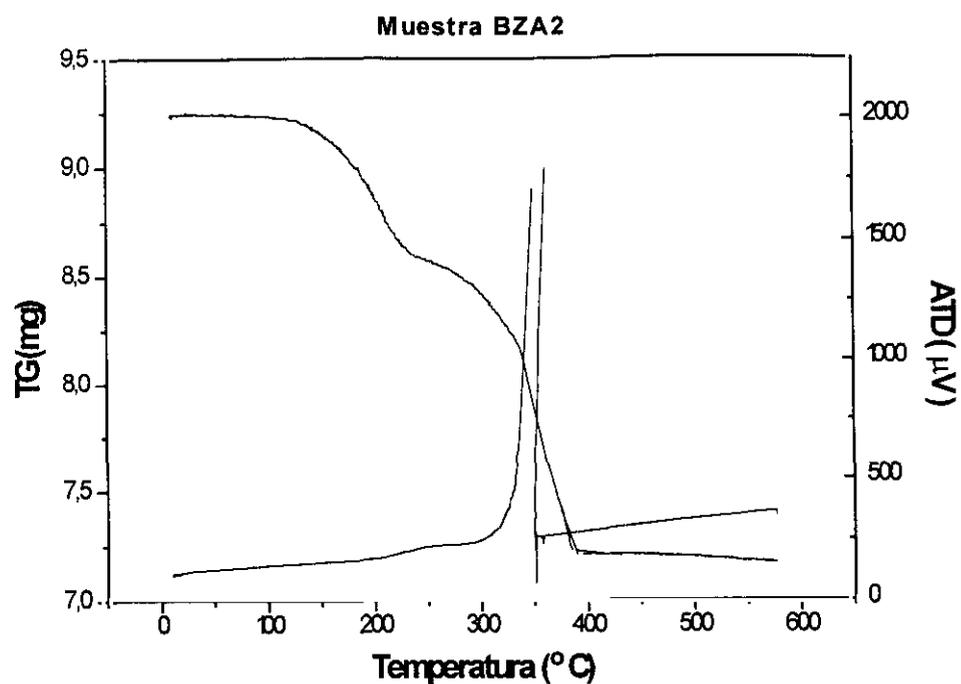
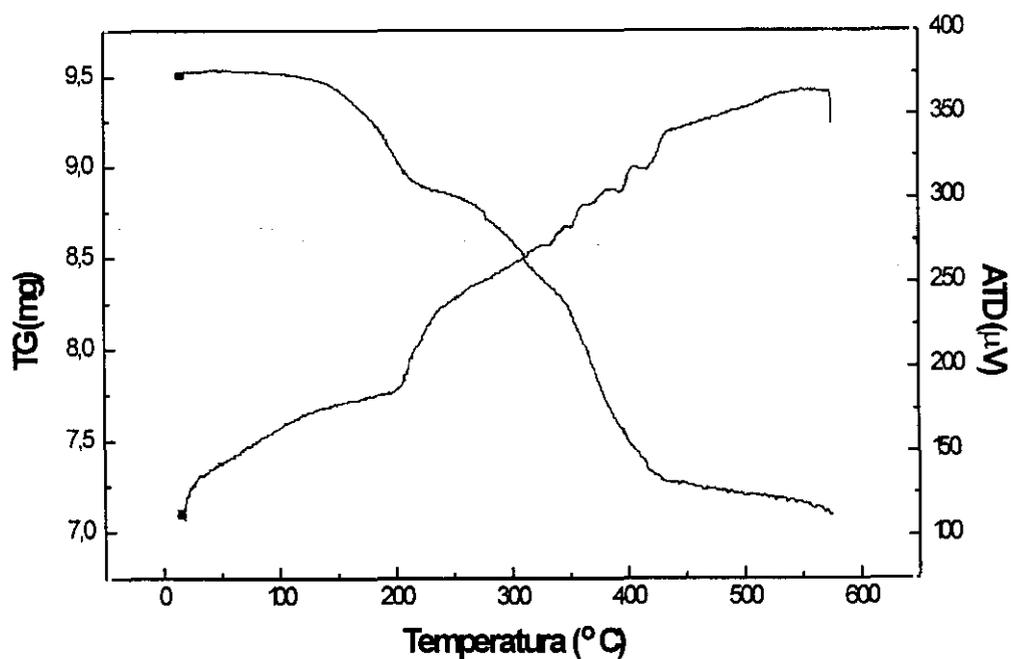


Figura III.2.4: Termograma de la muestra BZA1

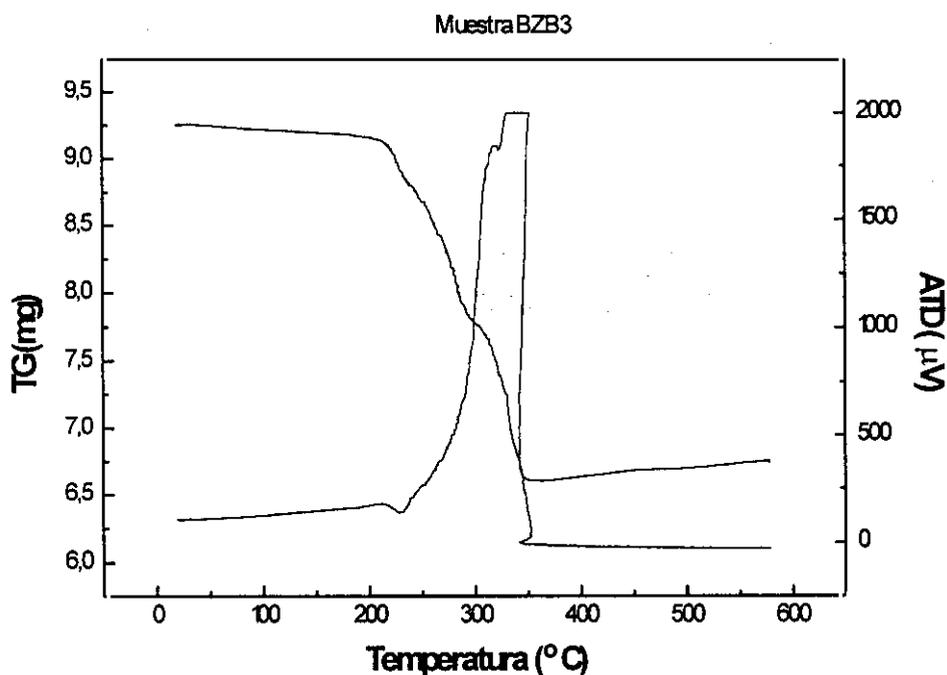


*Figura III.2.5: Termograma de la muestra BZA2 en aire*

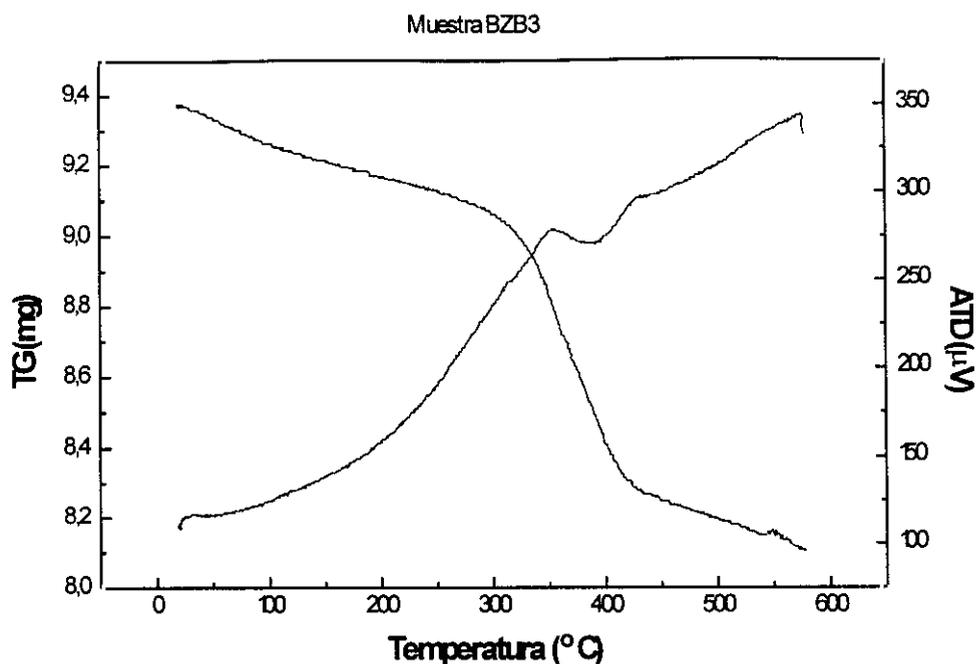


*Figura III.2.6: Termograma de la muestra BZA2 (en N<sub>2</sub>)*

Se completa este primer estudio termogravimétrico, con la obtención de los termogramas para la muestra **BZB3** al aire y a  $N_2$  (figs. III.2.7 y III.2.8 respectivamente). De nuevo en esta muestra puede apreciarse, cuando se realiza el análisis térmico al aire, la aparición de un proceso fuertemente exotérmico -curva ATD- cuyo límite estaría también fuera de la escala que refleja el diagrama, y una pérdida de peso en la curva TG (figura III.2.7). Sin embargo, cuando se registra a  $N_2$ , la pérdida de peso es sensiblemente menor y en la curva ATD no se aprecia la formación del pico exotérmico (figura III.2.8). Esto parece seguir confirmando la hipótesis anteriormente expuesta, de que el desprendimiento de energía que aparece en todos los casos cuando el calentamiento se realiza al aire, es debido a la combustión de la materia orgánica. Los espectros IR de esta muestra, van a revelar que en ella, la cantidad de ácido benzoico y/o benzoatos -probablemente enlazados en la estructura del producto final-, es incluso mayor que en el caso de las muestras **BZA1** y **BZA2**, algo que por otra parte, se habrá de relacionar con las diferencias estructurales entre los dos polimorfos  $\alpha$  y  $\beta$  del  $NaFeO_2$  que se han empleado como material de partida en las diferentes síntesis.



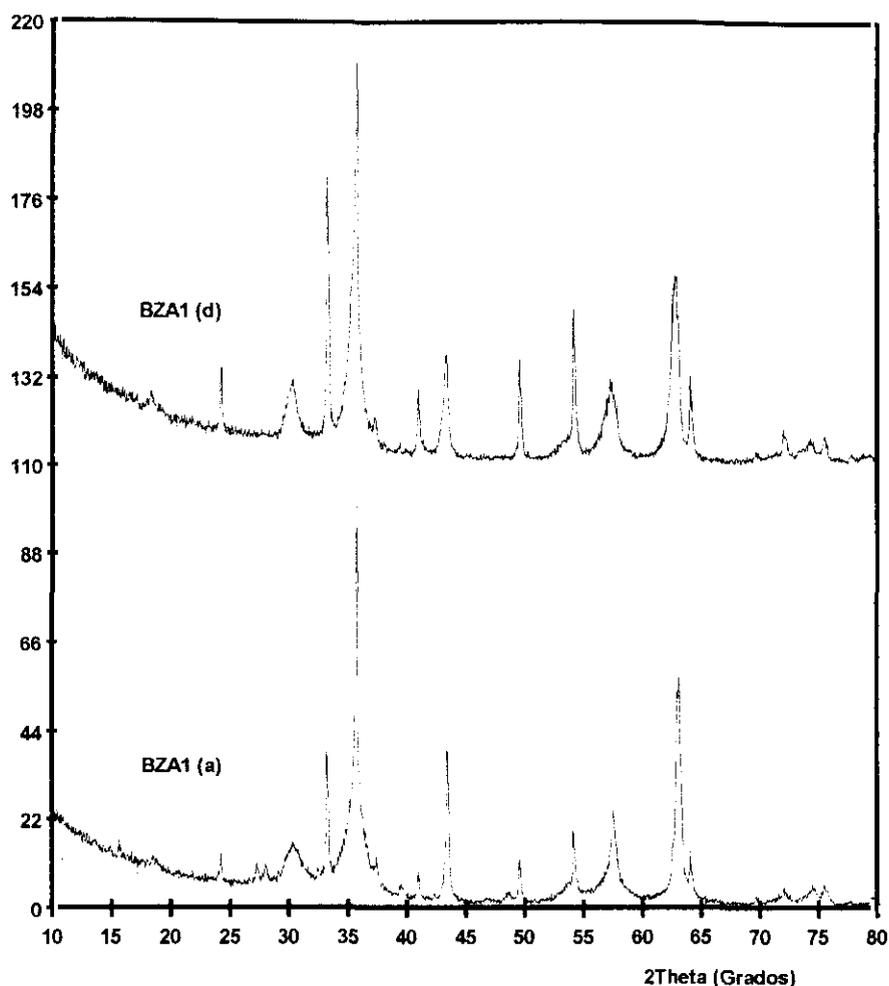
*Figura III.2.7: Termograma de la muestra BZB3 (al aire)*



**Figura III.2.8: Termograma de la muestra BZB3 (en N<sub>2</sub>)**

Finalmente, se muestran los diagramas de difracción de rayos X de las muestras **BZA1** (figura III.2.9) y **BZA2** (figura III.2.10) junto con los correspondientes a sus residuos procedentes del análisis térmico, a fin de poder evaluar si permanece o no en esa situación la fase con estructura *espinela* o si por el contrario y como ya sucedió en el caso de la muestra **BZB3**, ésta hubiese desaparecido tras el calentamiento.

Puede observarse la figura III.2.9, como en el difractograma correspondiente al residuo del TG -señalado como **BZA1 (d)**, las reflexiones correspondientes a la fase de estructura *espinela*, aún permanecen, y como las que pertenecen a la de estructura *corindón*, han aumentado su intensidad. Esto induce a pensar que en el transcurso del experimento la proporción de fase *espinela*, ha disminuido en pro del aumento de la segunda; si embargo, como la transformación no ha sido total, puede entenderse que la pérdida de peso que se observó en esta muestra -fig.III.2.4- fuese mucho menor que la que a priori se esperaba.



**Figura III.2.9:** DRX de la muestra BZA1. (Antes (a) y después (d) de la realización del TG)

Respecto a la evolución del residuo del TG en el caso de la muestra **BZA2**, puede deducirse -figura III.2.10-, como el aumento de intensidad de las reflexiones de la fase de estructura *corindón*, es mucho mayor que en el caso anterior, lo que indica que para esta muestra, el posible proceso de deshidroxilación -causante entre otros de la pérdida de peso-, habría tenido lugar de forma más amplia. El valor de esta pérdida reflejado en la figuras III.2.5 y III.2.6, estaría confirmando este supuesto.

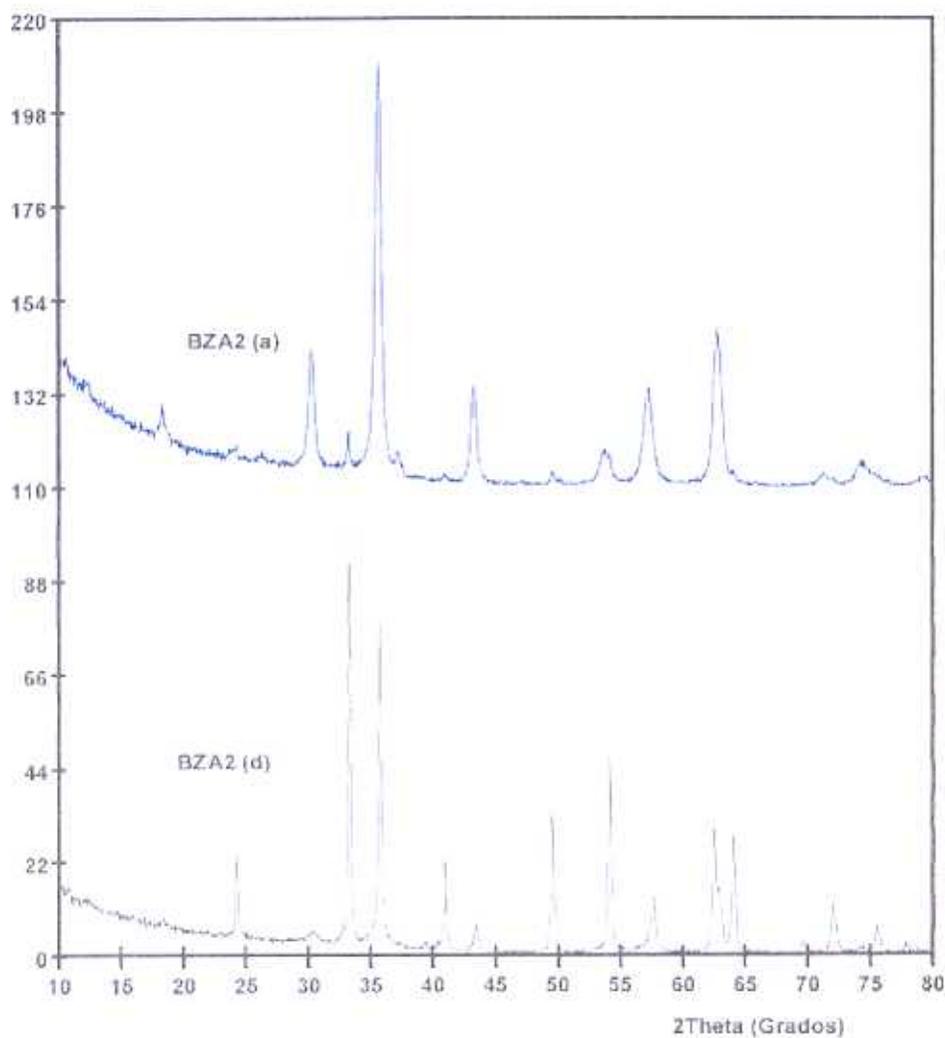


Figura III.2.10: DRX de la muestra BZA2. (Antes (a) y después (d) de la realización del TG)

Puede por tanto, extraerse de este análisis que en todos los casos hay una significativa pérdida de peso, si bien de los valores numéricos obtenidos no se puede deducir su origen, dado el carácter bifásico de las muestras, aunque se estima estaría asociada -entre otros- a un proceso de deshidroxilación.

El tratamiento térmico posterior durante 24 horas a 600 °C en horno convencional y al aire de la muestra **BZA2**, indicó que tras el mismo, la transformación hacia la fase de estructura *corindón* es total, habiendo desaparecido completamente el compuesto de estructura *espinela*. El estudio que se hace por espectroscopia IR de todas

estas muestras permitirá profundizar más en esta hipótesis.

De una forma concluyente no se ha podido deducir, la forma en la que la materia orgánica presente en las muestras, está enlazada al material sólido. No obstante, se pueden establecer algunas hipótesis: si el ácido benzoico estuviese enlazado al compuesto "FeOOH" de forma superficial, se podría pensar en la existencia de enlaces establecidos por eliminación de agua entre éste y los grupos OH situados en la superficie del sólido, dando lugar a la formación de grupos benzoato; sin embargo, aún existiendo éstos -supuesto que la espectroscopía IR parece indicar-, debe existir otra fracción de materia orgánica -dada su difícil eliminación-, que pudiese estar de algún modo ligada interiormente con la fase de estructura espinela. Sin embargo, no resulta fácilmente explicable que el anillo benzenico pudiese estar ocluido en los huecos tetraédricos u octaédricos de la estructura espinela formada, ya que por razones de tamaño esto no sería posible. De modo que lo más probable, a nuestro entender, es que una fracción importante de ácido benzoico hubiese quedado atrapado en una etapa inicial de la reacción, dada la rapidez con la que sucede la misma y el exceso de este reactivo que se ha empleado, formándose la fase de estructura espinela adherida a esta materia orgánica.

El análisis térmico realizado mediante la técnica de *Gram-Schmidt* a la muestra **BZA2**, va a revelar además, la existencia de restos de metanol en la misma. La presencia de este último compuesto es explicable, dado que fue el agente utilizado para efectuar los lavados sucesivos a los que la muestra fue sometida, con la finalidad de eliminar en lo posible el ácido benzoico residual. Aunque la solubilidad del ácido benzoico en metanol es elevada, se entiende que no se consiga la eliminación completa -aún realizando el lavado a reflujo-, dado que existen en la muestra, según el estudio de IR realizado (III.2.2.5), grupos benzoato que se corresponderían con la formación de benzoato de hierro, algo que ya se ha mencionado anteriormente como una de las posibles formas en las que la materia orgánica estaría presente en el producto de reacción.

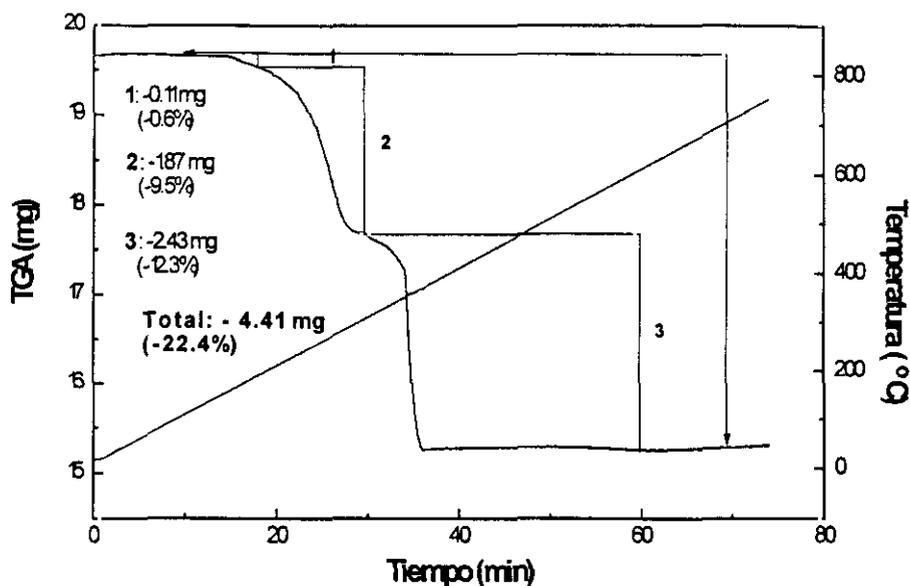
Por otro lado, es muy probable que parte del metanol se encuentre ligado

igualmente a la estructura; la eliminación del mismo a una temperatura muy por encima de su punto de ebullición deducida del estudio de *Gram-Schmidt*, confirmará este supuesto.

A la vista de la complejidad de las muestras, se procedió a realizar un lavado a reflujo (120 °C) empleando una disolución de NaOH (0.2 N), durante 24 h.; el estudio termogravimétrico del producto resultante, correspondiente a la muestra **BZA2** tratada de este modo, mostró una pérdida de peso muy pequeña (~1.5%); su análisis mediante espectroscopía IR reveló por su parte, la eliminación total de la materia orgánica y además la pérdida de la mayor parte de los grupos OH estructurales, con lo que el producto lavado así, tendría ya más carácter de óxido que de oxihidróxido. El estudio de su diagrama de DRX, indica asimismo, que el material conserva la estructura *espinela*.

Como ya se ha comentado, en el estudio de la muestra **BZA2** se ha empleado también la técnica de *Gram-Schmidt*, con la que va se va a poder asociar cada una de las etapas en las que tiene lugar la pérdida de peso, con una transformación determinada. Esta asociación se deduce, al analizar los espectros IR de los productos gaseosos, resultantes de la descomposición térmica, los cuales son detectados mediante una celda FTIR (sección II.2.7). Dichos espectros son obtenidos en función del tiempo, y dado que no existe retardo alguno entre los análisis de FTIR y de TG, la escala de tiempo es comparable a la de los termogramas.

La figura III.2.11, representa el termograma de la muestra **BZA2**, obtenido con esta técnica, en función del tiempo y de la temperatura; la línea recta obtenida para la representación de esta última variable, es indicativa de la fiabilidad de la rampa empleada. En la figura se han anotado los escalones más representativos del proceso de descomposición de la citada muestra. La pérdida total de peso fue de 22.4%. Este valor coincide con el obtenido anteriormente en los otros experimentos realizados de forma independiente, y que se reflejaron en las figuras III.2.5 y III.2.6.



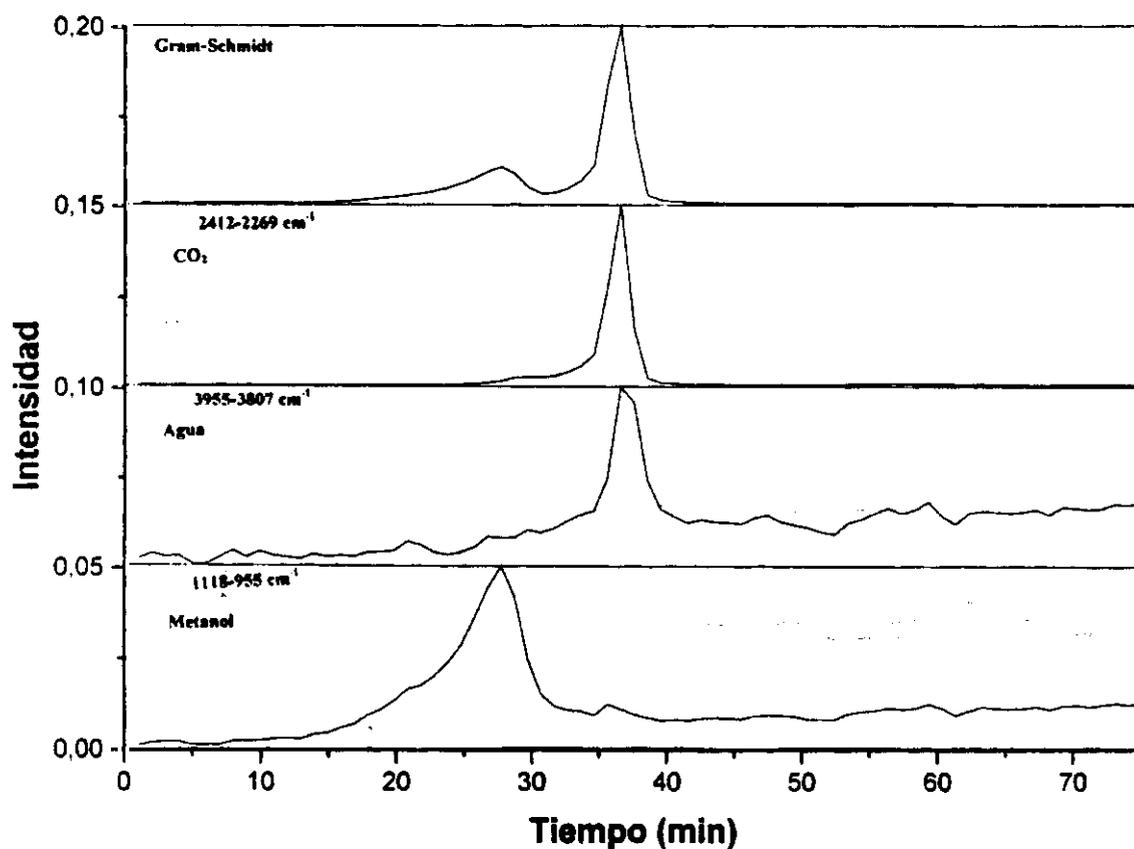
**Figura III.2.11: Termograma de la muestra BZA2 obtenido mediante la técnica de Gram-Schmidt**

En la figura III.2.12, se está representando la gráfica *Gram-Schmidt* para la muestra ya mencionada (espectro superior), que indica la evolución de los productos gaseosos de descomposición de la misma detectados por el FTIR en función del tiempo. Junto a dicho espectro, aparecen las integraciones de las bandas más características para los citados productos de descomposición, que en este caso se asocian a  $\text{CO}_2$ , agua y metanol. Se ha integrado la banda de  $\text{CO}_2$  a  $2367\text{ cm}^{-1}$  (región entre  $2412$  y  $2269\text{ cm}^{-1}$ ); la banda del agua por su parte, se integra a  $3843\text{ cm}^{-1}$  (región entre  $3955$  y  $3807\text{ cm}^{-1}$ ) y la integración correspondiente al metanol se realiza a  $1070\text{ cm}^{-1}$  (región entre  $1118$  y  $955\text{ cm}^{-1}$ ).

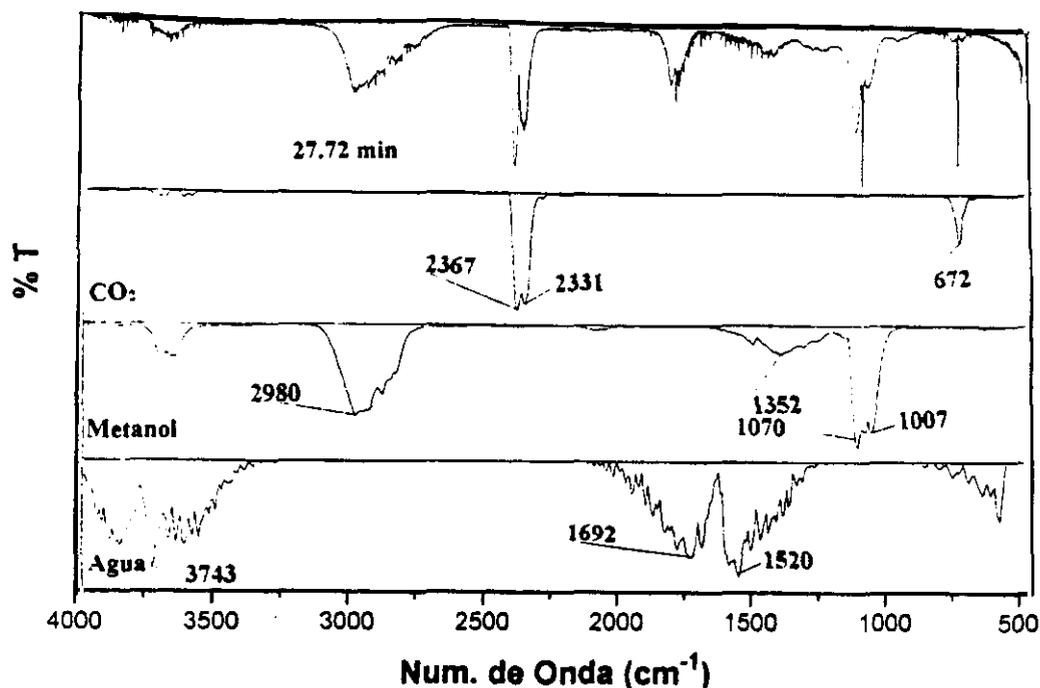
En dicha figura, se observa que la producción de  $\text{CO}_2$  es prácticamente coincidente con el *Gram-Schmidt*, de lo que se deduce que es este gas, el producto mayoritario, algo que también concuerda con las gráficas que muestran los espectros IR surgidos durante todo el tiempo de análisis. De entre todos ellos, se ha escogido uno que pudiera ser el más representativo de lo que acontece a la muestra estudiada, y para este

fin se ha tomado el obtenido a los 27.72 min. Dicho espectro aparece en la figura III.2.13; en el mismo se han asignado los números de onda a las bandas características,  $\text{CO}_2$ , agua y metanol. Las ordenadas vienen dadas en porcentaje de transmitancia (% T).

En la figura III.2.14, por otra parte, se presenta un resumen de algunos de los diferentes espectros IR obtenidos durante el período de descomposición térmica, lo que es indicativo de la evolución de la muestra en el transcurso de calentamiento.



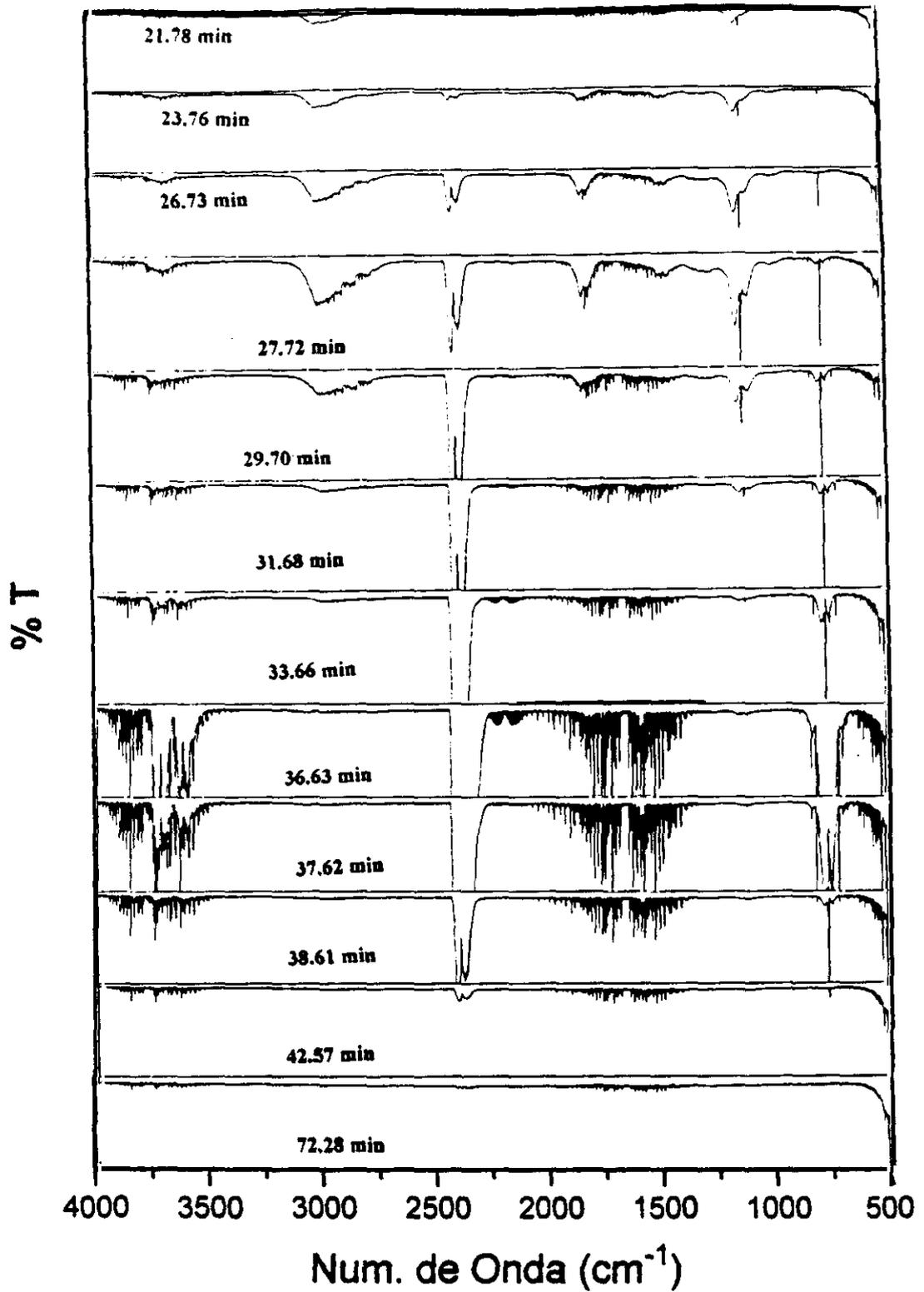
*Figura III.2.12: Gráfica Gram-Schmidt de la muestra BZA2*



**Figura III.2.13: Espectro IR obtenido a los 27.72 min (muestra BZA2)**

Comparando la gráfica III.2.14 con la III.2.11, puede asociarse la formación de los productos gaseosos detectados por la celda FTIR, con la pérdida de peso observada en el termograma, pues como ya se ha indicado no existe prácticamente retardo entre los análisis de una y otra técnica y por tanto son comparables las escalas de tiempo.

De acuerdo con esto, se deduce que la etapa 2 -señalada en la figura III.2.11 que sucede aproximadamente entre los 18 y 30 minutos y que tiene lugar entre 200 y 300°C-, se debería a la eliminación del metanol. La razón por la que se elimina a esta temperatura tan por encima de su punto de ebullición (64.6 °C), induce a pensar que estaría ligado al hierro formando parte de la estructura y que por tanto hay que elevar más la temperatura para extraerlo. La razón por la que el metanol desprendido a esta temperatura no entra en combustión, puede entenderse si se piensa que estaría el mismo por debajo de su correspondiente temperatura de ignición, que para la mayor parte de los compuestos orgánicos está en torno a los 300 °C.



*Figura III.2.14: Espectros IR representativos de la muestra BZA2 obtenidos durante el periodo de descomposición térmica*

En relación a la etapa 3, que acontece entre los 30 y 38 minutos, podría asociarse a la eliminación de agua y de dióxido de carbono, ya que a esta temperatura ( $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), se estaría produciendo la combustión de la restante materia orgánica y también la deshidroxilación de la fase con estructura espinela ("FeOOH"). Prácticamente a partir de los 40 minutos y hasta el final del proceso ( $\sim 72$  minutos) ya no es apreciable ningún cambio.

Con respecto a la etapa 1, que tiene lugar aproximadamente entre los 10 y 18 primeros minutos del análisis, se puede asignar a la pérdida de agua superficial (humedad de la muestra  $\sim 0.6\%$ ); el espectro IR en este período -que no aparece en la figura III.2.14 por ser poco relevante-, muestra de forma poco intensa pero clara, las vibraciones características del agua.

### III.2.2.3.- Medidas Magnéticas

Al tratarse de muestras fácilmente magnetizables, la evaluación de su *Momento Magnético Efectivo* ( $\mu_{ef}$ ), se ha realizado mediante la determinación de la *Magnetización a Saturación*, según se describe en el apartado II.2.4. Puede observarse en las figuras III.2.15 y III.2.16, que tanto la muestra **BZA1** como la **BZA2**, alcanzan la saturación con la aplicación del campo magnético que suministra la técnica empleada, antes de llegar a su valor máximo (1.2 T), lo que prueba su carácter ferrimagnético.

De los valores obtenidos para la *Magnetización a Saturación* -en ( $emu/g$ )-, puede extraerse el correspondiente del *Momento Magnético efectivo* ( $\mu_{ef}$ ) -en  $\mu_B$  (magnetones de Bohr)-, por la aplicación de la ecuación (12), sección I.3.4. De acuerdo con aquella ecuación, este valor es de  $0.74\ \mu_B$  para la muestra **BZA1** y para la muestra **BZA2** de  $0.67\ \mu_B$ .

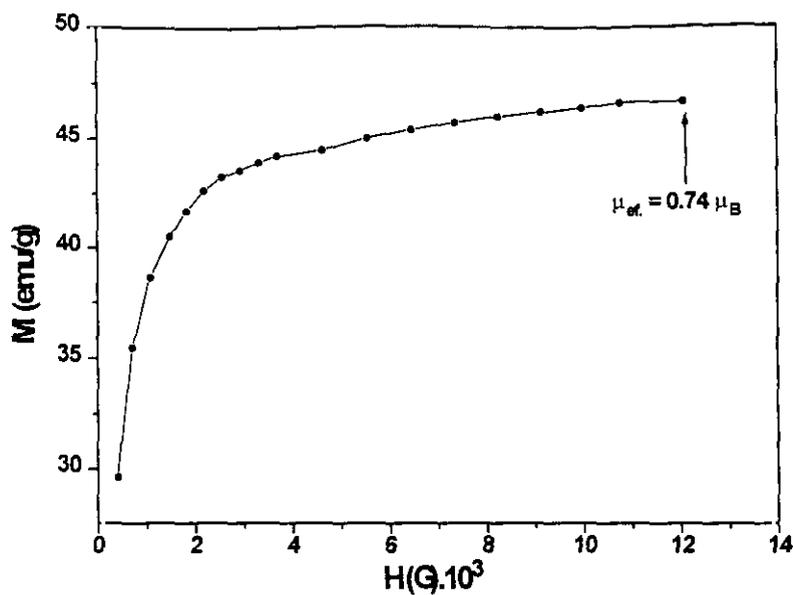


Figura III.2.15: Variación de la Magnetización ( $M$ ) frente al Campo Magnético aplicado ( $H$ ), para la muestra BZA1.

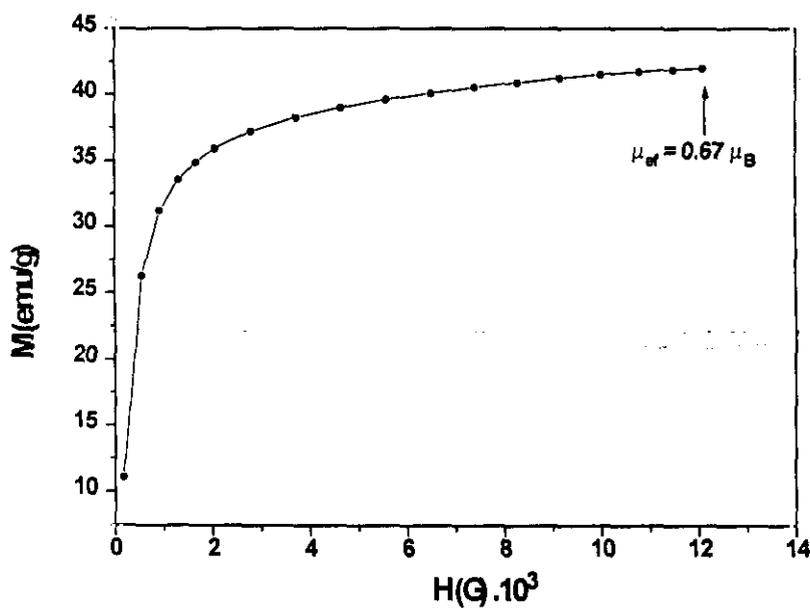


Figura III.2.16: Variación de la Magnetización ( $M$ ) frente al Campo Magnético aplicado ( $H$ ), para la muestra BZA2

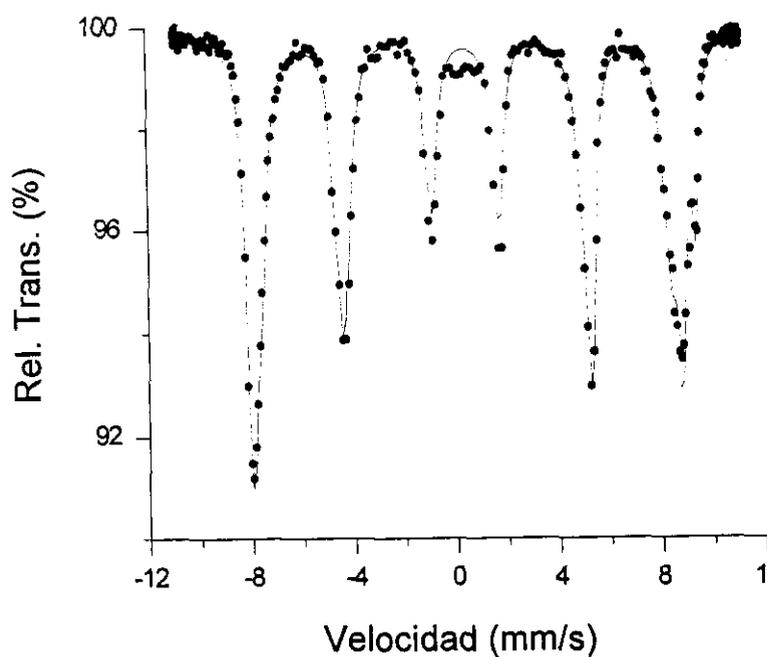
Si se calcula el valor del *Momento Magnético* según el reparto de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\mu_{\text{ef}} = 5 \mu_{\text{B}}$ ) que suministró el ajuste de los datos de DRX para la muestra **BZA2**, el valor que se obtiene es de **0.70**  $\mu_{\text{B}}$ . En este cálculo se está asumiendo el modelo colineal de Néel para las espinelas ferrimagnéticas -sección I.3.4, ecuación (9)-, que establece que los iones en la posición *8a* se acoplan antiparalelamente con los iones situados en la posición *16d*. Este resultado refleja el buen acuerdo existente entre ambas técnicas y al mismo tiempo confirma la validez del modelo que se ha aplicado, tanto para el ajuste de los datos de difracción como para el cálculo del *Momento Magnético*.

#### III.2.2.4.- Espectroscopía Mössbauer

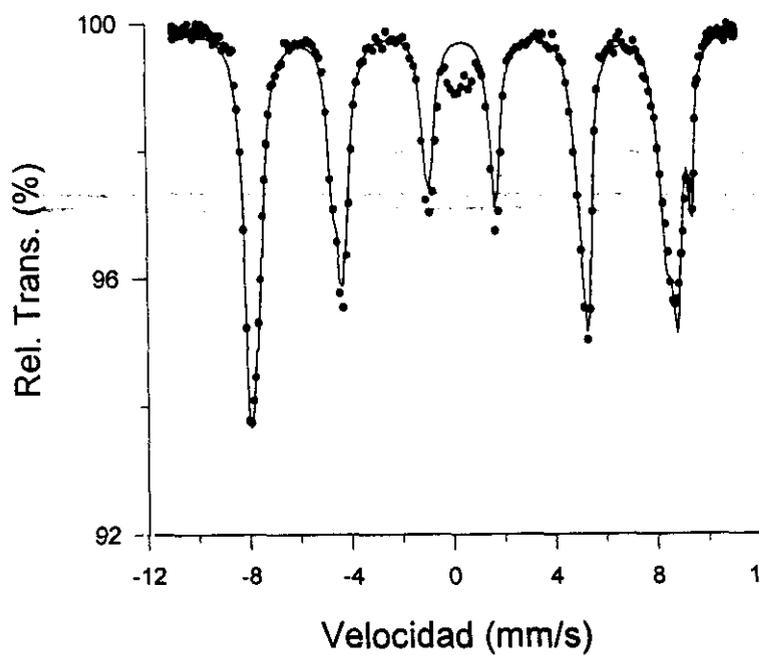
Para poder confirmar la distribución catiónica que se ha extraído del ajuste de los datos de difracción de rayos X, se han obtenido los espectros Mössbauer de las muestras **BZA1** y **BZA2**.

Los citados espectros se han recogido a temperatura ambiente -RT- y a temperatura de nitrógeno líquido,  $-\text{N}_2(\text{l})$  (77 K)-; sin embargo, el ajuste de los datos sólo ha sido posible en el caso de los espectros a baja temperatura, debido a la escasa cristalinidad de las muestras. Incluso a esta temperatura puede observarse en las figuras III.2.17 y III.2.18, como queda remanente una pequeña fracción de fase paramagnética en el centro del espectro.

Este hecho, induce a pensar que el orden magnético completo de las muestras sucedería por debajo de la temperatura del nitrógeno líquido. En cualquier caso el valor de los índices de acuerdo está dentro de lo permitido, por lo que el resultado del ajuste se asume como válido y permite llegar a buen consenso con las técnicas de caracterización ya descritas.



*Figura III.2.17: Espectro Mössbauer a  $N_2(l)$  de la muestra BZA1*



*Figura III.2.18: Espectro Mössbauer a  $N_2(l)$  de la muestra BZA2*

Igualmente, esta técnica está confirmando la presencia de una segunda fase minoritaria, que se identifica como  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (*Fase 2*), por los valores característicos de sus parámetros Mössbauer, mientras que la mayoritaria es la que denominamos *Espinela*.

Las tablas III.2.3 y III.2.4 recogen los valores de los parámetros hiperfinos resultado del ajuste para las muestras **BZA1** y **BZA2** respectivamente.

**Tabla III.2.3: Parámetros hiperfinos (muestra BZA1)**

<i>Posición</i>	<i>IS (<math>\delta</math>)</i> (mm/s)	<i><math>\Delta Q</math></i> (mm/s)	<i>H</i> (T)	<i>Población de Fe (III)</i>
<i>Fase Espinela</i>				
<i>Octaédrica</i>	0.45	0.02	51.8	43%
<i>Tetraédrica</i>	0.40	-0.03	49.6	42%
<i>Fase 2</i>				
<i>Octaédrica</i>	0.49	0.35	54.1	15%

**Tabla III.2.4: Parámetros hiperfinos (muestra BZA2)**

<i>Posición</i>	<i>IS (<math>\delta</math>)</i> (mm/s)	<i><math>\Delta Q</math></i> (mm/s)	<i>H</i> (T)	<i>Población de Fe (III)</i>
<i>Fase Espinela</i>				
<i>Octaédrica</i>	0.43	-0.07	52.3	45%
<i>Tetraédrica</i>	0.41	0.00	49.6	41%
<i>Fase 2</i>				
<i>Octaédrica</i>	0.52	0.46	53.4	14%

De los datos del ajuste, se desprende que el hierro en la fase que se ha llamado *Espinela*, se encuentra repartido en dos subredes distintas (octaédrica) y (tetraédrica). Estudios sistemáticos llevados a cabo en diferentes ferritas de estructura *espinela*<sup>7</sup>, han permitido establecer que:

\* El valor del *Desplazamiento Isomérico -IS-* ( $\delta$ ), aumenta en la secuencia:  
 $\delta(\text{tetraédrico Fe}^{3+}) < \delta(\text{octaédrico Fe}^{3+}) < \delta(\text{tetraédrico Fe}^{2+}) < \delta(\text{octaédrico Fe}^{2+})$ .

\* El *Doblete Cuadrupolar* ( $\Delta Q$ ) tanto para  $\text{Fe}^{2+}$  como para  $\text{Fe}^{3+}$ , cuando están en entornos de simetría cúbica es cero, en caso contrario se cumple siempre que :

$$\Delta Q(\text{Fe}^{3+}) < \Delta Q(\text{Fe}^{2+}).$$

\* El valor del campo magnético Hiperfino ( $H$ ) para el  $\text{Fe}^{2+}$  es menor que el correspondiente al  $\text{Fe}^{3+}$ .

Teniendo en cuenta lo anterior se han hecho las correspondientes asignaciones, pudiendo constatar el acuerdo que existe entre nuestros datos y la bibliografía.

Por otro lado, se han comparado los valores de los parámetros que figuran en las tablas III.2.3 y III.2.4 con los correspondientes a los diferentes oxihidróxidos de hierro ya conocidos<sup>7</sup>, -fases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  y  $\gamma$   $\text{FeO}(\text{OH})$ , no pudiendo deducir de una forma concluyente que el compuesto, que a nuestro entender se ha obtenido con esa misma composición, se trate de alguna de esas fases, algo que por otro lado se ve reforzado cuando se analizan los diagramas de difracción de rayos X que indicaban la formación de una fase de estructura *espinela*.

### III.2.2.5.-Estudio por FT-IR de los productos de intercambio protónico con ácido Benzoico en $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>

#### III.2.2.5.1.- Estudio de la muestra original $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>.

El espectro de absorción del compuesto  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> se presenta en la figura III.2.19. En el mismo se observan algunas bandas a números de onda superiores a los esperados para las vibraciones Fe-O lo que indica la presencia de especies adicionales e impurezas en la muestra. La banda ancha y relativamente débil centrada a 3402 cm<sup>-1</sup> se asigna a los modos de tensión de grupos OH del agua de hidratación que pudiera estar asociada a la muestra o más probablemente a KBr, de naturaleza fuertemente higroscópica, y que es el constituyente principal de la pastilla utilizada para el análisis.

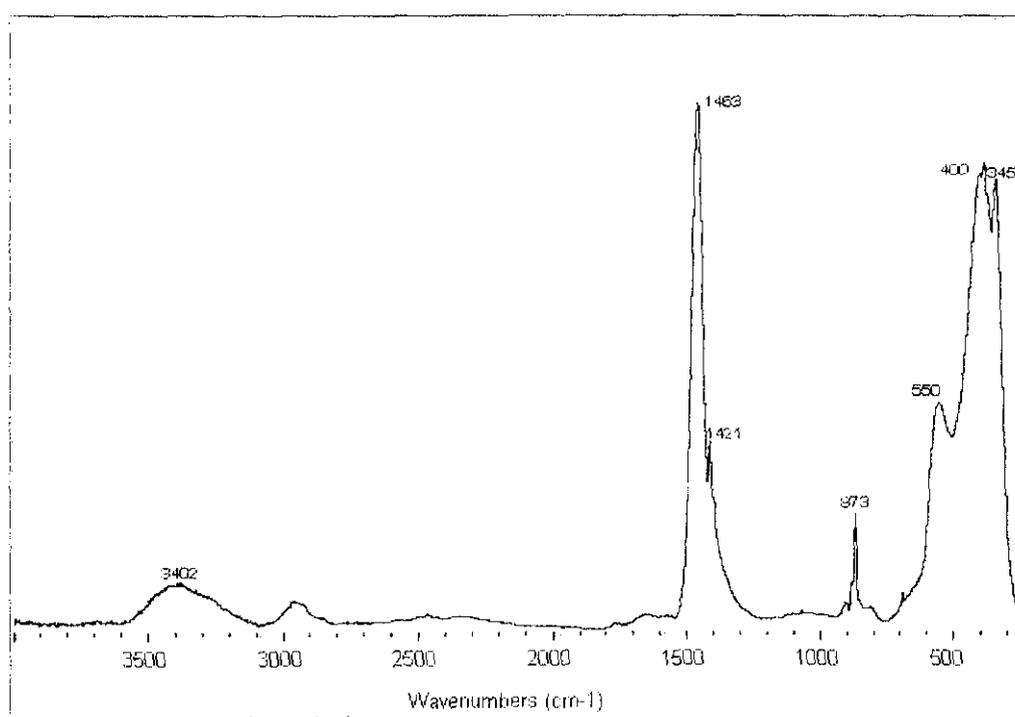


Figura III.2.19: Espectro de absorción del  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>

Por otro lado, las bandas intensas y sin resolver a  $1463$  y  $1421\text{ cm}^{-1}$  parecen ser indicativas de la presencia de carbonatos en la muestra, dada su estructura multicomponente y la frecuencia a la que aparecen. Asociadas con ellas, se encuentran la banda estrecha a  $873\text{ cm}^{-1}$  y la banda ancha entre  $3000$  y  $2900\text{ cm}^{-1}$  ambas características de los bicarbonatos<sup>8</sup>. Se concluye por tanto que la muestra de  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  tiene un ligero contenido de agua y que dadas las condiciones de síntesis, debió sufrir un proceso de carbonatación.

Es de resaltar en este momento, que ambas afirmaciones son de índole cualitativa sin que del espectro pueda inferirse un valor aproximado del contenido de agua o carbonatos en la muestra, dado que las intensidades de las bandas en espectroscopía infrarroja están fuertemente influidas por la variación del momento dipolar asociado a la vibración específica de cada especie, resultando más sensible al IR los carbonatos que los óxidos, ya que en los primeros es más fácil inducir dipolos que en los segundos.

Sin embargo, las bandas de mayor interés para este estudio son las correspondientes a las vibraciones metal-oxígeno que se localizan por debajo de los  $800\text{ cm}^{-1}$ , es decir las centradas a  $560$ ,  $400$  y  $345\text{ cm}^{-1}$ . Por analogía con las asignaciones de otros óxidos de hierro<sup>9</sup> y los modos normales de vibración activos en el infrarrojo de los grupos de coordinación octaédrica,<sup>10</sup> la banda a  $560\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de estiramiento ( $\nu_3$ ) Fe-O de los correspondientes grupos octaédricos, mientras que la banda a  $400\text{ cm}^{-1}$  representaría la vibración de deformación ( $\nu_4$ ) de los mismos grupos y la de  $345\text{ cm}^{-1}$  se asocia con un modo específico de vibración de la red.

Debido al carácter iónico de su enlace y a la monovalencia del ion  $\text{Na}^+$ , sus vibraciones ocurren a números de onda por debajo del límite de detección del equipo, por lo que no se consideran en esta discusión.

III.2.2.5.2.- *Estudio de los espectros de absorción IR de las muestras obtenidas por tratamiento de  $\text{NaFeO}_2$  (fases  $\alpha$  y  $\beta$ ) con ácido benzoico.*

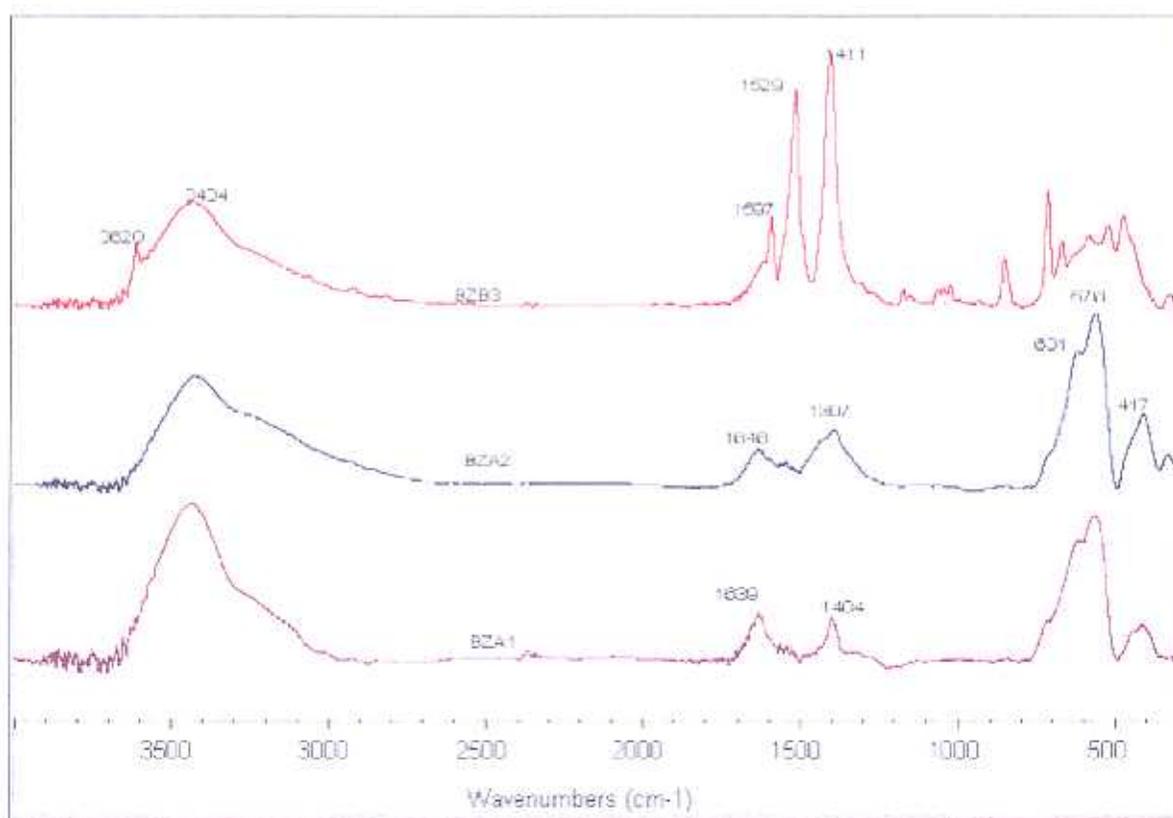
En la figura III.2.20 se presentan los espectros de absorción de las muestras **BZA1** y **BZA2** obtenidas, como ya se ha descrito, por reacción de intercambio protónico entre ácido benzoico y  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . Asimismo, se presenta también el espectro de la muestra **BZB3** obtenida por el mismo procedimiento, con la fase  $\beta\text{-NaFeO}_2$ .

En todos los casos se observan bandas intensas centradas alrededor de  $3430\text{cm}^{-1}$  que se asignan genéricamente a las vibraciones de tensión de los grupos OH, tanto de los distintos tipos de agua contenida en las muestras como de los posibles grupos hidroxilos estructurales y superficiales. Sin embargo, dado que estos espectros se obtuvieron a partir de pastillas con un alto porcentaje de KBr (1 parte en 150), fuertemente higroscópico, no se puede concluir nada sobre el origen de estas bandas. En asociación con ellas se encuentra la banda próxima a  $1640\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a los modos de deformación de los OH de las moléculas de agua.

Entre los  $1500$  y  $800\text{ cm}^{-1}$  se observan en los espectros de la figura III.2.20 una serie de bandas no asignables a vibraciones Fe-O y cuyo origen se discute a continuación. En las muestras **BZA1** y **BZA2** aparece una banda ancha multicomponente de baja intensidad que por su localización cercana a  $1400\text{ cm}^{-1}$  podría atribuirse a la presencia de carbonatos, de manera similar a como se hizo en el caso de la fase  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . Sin embargo, el espectro de la muestra **BZB3** presenta en esta misma zona tres bandas estrechas e intensas, aproximadamente a  $1600$ ,  $1530$  y  $1410\text{ cm}^{-1}$ , cuyas diferencias en forma y disposición indican un origen distinto al de la banda de carbonatos.

Su aspecto general se asemeja al de las bandas de compuestos orgánicos moleculares y sus frecuencias, junto con las de las bandas localizadas alrededor de  $850$  y  $710\text{ cm}^{-1}$ , coinciden notablemente con las frecuencias de las bandas del benzoato de sodio<sup>11</sup>, por lo que este conjunto de bandas indica la incorporación del ácido benzoico a la estructura de la fase obtenida, probablemente formando benzoato de hierro. La

interpretación de estas bandas como benzoato de hierro queda suficientemente soportada por la coincidencia tanto en frecuencias como en intensidades relativas con las bandas del benzoato de sodio de la referencia 11, las cuales se dan a continuación: a) trío de bandas a 1575, 1550 y 1408  $\text{cm}^{-1}$  que se corresponden con las comentadas en el texto; b) banda débil a 1069  $\text{cm}^{-1}$  que pudiera estar contenida en la banda débil y ancha de la figura III.2.20 entre 1000 y 1100  $\text{cm}^{-1}$ ; c) banda de intensidad media a 847  $\text{cm}^{-1}$  que se correspondería con la de 850  $\text{cm}^{-1}$  de la misma figura y d) banda a 709  $\text{cm}^{-1}$  que correspondería con la de 710  $\text{cm}^{-1}$ .



*Fig.III.2.20: Espectros de absorción de las muestras BZA1, BZA2 y BZB3.*

Adicionalmente, debe hacerse notar la presencia en esta misma muestra de una banda estrecha por encima de los  $3600\text{ cm}^{-1}$ , sobrepuesta a la banda ancha de  $3430\text{ cm}^{-1}$ , indicando la presencia de grupos OH que, por su alta frecuencia, deben corresponder a especies superficiales ligadas al hierro.

El arreglo de bandas por debajo de los  $800\text{ cm}^{-1}$  en ambos tipos de muestras - según provengan de las fases  $\alpha$  o  $\beta$  de la ferrita de sodio-, es asimismo claramente diferenciable. Mientras que las bandas de las muestras **BZA1** y **BZA2** tienen el aspecto esperado para unas vibraciones metal-oxígeno, la muestra **BZB3** presenta un espectro complejo en esta zona, con bandas anchas y estrechas sin resolver, y en el que parecen estar mezcladas vibraciones de distinta naturaleza.

Todo ello indica una clara diferencia entre los productos, y por tanto en el mecanismo de reacción, entre el ácido benzoico y las correspondientes fases  $\alpha$  y  $\beta$  del óxido  $\text{NaFeO}_2$ . Dado que para el objetivo de este trabajo resulta de mayor interés el seguimiento de la reacción entre el ácido benzoico y la fase  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ , la discusión que sigue se centrará en tal caso.

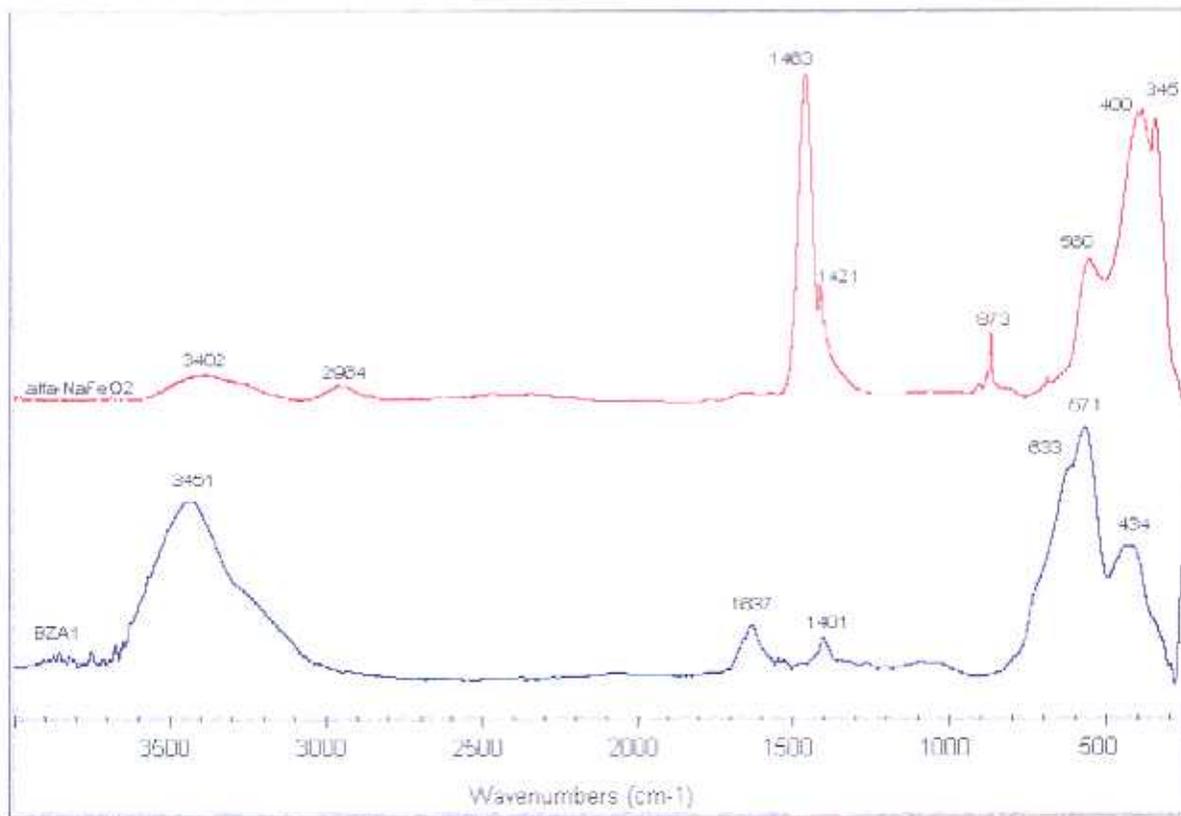
Con esta finalidad se presenta en la figura III.2.21 una comparación de los espectros del material  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  y de la muestra **BZA1**. En ambos casos se observa en la región de las vibraciones Fe-O, una banda multicomponente conformada a su vez por un conjunto de bandas. Teniendo en cuenta que las diversas fases de óxidos de hierro comparten ciertas características estructurales -todas ellas contienen octaedros  $[\text{FeO}_6]$  como unidades poliédricas- es de esperar que existan similitudes en las frecuencias de algunas de sus bandas, como se observa claramente en la tabla III.2.5 y en los espectros de la figura III.2.21.

El distintivo estructural de las ferritas con estructura *espinela* frente a las otras fases <sup>12</sup>, es la presencia de tetraedros  $[\text{FeO}_4]$ , lo que debe originar una frecuencia característica de vibración a valores ligeramente mayores que la de los octaedros  $[\text{FeO}_6]$ .

**Tabla III.2.5: Números de onda de las principales bandas de los espectros IR de algunas fases de óxidos de hierro.**

Muestra	Números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )					
$\alpha\text{-NaFeO}_2$		571 <sub>(f,a)</sub>		400 <sub>(f)</sub>		345 <sub>(f)</sub>
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>(9)</sup>		560 <sub>(f,a)</sub>	468 <sub>(f)</sub>		370 <sub>(f)</sub>	325 <sub>(f)</sub>
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>(13)</sup>	633 <sub>(f,c)</sub>	590 <sub>(f,e)</sub>	445 <sub>(m,s)</sub>	404 <sub>(m,f)</sub>		358 <sub>(f)</sub>
<b>BZA1</b>	633 <sub>(f,h)</sub>	571 <sub>(f)</sub>		434 <sub>(m)</sub>		352 <sub>(d,h)</sub>

(f) intensidad fuerte, (m) intensidad media, (d) intensidad débil, (a) banda ancha, (h) hombro, (c) doblete.



**Figura III.2.21: Espectros de absorción del  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  y la muestra BZA1**

Efectivamente, en la figura III.2.21, se observa en términos generales un corrimiento de la banda compleja de la muestra **BZA1** hacia mayores frecuencias, lo que concuerda con lo esperado al pasar de una estructura con solo unidades poliédricas octaédricas ( $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ ) a otra estructura conformada por unidades poliédricas octaédricas y tetraédricas, como sería el caso de una espinela. Reforzando la idea anterior, es de resaltar que en el espectro de la muestra **BZA1** aparece un hombro a  $633\text{ cm}^{-1}$  coincidente con el observado en la *magnetita*,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , también con estructura *espinela*.

Del estudio comparativo de los espectros de la figura III.2.21, puede concluirse que por efecto de la reacción con el ácido benzoico, se produce una modificación espectral en la región de las vibraciones Fe-O que es consistente con el paso de una estructura con unidades poliédricas exclusivamente octaédricas hasta otra con unidades octaédricas y tetraédricas. Lo que en otros términos viene a significar, en concordancia con los resultados de DRX, que el espectro infrarrojo de la muestra **BZA1** corresponde al de una fase con estructura *espinela*.

### III.2.2.5.3 - Espectros IR de Reflectancia Difusa

#### a) Consideraciones sobre la técnica de Reflectancia Difusa.

El uso de una celda de reflectancia difusa (DR) aplicado a la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) constituye una metodología de caracterización de materiales conocida como DRIFT (por sus siglas en inglés *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*), utilizable para el análisis de muestras opacas y fuertemente absorbentes que difícilmente pueden llegar a analizarse por las técnicas clásicas (preparación de pastillas de KBr con una relación típica muestra/KBr entre 1/100 y 1/300). Usualmente en la técnica de DRIFT las muestras en forma de polvo pueden diluirse también en KBr (sin formar pastilla) con el fin de reducir la anchura de las bandas, aunque en relaciones de 1/10-1/20. Sin embargo, en muchos casos esta dilución

puede soslayarse, si bien debe ponerse entonces especial cuidado en reducir el tamaño de partícula para evitar el excesivo ensanchamiento de las bandas (idealmente manteniendo un tamaño de partícula por debajo de las 10  $\mu\text{m}$ ). Esta posibilidad de obtener espectros de muestras opacas sin diluir, permite estudiar especies minoritarias en las mismas, tales como los grupos OH residuales y/o superficiales, en muestras de óxidos metálicos obtenidos por coprecipitación, síntesis hidrotermal, etc.

Un problema común para el estudio de los grupos OH en una gran variedad de muestras es que sus bandas de absorción quedan frecuentemente enmascaradas por la banda ancha e intensa asociada con el agua de hidratación de las mismas. En el caso de los análisis por reflectancia difusa este problema puede resolverse utilizando una celda especial en la que el portamuestras, en forma de crisol cilíndrico, va colocado dentro de una cámara hermética de atmósfera y temperatura controladas, dotada con ventanas de KBr a través de las cuales pasa el haz de infrarrojo. Estas cámaras permiten calentar la muestra hasta 800-900 °C en atmósfera inerte y obtener los correspondientes espectros IR de las especies anhidras, pudiendo observarse entonces las bandas de los grupos OH libres de interferencias.

Una limitación de esta técnica es que junto con la señal de reflectancia difusa se origina una señal adicional de reflectancia especular (cuya intensidad es función del índice de refracción de la muestra) y que distorsiona el espectro. Existen diversos métodos para reducir esta distorsión entre los cuales se cuenta el colocar una laminilla metálica horizontalmente sobre el portamuestras de manera que actúe como bloqueador de la reflexión especular dejando pasar la difusa; sin embargo este procedimiento es difícil de implementar en la celda de atmósfera y temperatura controlada. Adicionalmente, puede aplicarse al espectro experimental una transformación matemática, conocida como de *Kramers-Kronig*, que reduce la contribución de la componente del índice de refracción (reflectancia especular). La mayor distorsión del espectro ocurre a números de onda por debajo de los 1400  $\text{cm}^{-1}$ , por lo que cuando se trabaja muy por encima de estos valores, como es nuestro caso (las bandas de los OH aparecen entre 3000 y 3800  $\text{cm}^{-1}$ ), la distorsión es mínima y pueden utilizarse los datos del espectro sin necesidad de introducir correcciones.

b) *Estudio de los grupos hidroxilo por DRIFT a temperatura programada.*

La figura III.2.22, representa los espectros de DRIFT de las muestras **BZA1 (A)** y **BZA2 (B)** sin diluir en KBr, por lo que las especies presentes en ellos deben atribuirse exclusivamente a la muestra. En los espectros a temperatura ambiente se observa una banda ancha e intensa centrada alrededor de  $3440\text{ cm}^{-1}$  que, como ya se ha indicado repetidamente, debe atribuirse a las vibraciones de tensión de los diferentes grupos OH contenidos en la muestra. Estos grupos pueden, en principio, deberse a la presencia en la muestra de agua de hidratación y/o cristalización, o de grupos OH estructurales. En este último sentido es de resaltar la similitud de estas bandas, tanto en su forma como en su frecuencia, con la de otros oxihidróxidos de hierro.<sup>14,15</sup>

Con el fin de dilucidar el origen de estas vibraciones las muestras se sometieron a un tratamiento térmico en aire hasta  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , obteniéndose sus espectros a intervalos de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La banda de  $3440\text{ cm}^{-1}$  en las muestras tratadas a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  es aún muy intensa por lo que su origen no debe atribuirse al agua de hidratación que debería prácticamente haber desaparecido en este punto.

Por otro lado, al aumentar la temperatura por encima de los  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  se observa el decrecimiento relativo de la banda ancha, que sin embargo sigue siendo la más intensa aún a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este comportamiento se considera una fuerte indicación de que su origen esté ligado a la presencia de OH estructurales más que al agua de cristalización. En efecto, la pérdida paulatina de intensidad de la banda entre  $150$  y  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se explica mejor como un proceso de deshidroxilación de las muestras, el cual ocurre característicamente de manera continua a lo largo de un amplio intervalo de temperatura, mientras que la pérdida de agua de cristalización se da típicamente dentro de un margen más estrecho de temperatura.

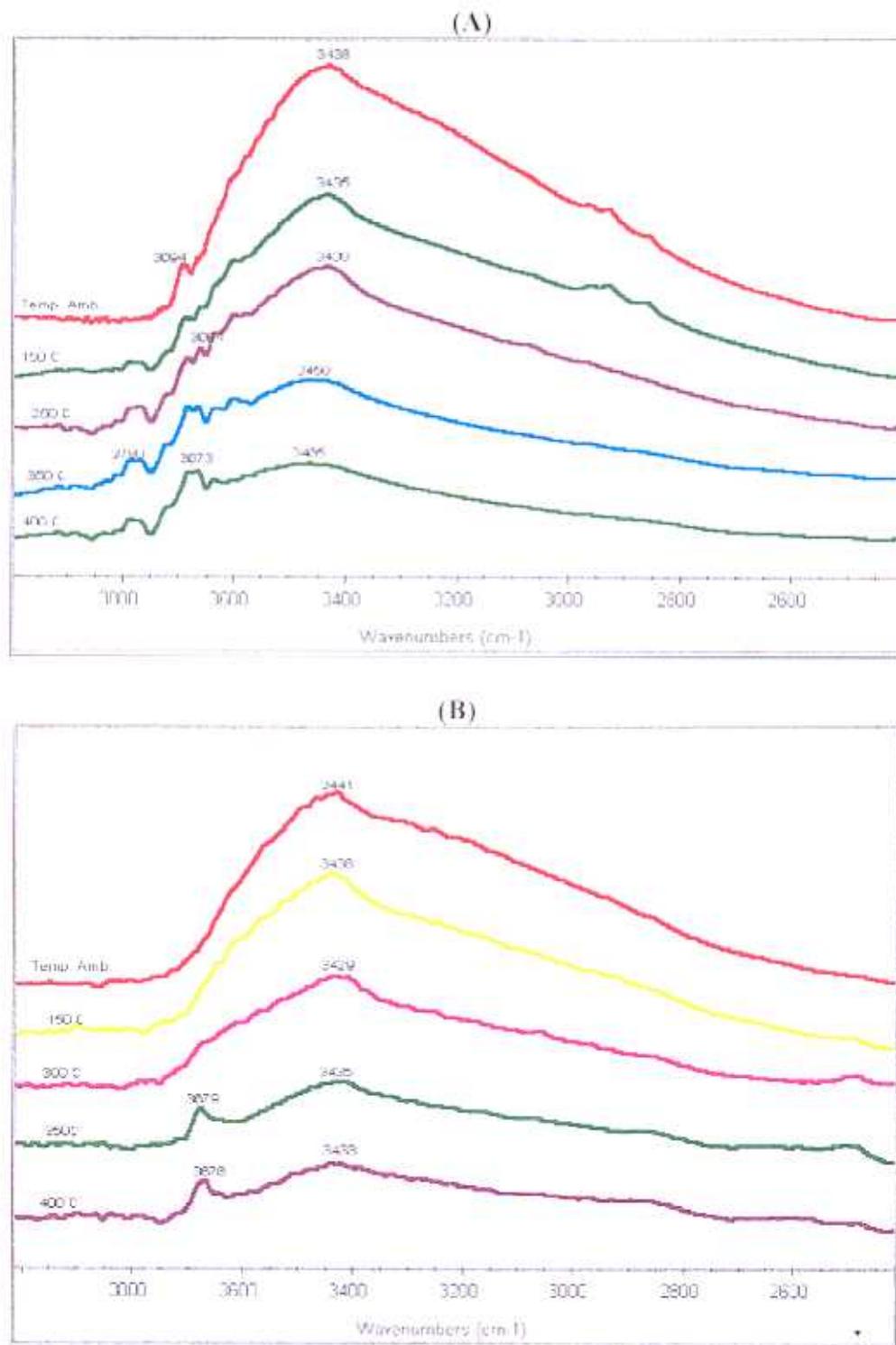


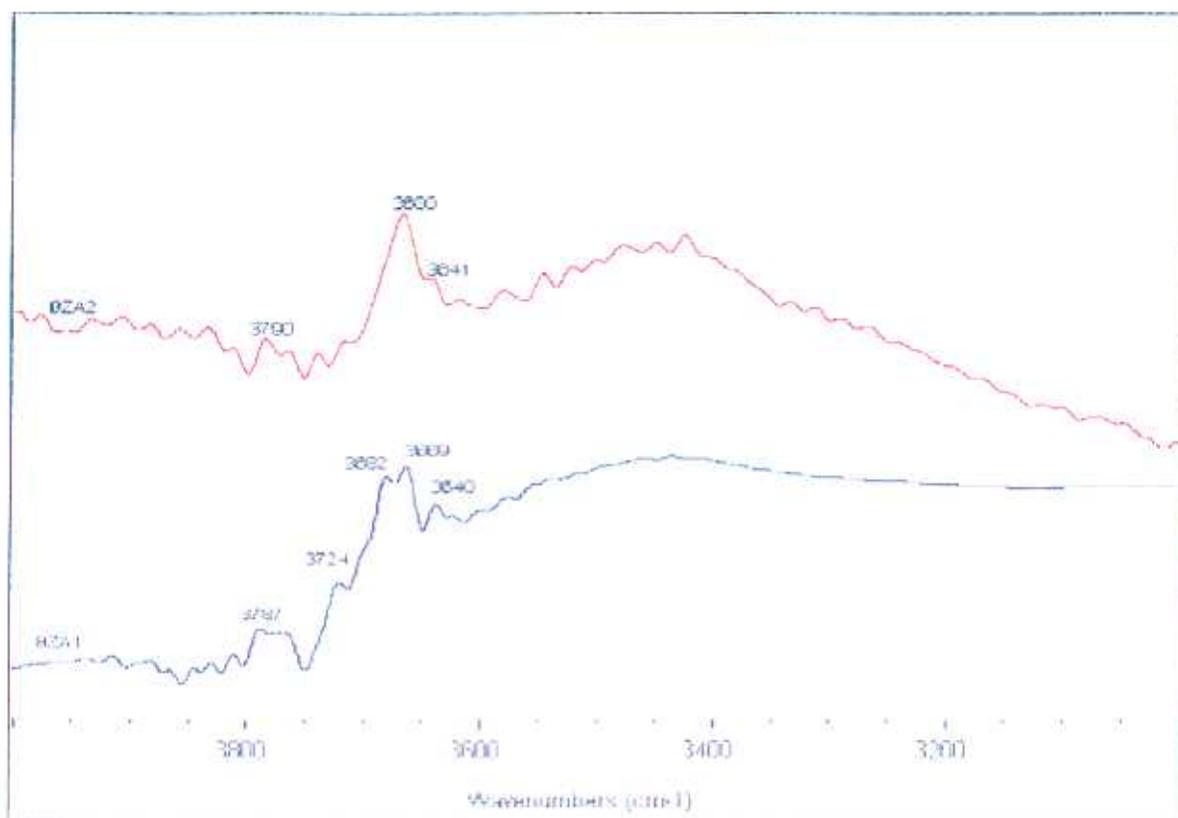
Figura III.2.22: Espectros de reflectancia difusa de la región de los OH a distintas temperaturas. A) Muestra BZA1; B) muestra BZA2

Un argumento similar podría emplearse para descartar la posibilidad de que los OH se deban a los restos de metanol presentes en la muestra, ya que estos se eliminan alrededor de los 250°C, según se estableció en el estudio llevado a cabo mediante la técnica de *Gram-Schmidt* (apartado III.2.2.2.2). En cuanto a la posible relación con los OH del ácido benzoico, es de señalar que éstos deberían aparecer a frecuencias próximas a los 2900 cm<sup>-1</sup>, muy alejadas de los 3440 cm<sup>-1</sup> de las muestras en estudio.

Adicionalmente se observa, en la misma figura III.2.22, que al aumentar la temperatura de tratamiento de las muestras, van apareciendo entre 3600 y 3800 cm<sup>-1</sup> unas bandas débiles, pero bien definidas, que se asignan típicamente a grupos OH superficiales<sup>16</sup>.

En la figura III.2.23 se presentan los espectros DRIFT de las muestras tratadas a 450°C, donde resaltan las bandas relativas a los OH superficiales. Según se observa, las muestras presentan una banda dominante a 3680 cm<sup>-1</sup>, junto con los hombros a 3724 y 3640 y otra banda más débil y peor definida alrededor de los 3780 cm<sup>-1</sup>. Las bandas a 3724 y 3680 cm<sup>-1</sup> se asignan a los OH superficiales unidos a hierros octaédricos, mientras que la banda a 3640 cm<sup>-1</sup> se relaciona con OH superficiales unidos a hierros tetraédricos<sup>8</sup>. De esta manera la distribución de bandas en los OH superficiales, reafirma la idea de la presencia en estas muestras de hierro en coordinación tetraédrica.

De los estudios de los espectros IR de absorción y de reflectancia difusa de las muestras **BZA1** y **BZA2**, se desprende que ambas deben considerarse como fases de óxido de hierro con estructura *espinela*, conteniendo grupos OH tanto estructurales como superficiales. La frecuencia de la banda de los OH estructurales es muy cercana a la de la fase  $\beta$ -FeO(OH),<sup>4</sup> sin embargo, la ausencia en esta fase de unidades tetraédricas [FeO<sub>4</sub>], no permite asociarla con las muestras en estudio. Por tanto, los estudios por espectroscopia IR de estas muestras, reforzados por los datos de DRX, indican la posibilidad de que se trate de un nuevo oxihidróxido de hierro con estructura *espinela*<sup>17</sup>.



*Figura III.2.23 : Comparación de las bandas de OH superficiales en las muestras BZA1 y BZA2*

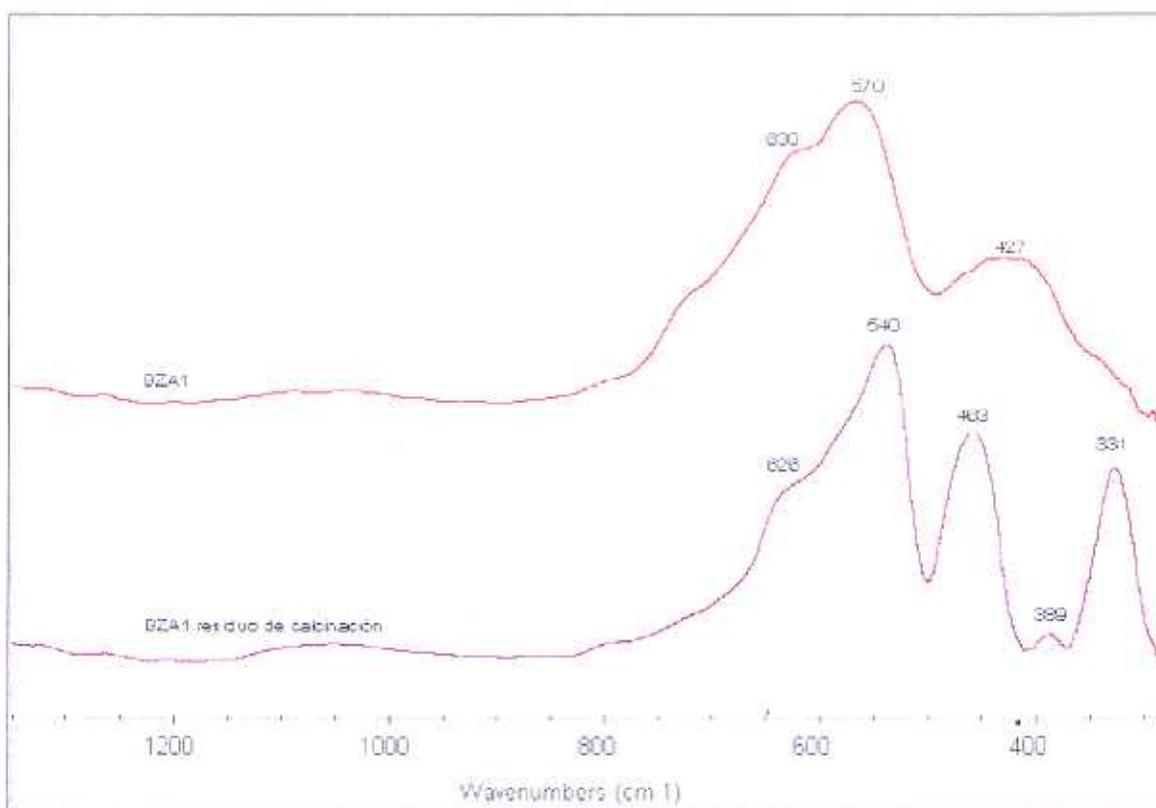
III.2.2.5.4.- *Estudio de los espectros de los residuos de las muestras después de un tratamiento térmico a 650 °C.*

A manera de complemento del presente estudio, se comparan en la figura III.2.24 los espectros de la muestra **BZA1** antes y después de calcinarla a 650 °C. Se observa como en el espectro de la muestra calcinada, se da un corrimiento de la banda más intensa hacia menores números de onda, a la vez que se definen tres bandas a 463, 389 y 331  $\text{cm}^{-1}$  coincidentes con las frecuencias esperadas para la fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (véase tabla III.2.5).

El desplazamiento general del espectro hacia menores frecuencias, junto con la disminución relativa de la intensidad del hombro característico de la estructura de

espinela y la definición de algunas bandas asignables al  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , indican que el resultado del tratamiento térmico de la muestra es la transformación parcial del oxihidróxido de hierro con estructura de espinela en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . La confirmación de este resultado por DRX, valida a su vez la interpretación de los corrimientos de las bandas de los espectros de infrarrojo como consecuencia de la aparición o desaparición de las unidades tetraédricas Fe-O.

Se presenta finalmente, un estudio IR de la muestra **BZA2** tras haberla sometido a un lavado a reflujo con una disolución de NaOH (0.2 N) a 120 °C durante 24 h, proceso llevado a cabo con la finalidad de eliminar la materia orgánica presente en la misma. Como ya se comentó en el apartado correspondiente a los estudios termogravimétricos (III.2.2.2.2), el termograma de la muestra lavada presentó una pérdida de peso pequeña, en torno a un 1.5 %, que por la temperatura a la que sucede - alrededor de 250 °C - se podría asociar a un proceso de deshidroxilación<sup>4</sup>.



*Figura III.2.24: Comparación de los espectros de las muestras BZA1 antes y después de su calcinación.*

La figura III.2.25, representa el espectro de absorción de la citada muestra **BZA2** lavada con sosa, obtenido por dilución en Nujol a fin de evitar la absorción de agua durante la preparación de la pastilla; el espectro -que lleva sustraída la contribución de las bandas del Nujol- es indicativo de la presencia en la muestra de una banda intensa a  $3426\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a grupos OH. Igualmente, se puede observar la desaparición de las vibraciones características de la materia orgánica (grupos benzoato), que figuraban en el espectro de la muestra antes de este tratamiento. La observación de la región de más baja frecuencia, muestra asimismo, las bandas características de los enlaces Fe-O; esta región será comentada posteriormente.

Por otro lado, en la figura III.2.26, se presentan los espectros de reflectancia difusa (región de los OH) de la citada muestra **BZA2** tratada, registrados a tres temperaturas, 25, 250 y  $350^{\circ}\text{C}$ . Puede observarse en dicha figura, como la banda correspondiente a los grupos OH, que aparece alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$  en el espectro a temperatura ambiente, aún permanece a  $250^{\circ}\text{C}$ , aunque con menor intensidad y anchura. Incluso esta misma banda se observa a  $350^{\circ}\text{C}$  acompañada ya de otra ( $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ ), debida a OH superficiales<sup>16</sup>. De aquí puede por tanto deducirse, que a pesar del drástico tratamiento llevado a cabo para la eliminación de la materia orgánica, la muestra **BZA2**, aún presenta OH indicativos de su carácter de oxihidróxido, si bien la intensidad de los mismos es menor que la mostrada antes de dicho tratamiento, lo que prueba también, la pérdida de parte de ellos.

Por último, en la figura III.2.27, se muestra la zona del espectro relativa a las vibraciones metal-oxígeno. Lo más destacable de la misma es la presencia de la banda de  $631\text{ cm}^{-1}$  que como ya se ha comentado repetidamente en esta discusión, es la característica de las vibraciones Fe-O para las unidades tetraédricas  $[\text{FeO}_4]$  indicativas de ferritas con estructura *espinela*, lo que confirma, por tanto, la conservación en la muestra lavada con sosa, de la fase con esta estructura. Igualmente figuran en el espectro, bandas a  $558$  y  $440\text{ cm}^{-1}$ , que se pueden asociar respectivamente<sup>10</sup>, a las vibraciones de estiramiento ( $\nu_3$ ) y de deformación ( $\nu_4$ ) de los grupos octaédricos  $[\text{FeO}_6]$ .

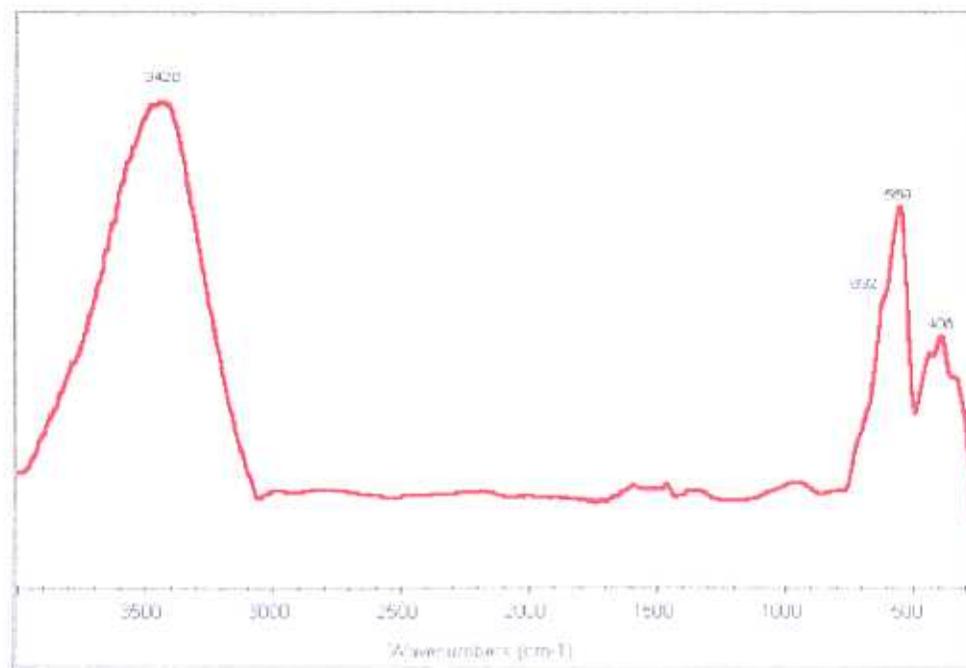


Figura III.2.25: Espectro de absorción de la muestra BZA2 tratada con sosa

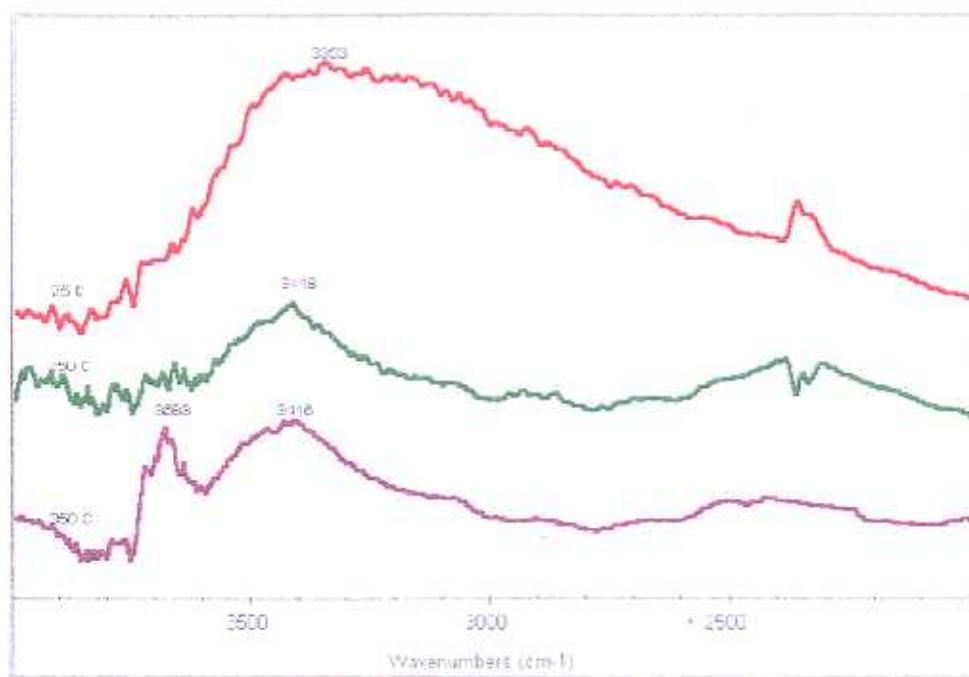
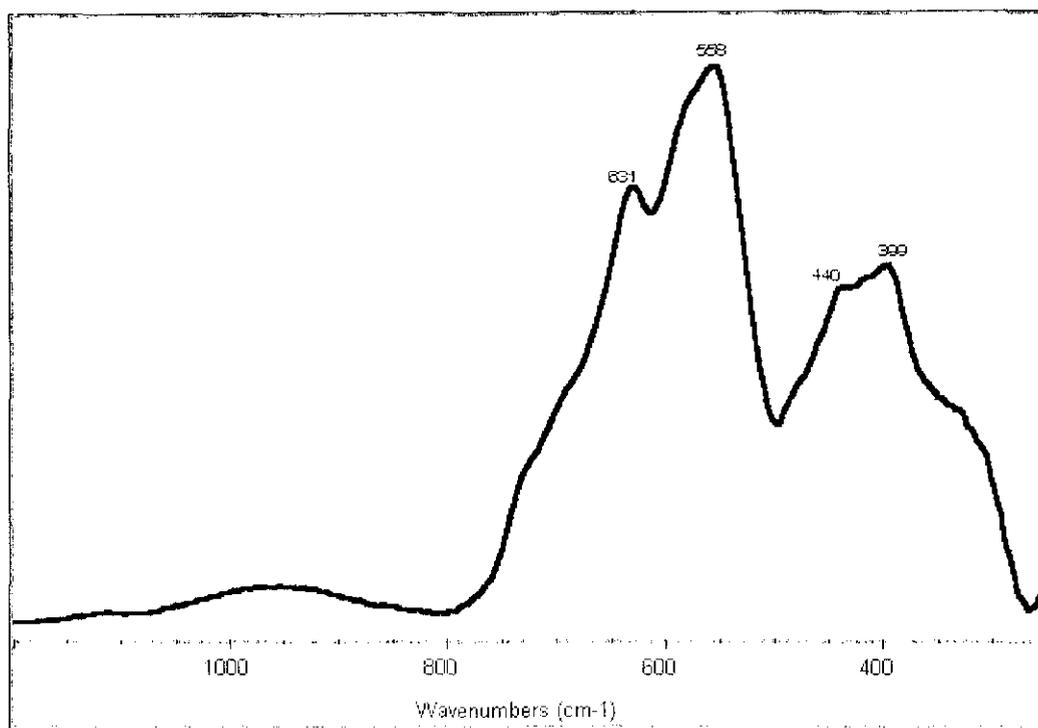


Figura III.2.26: Espectros DRIFT de la muestra BZA2 tratada con sosa (región de los OH)



**Figura III.2.27: Vibraciones Fe-O del espectro de absorción en el IR de la muestra BZA2 tratada con sosa**

### III.2.3.- Conclusiones

La reacción de intercambio protónico entre el ácido benzoico fundido y  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ , muestra de nuevo la facilidad de este material para originar fases con estructura *espinela*, según revelan los diagramas de DRX de las muestras intercambiadas y la espectroscopía Mössbauer.

Las medidas magnéticas, por su parte, confirman que se trata de materiales ferrimagnéticos; el valor del *momento magnético* experimental se ajusta al teórico asumiendo el modelo colineal de Néel.

Los estudios por espectroscopía IR de estas muestras, reforzados por los datos

de DRX, indican la posibilidad de que se trate de un nuevo oxihidróxido de hierro con estructura *espinela*, al confirmar con dicha técnica la presencia de grupos OH, tanto estructurales como superficiales.

Igualmente los análisis termogravimétricos realizados, revelan la fuerte retención de materia orgánica que se produce en el proceso de intercambio, algo que por otra parte, se puede relacionar con las interacciones que se establecen entre los grupos OH superficiales y el propio ácido benzoico empleado.

## III.2.4.- Bibliografía

1. K. R. Poeppelmeier y D. O. Kipp, *Inorganic Chemistry*, **27**, No 5, (1988), 766.
2. H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, (1969), 65.
3. J. Rodríguez-Carvajal, "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis". Abstract of the Satellite Meeting of the XVth Congress of the International Union of Crystallography, Tolouse (Francia ), (1990), 127.
4. U. Schwertmann y R. M. Cornell, "Iron Oxides in the Laboratory (Preparation and Characterization)", Ed. VCH, New York, (1991).
5. J. González Calbet, "Tesis Doctoral", Universidad Complutense, Madrid (1979).
6. N. N. Greenwood y T. C. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall Ltd, London (1971), 259.
7. L. H. Bowen, "Mössbauer Effect Reference Date Journal", **2**, (3), (1979), 76-94.
8. R.A. Nyquist y R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, Inc.(London) (1971).
9. N.T. McDevitt y W.L. Baun, *Spectroch. Acta*, **20**, (1964), 799.
10. K. Nakamoto, *Infrared an Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons (4a Ed.), (1986).
11. C. J. Pouchet, *The Aldrich library of Infrared Spectra*, Aldrich Chemical Company, Inc. (Ed.II), (1981), 1012.
12. J. Preudhome, *Sémm. Chim. État Sol.*, **7**, (1974), 31.
13. M. E. Mata-Zamora, *Tesis Maestria*, Facultad de Ciencias, UNAM, México D.F., (1997).
14. T. Ishikawa, S. Nitta y S. Kondo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **82**, (1986), 2401.

15. C.H. Rochester y S.A. Topham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **75**, (1979), 872.
16. H. Watanabe y J. Seto, *Bull. Soc. Jpn.*, **66**, (1993), 395.
17. M.C.Blesa, E. Morán, J. D. Tornero, N. Menéndez, E. Mata-Zamora y J.M. Saniger, *J. Mat. Chem.*, (1998) (Enviado para su publicación).

## IV

# REACCIONES DE INTERCAMBIO CATIONICO



## IV.- REACCIONES DE INTERCAMBIO CATIÓNIC

En la sección I.1.3 (“*Procedimientos de Química Suave*”) se habló de la ventaja, que desde el punto de vista termodinámico, supone el empleo de sales fundidas (sulfatos y cloruros), para la síntesis de óxidos mixtos, frente al uso de los óxidos simples con los que habitualmente se trabaja en los métodos de síntesis cerámica tradicional.

Tomando como punto de partida, la investigación llevada a cabo previamente en nuestro grupo<sup>1,2</sup>, y de acuerdo con la información reportada en los trabajos de Durand *et al.*<sup>3,4</sup>, en los que se muestra la preparación -entre otros compuestos- de diversas ferritas con estructura espinela a partir de  $\text{NaFeO}_2$  (fase  $\beta$ ), se ha procedido a la síntesis de este mismo tipo de materiales, utilizando la variedad romboédrica de este óxido. Dichos materiales, han sido obtenidos mediante una reacción de intercambio catiónico sobre la ferrita  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  -polvo policristalino-, empleando sales fundidas de metales divalentes (Mg, Co, Ni y Zn). La elección de estos iones se ha hecho en base a su diferente estructura electrónica. De un lado el  $\text{Mg}^{2+}$  es un ion alcalinotérreo y por tanto  $d^0$ ; los dos siguientes,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , presentan respectivamente estructuras  $d^7$  y  $d^8$  y el último de los cuatro elegidos,  $\text{Zn}^{2+}$ , muestra configuración  $d^{10}$ . Por todo ello, se supuso que la reacción sobre el  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  originaría materiales en los que podían aparecer fenómenos cooperativos de distinta índole. En todos los casos el producto de reacción obtenido presentó estructura de espinela.

Por otro lado, se buscó un método de síntesis que permitiese trabajar a temperaturas moderadas, a fin de seguir dentro de una línea que pudiese ser considerada

de "química suave". Por esto, se eligió como medio de reacción un fundido de punto de fusión lo más bajo posible, que contuviese al ion a intercambiar.

Otro aspecto importante que hubo de ser tenido en cuenta, fue el contenido en agua del fundido. Las primeras experiencias (intercambios con  $Mg^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ ) se llevaron a cabo empleando  $NaNO_3$  fundido, sobre el que al añadir el  $\alpha$ - $NaFeO_2$  y la sal -también en forma de nitrato- del metal divalente, se produce, en efecto, el producto buscado de estequiometría  $MFe_2O_4$ . Ahora bien, simultáneamente se obtiene el óxido  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ; este hecho es fácilmente explicable, si se tiene en cuenta que los nitratos alcalinos fundidos, contienen apreciables cantidades de agua, cuya eliminación -incluso por calefacción a vacío- no es siempre fácil, lo cual provoca la hidrólisis del  $\alpha$ - $NaFeO_2$  (sección III.1). De ahí que se descartasen los nitratos como medio de reacción para el intercambio con los otros dos iones ( $Co^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ ). No obstante, los resultados obtenidos en el caso de la citada reacción con los nitratos y los cationes  $Mg^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ , se presentarán posteriormente, por constituir una referencia a partir de la cual, -mejorando las condiciones de síntesis- se conseguieron los productos buscados <sup>5</sup>.

Los mejores resultados, se obtuvieron partiendo de cloruros mixtos de potasio y el metal divalente, preparados formando un eutéctico. Los puntos de fusión de los eutécticos empleados, no han excedido en ningún caso de los 500 °C (sección II.1).

Con el fin de lograr un alto grado de intercambio en una sola etapa desplazando en lo posible el equilibrio hacia la formación del producto buscado, se ha operado con exceso del metal divalente, lo que ha provocado la formación de materiales con hiperestequiometría respecto a la composición ideal  $MFe_2O_4$ ,

El estudio que aquí se presenta se ha realizado sobre ocho muestras representativas (dos para cada catión de los intercambiados), elegidas en función de las distintas variables de síntesis que se han manejado, y considerando las que, a nuestro entender, parecen ser más interesantes.

IV.1.-*Síntesis*

La reacción de intercambio catiónico sobre la ferrita de sodio se puede representar de modo esquemático:



(M<sup>II</sup>: Mg, Co, Ni y Zn)  
(X: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>)

A continuación se describen más detalladamente las diferentes reacciones de intercambio catiónico efectuadas con arreglo a los distintos iones intercambiados; la alteración del orden *periódico* en esta descripción, está justificada por el paralelismo existente entre los métodos empleados para la preparación de las ferritas de magnesio y níquel, de cuyos resultados se pudo deducir el mejor procedimiento a emplear para los otros casos.

IV.1.1.-*Intercambios con Magnesio*

Las muestras preparadas por intercambio catiónico con este metal se han denominado **Mg1** y **Mg2**; la primera de ellas se obtuvo al realizar la reacción (1), empleando NaNO<sub>3</sub> fundido, P.F 334 °C, dispuesto en una cápsula de porcelana y sometido a calefacción al aire en mechero Bunsen. Una vez fundido se procedió a añadir el α-NaFeO<sub>2</sub> y posteriormente la sal de Mg<sup>2+</sup> en forma de nitrato; dado que el nitrato divalente comercial empleado es hexahidratado, previamente se sometió al mismo a calentamiento para eliminar en lo posible el agua de hidratación. La mezcla fundida así obtenida, se mantuvo en horno convencional a 350 °C durante 24 horas. Pasado el tiempo de reacción, se enfrió rápidamente vertiendo el fundido sobre una superficie fría;

el sólido molido se sometió a lavados sucesivos con agua caliente para eliminar el exceso de nitratos.

Por su parte, la muestra **Mg2** se preparó empleando como medio fundente una mezcla eutéctica (P.F 430 °C) de KCl y MgCl<sub>2</sub>, de composición molar 39% y 61% respectivamente (sección II.1, figura II.1.2). Ésta se dispuso en una ampolla de Pyrex para su secado a 150 °C a vacío (10<sup>-3</sup> Torr) durante 12 horas, en una manta calefactora con controlador de temperatura. Transcurrido este tiempo, se le añadió la cantidad de α-NaFeO<sub>2</sub> requerida, trasladando dicha ampolla a una “caja seca”, posteriormente, se procedió a sellar la ampolla a vacío (10<sup>-3</sup> Torr), y se mantuvo a 500 °C en el calefactor, durante 48 horas. El producto de reacción obtenido fue lavado sucesivas veces con agua caliente hasta ausencia de cloruros. Las condiciones de síntesis de estas dos muestras - **Mg1** y **Mg2**- quedan recogidas en la tabla IV.1.1

*Tabla IV.1.1: Condiciones de síntesis de las muestras **Mg1** y **Mg2***

<i>Muestra</i>	<i>Naturaleza del fundente y cantidad empleada</i>	<i>Reactivos y cantidad empleada</i>	<i>Tiempo de reacción</i>	<i>Temperatura</i>
<b>Mg1</b>	NaNO <sub>3</sub> (P.F 334°C) / 10 g	α-NaFeO <sub>2</sub> / 1g Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O / 1g	24 horas	350 °C (al aire)
<b>Mg2</b>	KCl-MgCl <sub>2</sub> (P.F 430 °C) / 20 g	α-NaFeO <sub>2</sub> / 5 g	48 horas	500 °C (ampolla Pyrex)

#### IV.1.2.-Intercambios con Niquel

Al igual que en el caso de las muestras intercambiadas con magnesio, la reacción de intercambio catiónico con niquel, se ha efectuado bajo dos condiciones distintas. La primera de ellas empleando como fundente NaNO<sub>3</sub> y realizando la reacción de acuerdo con el procedimiento descrito para la muestra **Mg1**. La sal de niquel empleada fue

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , por lo que previamente hubo de ser calentada para eliminar en lo posible el agua de hidratación.

En un segundo caso -muestra Ni2- se realizó la reacción (1), empleando como fundente un eutéctico de  $\text{KCl-NiCl}_2$  de punto de fusión  $494^\circ\text{C}$  y de composición molar en  $\text{NiCl}_2$  19.7% (sección II.1, figura II.1.4). La reacción con  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  se llevó a cabo, asimismo en ampolla de Pyrex, previo secado a  $150^\circ\text{C}$  del eutéctico a vacío ( $10^{-3}$  Torr). La mezcla se mantuvo a  $500^\circ\text{C}$  durante 48 horas, en una manta calefactora de temperatura controlada, pudiéndose constatar que a esa temperatura dicha mezcla permaneció en estado líquido durante todo el tiempo de reacción. La tabla IV.2.2, resume las condiciones de síntesis de las muestras Ni1 y Ni2.

**Tabla IV.2.2: Condiciones de síntesis de las muestras Ni1 y Ni2**

<i>Muestra</i>	<i>Naturaleza del fundente y cantidad empleada</i>	<i>Reactivos y cantidad empleada</i>	<i>Tiempo de reacción</i>	<i>Temperatura</i>
Ni1	$\text{NaNO}_3$ (P. F $334^\circ\text{C}$ ) /10 g	$\alpha\text{-NaFeO}_2$ /1g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 1g	24 horas	$350^\circ\text{C}$ (al aire)
Ni2	$\text{KCl-NiCl}_2$ (P. F $494^\circ\text{C}$ ) /35 g	$\alpha\text{-NaFeO}_2$ /10g	48 horas	$500^\circ\text{C}$ (ampolla Pyrex)

A la vista de las dificultades encontradas al emplear los nitratos como medio fundente y según ya se ha apuntado anteriormente, se desistió de su utilización para efectuar la reacción de intercambio con los iones  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , llevándose a cabo los procesos exclusivamente mediante cloruros fundidos formando eutécticos.

## IV.1.3.-Intercambios con Cobalto

Las muestras intercambiadas con iones  $\text{Co}^{2+}$ , denominadas **Co1** y **Co2**, se ha obtenido empleando como fundente una mezcla eutéctica ( $\text{KCl-CoCl}_2$ ) de composición molar en  $\text{CoCl}_2$  43.5% y cuyo punto de fusión es de 351 °C (sección II.1, figura II.1.3).

En la preparación de la primera de ellas, la reacción de intercambio sobre  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  se llevó a cabo al aire. Tras haber secado el eutéctico a 150 °C a vacío  $10^{-3}$  Torr- durante 12 horas, se tomó una cantidad del mismo, se fundió en un horno convencional en un crisol de alúmina y se le añadió la cantidad requerida de la ferrita de sodio. La mezcla en estado líquido se mantuvo durante 24 horas en el horno a 500 °C. El lavado del producto se realizó con agua caliente hasta dar ausencia de cloruros. Para la preparación de la muestra **Co2** se ha seguido el procedimiento descrito en el caso de las muestras **Mg2** y **Ni2**, es decir, realizando la reacción en ampolla de Pyrex; la temperatura de reacción fue asimismo de 500 °C. En la tabla IV.2.3 se resumen las condiciones de síntesis de las muestras **Co1** y **Co2**.

**Tabla IV.2.3: Condiciones de síntesis de las muestras Co1 y Co2**

<i>Muestra</i>	<i>Naturaleza del fundente y cantidad empleada</i>	<i>Cantidad de <math>\alpha\text{-NaFeO}_2</math></i>	<i>Tiempo</i>	<i>Temperatura</i>
<b>Co1</b>	$\text{KCl-CoCl}_2$ (P. F 351° C)/10 g	1g	24 horas	500 °C (al aire)
<b>Co2</b>	$\text{KCl-CoCl}_2$ (P. F 351° C)/25 g	5 g	48 horas	500 °C (ampolla Pyrex)

## IV.1.4.-Intercambios con Zinc

Las muestras intercambiadas con  $Zn^{2+}$ , se han denominado **Zn1** y **Zn2**; en la preparación de ambas se empleó como fundente un eutéctico de KCl-ZnCl<sub>2</sub>, de composición molar en ZnCl<sub>2</sub> 54%, siendo su punto de fusión 230 °C (sección II.1, figura II.1.5). El eutéctico previo secado a 150 °C a vacío  $10^{-3}$  Torr-, en este caso por espacio de 24 horas, se mezcló en "caja seca" con la cantidad de  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> estipulada para realizar el proceso (1); se dispuso la misma en un crisol de alúmina y se llevó a un horno convencional a 500 °C; el tiempo de reacción, en este caso fue de 24 horas.

Para la preparación de la muestra **Zn2**, se siguió el procedimiento ya descrito en las muestras **Mg2**, **Ni2** y **Co2**, realizándose la reacción de intercambio en ampolla de Pyrex. La tabla IV.2.4, resume las condiciones de síntesis de las muestras intercambiadas con zinc.

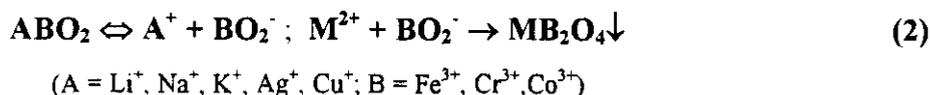
*Tabla IV.2.4: Condiciones de síntesis de las muestras Zn1 y Zn2*

<i>Muestra</i>	<i>Naturaleza del fundente y cantidad empleada</i>	<i>Cantidad de <math>\alpha</math>-NaFeO<sub>2</sub></i>	<i>Tiempo</i>	<i>Temperatura</i>
Zn1	KCl-ZnCl <sub>2</sub> (P. F 230° C)/10 g	1g	24 horas	500 °C (al aire)
Zn2	KCl-ZnCl <sub>2</sub> (P. F 230° C)/20g-	2g	48 horas	500 °C (ampolla Pyrex)

Aunque en todo momento en este capítulo nos hemos referido a que la reacción entre la ferrita de sodio y el medio fundido, discurre por la vía del intercambio iónico, cabe reseñarse también que la misma pudiera acontecer -en alguno de los casos aquí presentados y al menos en parte- por un mecanismo de doble descomposición.

En este sentido Durand <sup>3</sup> indica que, la vía del intercambio iónico en medios

fundidos, se ve favorecida cuando se da una semejanza estructural entre el óxido de partida y el producto intercambiado (espinelas obtenidas a partir de la variedad cúbica del  $\text{LiFeO}_2$ ); mientras que propone el mecanismo de la doble descomposición, para aquellas espinelas que prepara a partir de la reacción con la fase  $\beta$  de óxido  $\text{NaFeO}_2$ , de estructura ortorrómbica. Además, señala que es necesario tener en cuenta asimismo, la temperatura a la que se realiza el proceso, ya que dependiendo de ésta puede ser posible la disolución parcial -o total- del óxido mixto alcalino de partida, en cuyo caso la formación del producto final se haría por precipitación. Formalmente dicho mecanismo podría expresarse como:



aunque muy probablemente la naturaleza real de los aniones sea muy distinta ( $\text{Fe}^{3+}$  tiende a coordinarse octaédricamente), por lo que la especie  $\text{BO}_2^-$  carece de sentido como tal.

De acuerdo con nuestros resultados, cabe pensarse que a la temperatura a la que se han llevado a cabo todas las reacciones (500 °C como máximo), el  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  no estaría disuelto, y dadas sus estrechas relaciones estructurales con la *espinela* -sobre las que se insistirá más adelante en las conclusiones de este capítulo-, el mecanismo propuesto para la reacción (1), debe ser fundamentalmente el de intercambio catiónico. Sin embargo, habrá de tenerse en cuenta también que en el caso de la reacción con los iones  $\text{Zn}^{2+}$ , se ha trabajado a una temperatura muy por encima del punto de fusión del eutéctico empleado -230 °C-, lo que podría influir en que se diese un mecanismo de reacción mixto (intercambio catiónico y doble descomposición), al encontrarse la ferrita de sodio inmersa en un medio mucho más fluido que, por ejemplo, cuando se trata de la reacción con los iones  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Ni}^{2+}$ . Esto facilitaría en algún sentido, que se diese una solubilización -al menos parcial- de la citada ferrita en el fundido y que por tanto, apareciesen algunos microcristales formados por precipitación.

## IV.2.-Caracterización

### IV.2.1.- Análisis químico mediante Espectrometría de Emisión por fuente de Plasma

La composición de las muestras se ha determinado mediante *Espectrometría de Plasma por Inducción (ICP)*, según se describe en II.2.1. En el análisis se ha determinado el porcentaje en peso del hierro presente en la muestra y el del metal divalente  $M$ ; de los resultados del análisis se ha podido hacer una primera estimación de la fórmula correspondiente, que se ha tomado como punto de partida en el ajuste de los datos de DRX. Para obtener dicha fórmula, se ha tenido en cuenta que presumiblemente, la cantidad de oxígeno del material se corresponde en todos los casos con la estequiométrica, de acuerdo con el proceso de intercambio que se supone ha tenido lugar -reacción (1)-.

Los resultados del análisis -expresados en relación ponderal  $Fe/M$ - de las ocho muestras se recogen en la tabla IV.2.1, junto con la fórmula extraída a partir de dichos resultados, y teniendo en cuenta a su vez la información reportada tras el ajuste de los datos de los espectros Mössbauer, que en algunos casos indicaban la presencia de una segunda fase en la muestra. Esta fórmula se ha tomado como punto de partida en el ajuste de los datos de DRX, con el fin de poder refinar las ocupaciones atómicas. En la misma tabla, figura también el valor de esta relación para el caso de las espinelas estequiométricas  $-MFe_2O_4-$ , lo que permite observar cómo en la mayor parte de los procesos de síntesis llevados a cabo, se obtienen compuestos cuya composición se aparta de la ideal, resultando asimismo materiales hiperestequiométricos respecto al metal divalente. El error en la determinación es, en todos los casos, inferior al 1.5%.

**Tabla IV.2.1: Composición de las espinelas obtenidas por intercambio iónico, así como su comparación con la composición ideal.**

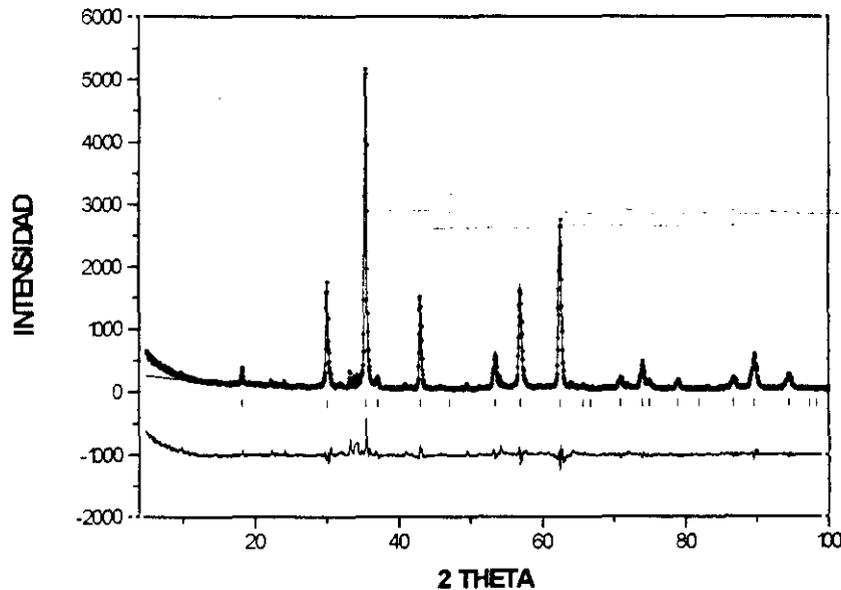
<i>Espinela</i>	<i>Relación ponderal <math>\underline{Fe/M}</math></i> <i>(M: metal divalente)</i>	<i>Fórmula</i>
<i>MAGNESIO</i>		
<i>Ideal</i>	4.65	$MgFe_2O_4$
<b>Mg1</b>	2.44	<b><math>Mg_{1.55}Fe_{1.63}O_4</math></b>
<b>Mg2</b>	2.78	<b><math>Mg_{1.43}Fe_{1.71}O_4</math></b>
<i>COBALTO</i>		
<i>Ideal</i>	1.89	$CoFe_2O_4$
<b>Co1</b>	1.72	<b><math>Co_{1.07}Fe_{1.95}O_4</math></b>
<b>Co2</b>	1.60	<b><math>Co_{1.13}Fe_{1.91}O_4</math></b>
<i>NIQUEL</i>		
<i>Ideal</i>	1.90	$NiFe_2O_4$
<b>Ni1</b>	1.13	<b><math>Ni_{1.43}Fe_{1.71}O_4</math></b>
<b>Ni2</b>	1.41	<b><math>Ni_{1.25}Fe_{1.85}O_4</math></b>
<i>ZINC</i>		
<i>Ideal</i>	1.72	$ZnFe_2O_4$
<b>Zn1</b>	1.72	<b><math>ZnFe_2O_4</math></b>
<b>Zn2</b>	1.48	<b><math>Zn_{1.1}Fe_{1.9}O_4</math></b>

*IV.2.2.- Difracción de Rayos X (DRX)*

Todas las muestras sintetizadas, se han estudiado mediante difracción de rayos X, con lo que se ha comprobado que en todos los casos los materiales así preparados poseen estructura de *espinela* perteneciente al grupo espacial *Fd3m*. Los datos de difracción se han analizado empleando el programa *Fullprof*, basado en el método de *Rietveld* (sección II.2.2.1), lo que ha permitido deducir en una primera aproximación, la distribución catiónica de las fases estudiadas. A la hora de refinar los datos experimentales, se han impuesto algunas restricciones para contemplar los resultados previamente extraídos del análisis químico y la espectroscopia Mössbauer, de modo que las ocupaciones para el hierro y para el metal divalente, en las posiciones *8a* y *16d*, no podían variar independientemente durante el refinamiento; de otro modo no se podría haber llegado a un buen consenso entre todas las técnicas empleadas, dado que en difracción de rayos X, los iones  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  son prácticamente indistinguibles. La ocupación en la posición *16c* se ha refinado de forma independiente respecto a las otras dos mencionadas. Asimismo, se ha refinado el parámetro *u* que define la subred de los iones oxígeno (posición *32e*), aún a sabiendas de que empleando radiación de rayos X, el factor de difusión *f* de elementos ligeros es muy pequeño; no obstante como las posiciones catiónicas de estos últimos son fijas en la estructura y la única variable ha sido la del oxígeno, se ha podido observar que los valores de los índices de acuerdo de los ajustes son más bajos cuando se introduce en el refinamiento dicha posición. En cualquier caso, dado que el valor obtenido para el citado parámetro *u*, ha resultado ser del mismo orden que el encontrado en la bibliografía para la ferrita estequiométrica correspondiente, puede admitirse que se incluya el mismo en el ajuste. La comprobación de la distribución catiónica que parece deducirse de este estudio, se ha podido confirmar en el caso de las muestras **Mg2**, **Co2** y **Ni2**, mediante la obtención de los diagramas de difracción de neutrones (sección IV.2.6); no ha sido posible estudiar la muestra **Zn2** mediante esta técnica, por razones coyunturales, por lo que se prevé realizar su estudio en un período posterior.

IV.2.2.1.- *Resultados e interpretación de los diagramas de DRX*a) -Muestras **Mg1** y **Mg2**

Tal y como se deduce del análisis químico (tabla IV.2.1), la composición de las muestras **Mg1** ( $\text{Mg}_{1.55}\text{Fe}_{1.63}\text{O}_4$ ) y **Mg2** ( $\text{Mg}_{1.43}\text{Fe}_{1.71}\text{O}_4$ ), difiere de la que cabría esperar en base a una reacción de intercambio ideal entre los iones sodio del  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  y los iones  $\text{Mg}^{2+}$ ; en vez de obtener materiales de fórmula general  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , la composición de las mismas indica que parte del hierro existente en el compuesto de partida, se ha perdido, y en su lugar hay una fracción de iones magnesio que se ha incorporado a la estructura<sup>5</sup>. Las figuras IV.2.1 y IV.2.2, representan respectivamente, los diagramas de DRX de las muestras **Mg1** y **Mg2**; en la segunda de ellas, aparecen los índices de Miller correspondientes a la estructura espinela, que servirán de referente para otros diagramas de DRX, dadas las semejanzas existentes entre todos ellos. Asimismo, las tablas IV.2.2 y IV.2.3 recogen los resultados del ajuste de los datos de difracción de ambas muestras.



**Figura IV.2.1: Diagrama de DRX, experimental y calculado, de la muestra Mg1**

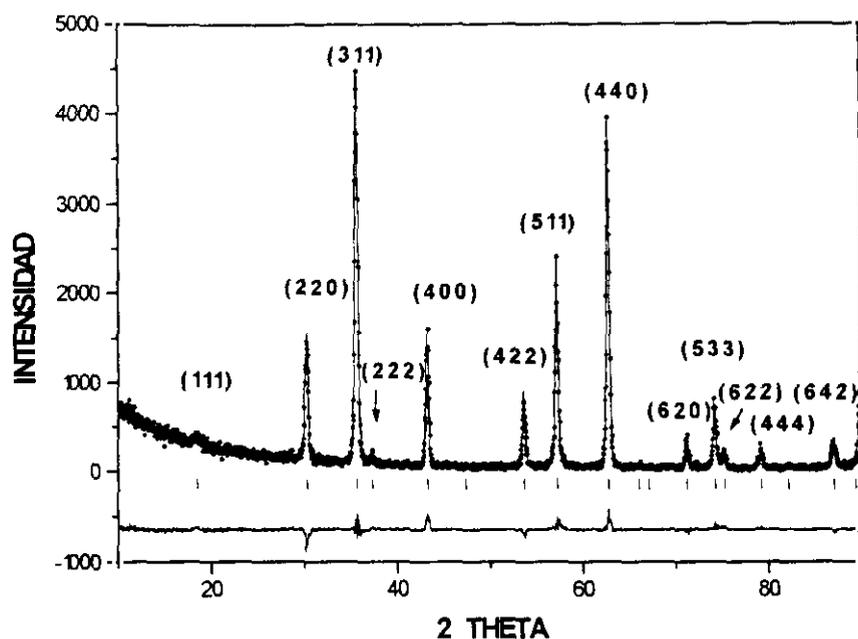


Figura IV.2.2: Diagrama de DRX, experimental y calculado, de la muestra Mg2

Tabla IV.2.2: Reparto catiónico y parámetros de ajuste de la muestra Mg1

Átomo	Posición	x/a	y/b	z/c	Ocupación
Mg	8a	0.0	0.0	0.0	0.09(1)
Fe	8a	0.0	0.0	0.0	0.91(1)
Mg	16d	5/8	5/8	5/8	1.28(2)
Fe	16d	5/8	5/8	5/8	0.72(1)
Mg	16c	1/8	1/8	1/8	0.18(2)
O	32e	u	u	u	4.00

*Parámetros Cristalográficos e índices de acuerdo del ajuste*

$$u = 0.379(2), a_0 = 8.397(2)\text{Å}$$

$$R_p = 11.70\%, R_{wp} = 15.90\%, R_{exp} = 7.80\%, R_B = 7.80\%$$

$$\chi^2 = 4.13$$

Tabla IV.2.3 : Reparto catiónico y parámetros de ajuste de la muestra **Mg2**

Átomo	Posición	x/a	y/b	z/c	Ocupación
Mg	8a	0.0	0.0	0.0	0.06(1)
Fe	8a	0.0	0.0	0.0	0.94(1)
Fe	16d	5/8	5/8	5/8	0.77(2)
Mg	16d	5/8	5/8	5/8	1.23(1)
Mg	16c	1/8	1/8	1/8	0.14(2)
O	32e	u	u	u	4.00

*Parámetros Cristalográficos e índices de acuerdo del ajuste*

$u = 0.382(2), a_0 = 8.392(2)\text{Å}$
$R_p = 14.00\%, R_{wp} = 19.4\%, R_{exp} = 11.5\%, R_B = 5.36\%$
$\chi^2 = 2.88$

El perfil de difracción de rayos X, tanto de la muestra de composición  $\text{Mg}_{1.55}\text{Fe}_{1.63}\text{O}_4$  -figura IV.2.1- como de la de composición  $\text{Mg}_{1.43}\text{Fe}_{1.71}\text{O}_4$  - figura IV.2.2-, es similar al que presenta una espinela de magnesio estequiométrica, por lo que debe existir entre todas ellas una gran relación estructural. El análisis de los datos para las dos muestras -tablas IV.2.2 y IV.2.3-, ha permitido deducir que una fracción del exceso del metal divalente, está ocupando las posiciones octaédricas *16c* del grupo espacial *Fd3m* en el que se describe la estructura espinela; dichas posiciones, por otra parte, se encuentran normalmente vacías en esta estructura, por lo que en lo sucesivo se denominará a las mismas, posiciones “extra”.

En el caso de la muestra **Mg1**, el porcentaje de ocupación de los iones divalentes en posición “extra” corresponde a un 11.6% del total existente (1.55 átomos por fórmula); para la muestra **Mg2**, dicho porcentaje es del 9.8%, evaluado de la misma manera. Del análisis de los datos globales, se puede deducir en ambas muestras, que la mayor parte del magnesio está ocupando posiciones octaédricas, siendo tan solo de un 5.8% -en la **Mg1**- y de un 4.2% -en la **Mg2**-, la cantidad de este catión que ocupa la posición tetraédrica *8a*.

Por su parte, los iones  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentran distribuidos en los dos casos que se están analizando, entre las posiciones *8a* y *16d*. Para la muestra **Mg1** el reparto entre estas dos subredes es 56% y 44% respectivamente; para la **Mg2** los porcentajes correspondientes son 55% y 45%, lo que permite deducir la semejanza que presentan ambas muestras, en lo que a reparto catiónico se refiere. Si se comparan estos porcentajes, con los que se extraen del análisis realizado mediante espectroscopía *Mössbauer* (sección IV.2.4), se puede constatar el buen acuerdo que se ha conseguido en el ajuste de los datos de una y otra técnica; asimismo el valor del *momento magnético* medido para las dos muestras (sección IV.2.5), está en consonancia con la distribución catiónica obtenida.

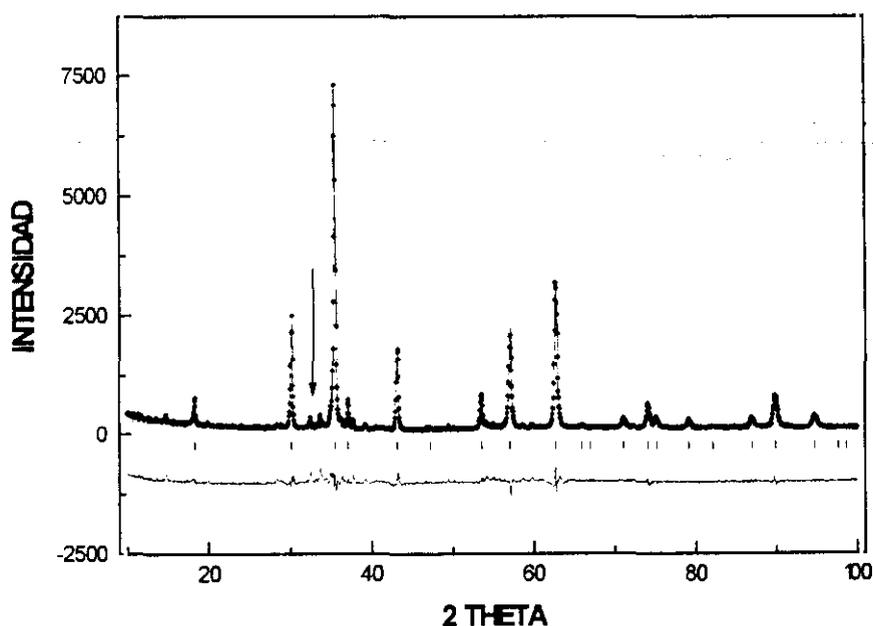
El diagrama de DRX de la muestra **Mg1**, indica que existe también en la misma, una impureza de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  -observable en las reflexiones de baja intensidad que aparecen alrededor de los  $33^\circ$ ; la espectroscopía *Mössbauer*, por su parte, va a confirmar que en efecto esta impureza se corresponde con la *hematita*. Como ya se comentó al inicio de este capítulo en relación a las condiciones de síntesis, es explicable que aparezca este óxido en el transcurso de la reacción de intercambio, si las condiciones de la misma no garantizan ausencia total de humedad, para impedir así la hidrólisis del  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (sección III.1).

#### b) -Muestras **Co1** y **Co2**

En el caso de las dos ferritas de cobalto obtenidas por intercambio catiónico, es también destacable, en primer lugar, cómo su composición se aleja de la que cabría esperar de una reacción de intercambio ideal. La composición  $\text{Co}_{1.07}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$  de la muestra **Co1** y  $\text{Co}_{1.13}\text{Fe}_{1.91}\text{O}_4$  de la **Co2**, pone de manifiesto la existencia de un exceso de iones  $\text{Co}^{2+}$  -y consecuentemente un defecto de iones  $\text{Fe}^{3+}$ -, respecto a la fórmula,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , de la ferrita de cobalto estequiométrica; los diagramas de DRX de ambas, se representan en las figuras IV.2.3 y IV.2.4, en los que puede a primera vista apreciarse, como su perfil se corresponde con el característico de un material de estructura

espinela. El ajuste de los datos se encuentra recogido en las tablas IV.2.4 y IV.2.5, respectivamente para las muestras **Co1** y **Co2**.

De los citados ajustes se ha determinado el reparto catiónico existente en las dos muestras analizadas, si bien en estos casos hay que indicar, que para los rayos X, tanto los iones  $\text{Co}^{2+}$  como los  $\text{Fe}^{3+}$ , son prácticamente indistinguibles. No obstante, hay que destacar que los mejores índices de acuerdo en el refinamiento de los datos, se consiguen cuando se incluyen en el mismo iones  $\text{Co}^{2+}$  en las posiciones *16c*. El porcentaje de estos iones en la posición "extra", es de 20.5% para la muestra **Co1** y 16.8% para la **Co2**. Para los iones  $\text{Fe}^{3+}$  la distribución catiónica obtenida, indica un reparto de los mismos entre las posiciones *8a* y *16d*, tanto en una muestra como en la otra, resultando igualmente semejantes las distribuciones catiónicas que se obtienen para las dos ferritas estudiadas, si bien en el caso de la muestra **Co2**, la totalidad de los iones  $\text{Co}^{2+}$ , se encuentran en posiciones octaédricas. El valor del *momento magnético* medido en ambas muestras (sección IV.2.5), se corresponde con la distribución catiónica obtenida aquí -dentro de los límites de error propios-, por lo que puede ser considerada válida.



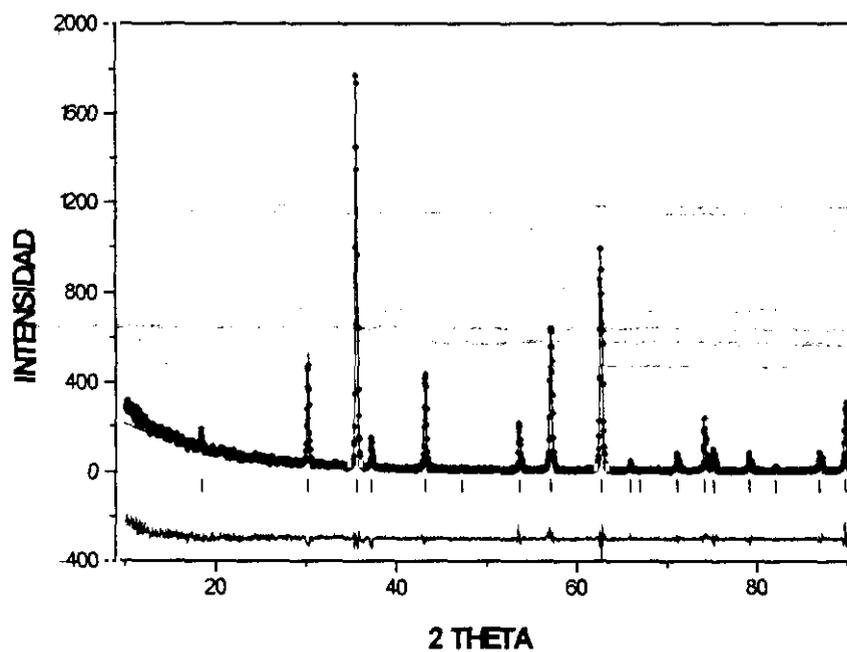
**Figura IV.2.3:** Diagrama de DRX, experimental y calculado, de la muestra **Co1**

Tabla IV.2.4: Reparto catiónico y parámetros de ajuste de la muestra Co1

Átomo	Posición	x/a	y/b	z/c	Ocupación
Co	8a	0.0	0.0	0.0	0.18(1)
Fe	8a	0.0	0.0	0.0	0.82(2)
Co	16d	5/8	5/8	5/8	0.67(1)
Fe	16d	5/8	5/8	5/8	1.13(1)
Co	16c	1/8	1/8	1/8	0.22(1)
O	32e	u	u	u	4.00

*Parámetros Cristalográficos e índices de acuerdo del ajuste*

$u = 0.381(2), a_0 = 8.380(2)\text{Å}$
$R_p = 10.5\%, R_{wp} = 13.7\%, R_{exp} = 4.70\%, R_B = 12.30\%$
$\chi^2 = 6.68$

Figura IV.2.4: Diagrama de DRX, experimental y calculado, de la muestra Co2

**Tabla IV.2.5: Reparto catiónico y parámetros de ajuste de la muestra Co2**

Átomo	Posición	x/a	y/b	z/c	Ocupación
Fe	8a	0.0	0.0	0.0	0.88(1)
Co	16d	5/8	5/8	5/8	0.94(1)
Fe	16d	5/8	5/8	5/8	1.02(1)
Co	16c	1/8	1/8	1/8	0.19(1)
O	32e	u	u	u	4.00

*Parámetros Cristalográficos e índices de acuerdo del ajuste*

$u = 0.381(1), a_0 = 8.403(2)\text{Å}$ ,
$R_p = 15.6\%, R_{wp} = 19.9\%, R_{exp} = 8.82\%, R_B = 7.71\%$ ,
$\chi^2 = 5.10$

Hay que destacar asimismo, que en el diagrama de DRX de la muestra Co1, son apreciables reflexiones (entre  $30$  y  $35^\circ$ ), que indican la existencia de impurezas. Una de esas reflexiones es, por su espaciado, perfectamente identificable con la presencia de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que igual que en el caso de la muestra Mg1, se habría formado por la posible hidrólisis del  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ; respecto a la otra, cabría hacerla corresponder con una fracción de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  formada en el curso del proceso y originada por la fácil oxidación de los iones  $\text{Co(II)}$  a  $\text{Co(III)}$  en estas condiciones (reacción al aire y cierto grado de humedad). El óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , tiene igualmente estructura espinela por lo que su diagrama de DRX es prácticamente igual al del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (o fase relacionada), sin embargo, la reflexión ( $220$ ), aparece a un ángulo algo mayor en el primer caso que en el segundo, de aquí que pudiera asignarse la misma a la formación de dicho óxido<sup>6</sup>.

### c) -Muestras Ni1 y Ni2

Los diagramas de DRX de las muestras  $\text{Ni}_{1.43}\text{Fe}_{1.71}\text{O}_4$  y  $\text{Ni}_{1.25}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$  se representan respectivamente en las figuras IV.2.5 y IV.2.6, constatándose asimismo su semejanza con el de la ferrita estequiométrica  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Los resultados de los ajustes de

los datos de difracción, están recogidos en las tablas IV.2.6 y IV.2.7, respectivamente para las muestras Ni1 y Ni2.

De nuevo nos encontramos en este caso, con algo que ya viene siendo común en todas las reacciones de intercambio realizadas, y es la formación de fases con hiperestequiometría respecto al metal divalente <sup>5</sup>.

De igual modo que en el estudio realizado sobre las ferritas de cobalto, hay que destacar que para las muestras intercambiadas con níquel, los rayos X no van a poder distinguir inequívocamente entre los iones  $\text{Ni}^{2+}$  y los  $\text{Fe}^{3+}$ ; no obstante y como en aquél caso, los mejores índices de acuerdo se van a obtener cuando se incluyen en el mismo, iones  $\text{Ni}^{2+}$  en las posiciones *16c*. El porcentaje de ocupación en esta posición "extra" ha sido de un 16.8% para la muestra Ni1 y de un 14.4% para la Ni2. Hay que resaltar asimismo, la presencia de reflexiones ajenas a la fase espinela, en el caso de la muestra Ni1 (entre 30 y 35°), que por su espaciado caben asignarse a la formación de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y de  $\beta\text{-FeO(OH)}$ , ambos compuestos probablemente originados por la hidrólisis del  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ; la espectroscopía *Mössbauer* va a confirmar por su parte, estos supuestos.

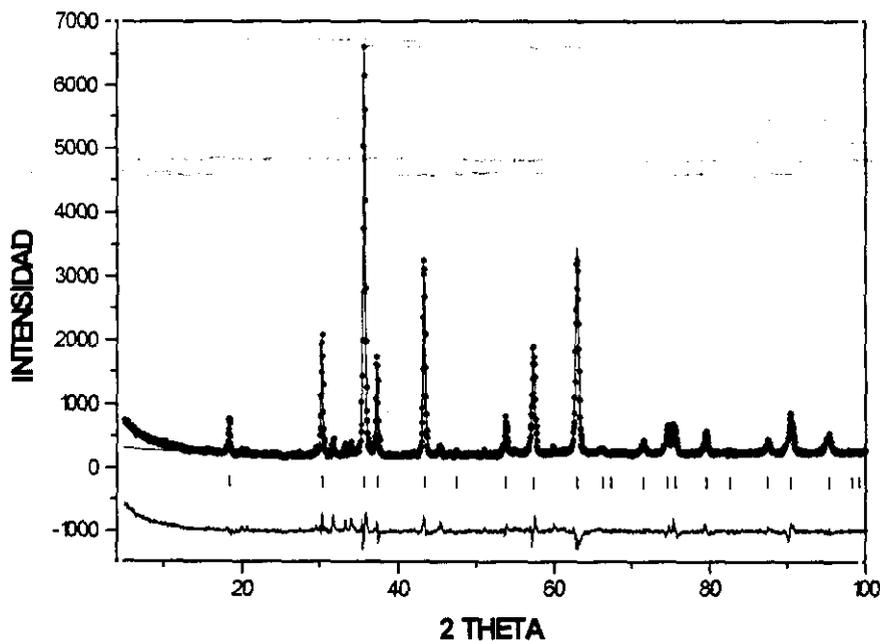


Figura IV.2.5: Diagrama de DRX, experimental y calculado, de la muestra Ni1

Tabla IV.2.6: Reparto catiónico y parámetros de ajuste de la muestra Ni1

Átomo	Posición	x/a	y/b	z/c	Ocupación
Fe	8a	0.0	0.0	0.0	0.89(1)
Ni	16d	5/8	5/8	5/8	1.19(1)
Fe	16d	5/8	5/8	5/8	0.81(1)
Ni	16c	1/8	1/8	1/8	0.24(1)
O	32e	u	u	u	4.00

Parámetros Cristalográficos e índices de acuerdo del ajuste

$u = 0.379(2)$ , $a_0 = 8.347(2)\text{Å}$ ,
$R_p = 8.90\%$ , $R_{wp} = 11.70\%$ , $R_{exp} = 5.40\%$ , $R_B = 6.20\%$ ,
$\chi^2 = 4.63$

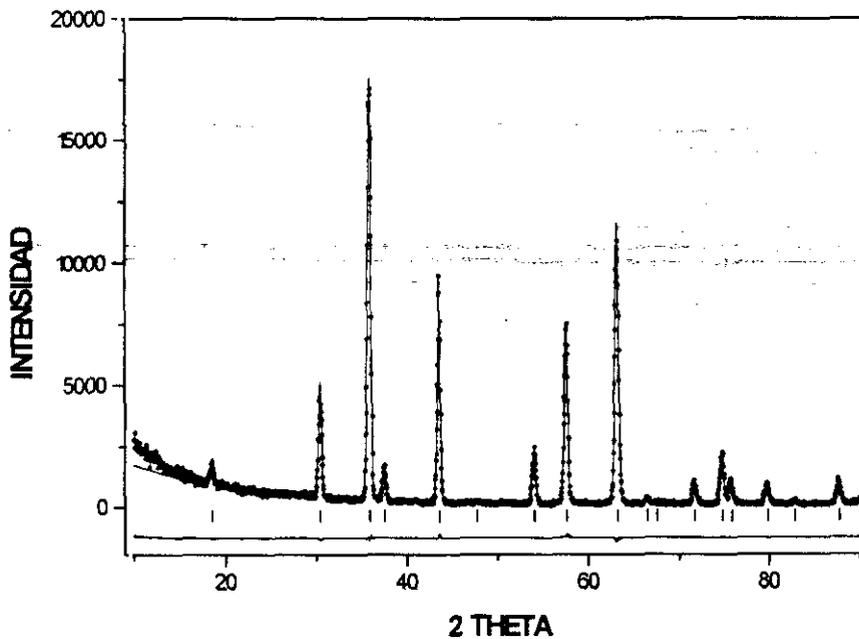


Figura IV.2.6 : Diagrama de DRX, experimental y calculado, de la muestra Ni2

**Tabla IV.2.7: Reparto catiónico y parámetros de ajuste de la muestra Ni2**

Átomo	Posición	x/a	y/b	z/c	Ocupación
Fe	8a	0.0	0.0	0.0	0.92(1)
Ni	16d	5/8	5/8	5/8	1.07(1)
Fe	16d	5/8	5/8	5/8	0.93(1)
Ni	16c	1/8	1/8	1/8	0.18(1)
O	32e	u	u	u	4.00

**Parámetros Cristalográficos e índices de acuerdo del ajuste**

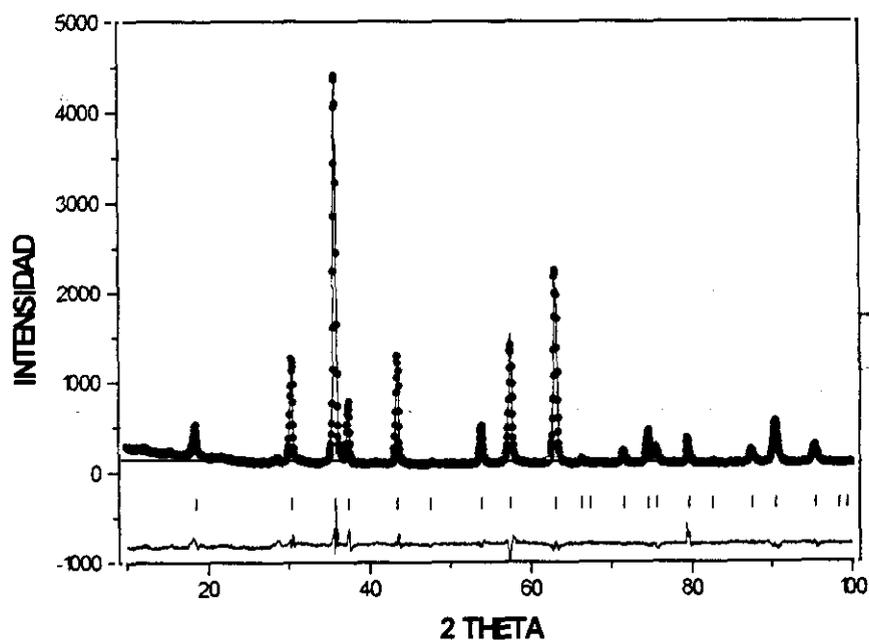
$u = 0.380(2), a_0 = 8.342(3)\text{Å}$ ,	
$R_p = 13.60\%, R_{wp} = 17.5\%, R_{exp} = 8.72\%, R_B = 7.65\%$ ,	
$\chi^2 = 2.88$	

La distribución catiónica deducida de los datos de DRX, tanto para la muestra Ni1 como para la Ni2, está en consonancia con el valor del *momento magnético* obtenido para ambas, así como con el ajuste de los espectros *Mössbauer*. Por otro lado, puede ponerse de manifiesto, que en los tres casos estudiados de intercambios con Mg, Co y Ni, las espinelas obtenidas pueden ser consideradas como mixtas. No obstante, para poder confirmar la compleja distribución catiónica extraída de este estudio, fue necesario un estudio mediante difracción de neutrones (muestras Mg2, Co2 y Ni2).

#### d) -Muestras Zn1 y Zn2

Un primer examen mediante DRX de la muestra Zn1, mostró la presencia de ZnO como impureza, junto con la formación de una fase mayoritaria de estructura espinela. Dicha impureza fue fácilmente eliminada mediante lavado con disolución de HNO<sub>3</sub> al 20%. El hecho de que el exceso de metal divalente que en todos los casos se viene empleando para la preparación de las muestras por intercambio catiónico, se segregue en este caso en forma de óxido de zinc, va a explicar en principio, por qué la composición de la muestra Zn1 se ajusta al caso de la espinela estequiométrica.

El refinamiento de los datos de DRX, del producto lavado, ha permitido deducir la ocupación de los iones en las posiciones tetraédricas  $-8a-$  y octaédricas  $-16d-$ , resultando en este caso una distribución catiónica que se corresponde con una espinela *directa (normal)*: los iones  $Zn^{2+}$  se alojan en la subred tetraédrica mientras que los iones  $Fe^{3+}$  están ocupando la totalidad de las posiciones octaédricas. De este modo, se deduce que la espinela de zinc preparada por intercambio iónico según el procedimiento descrito para la muestra **Zn1**, es semejante a la que se obtiene por síntesis cerámica. La obtención de las curvas de *Magnetización* frente al *Campo Magnético* aplicado,  $M f(H)$ , y la espectroscopia *Mössbauer*, van a confirmar igualmente este hecho. La figura IV.2.7 muestra el diagrama de difracción experimental y el calculado para la muestra **Zn1**; por su parte, la tabla IV.2.8, recoge los resultados del ajuste y el reparto catiónico deducido del mismo.



**Figura IV.2.7:** Diagrama de DRX, experimental y calculado, de la muestra **Zn1**

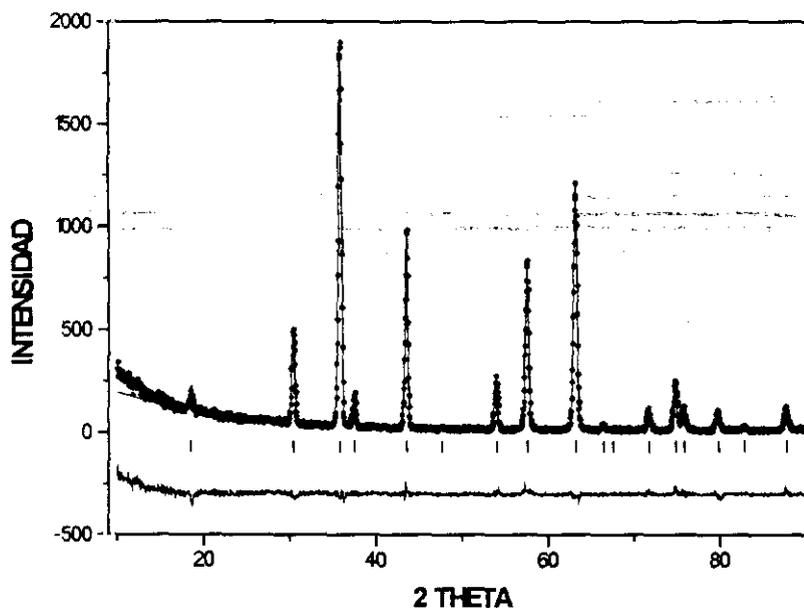
Tabla IV.2.8: Reparto catiónico y parámetros de ajuste de la muestra Zn1

Átomo	Posición	x/a	y/b	z/c	Ocupación
Zn	8a	0.0	0.0	0.0	1.00(1)
Fe	16d	5/8	5/8	5/8	2.00(1)
O	32e	u	u	u	4.00

*Parámetros Cristalográficos e índices de acuerdo del ajuste*

$u = 0.380(2), a_0 = 8.442(2)\text{Å}$					
$R_p = 10.0\%, R_{wp} = 14.0\%, R_{exp} = 4.69\%, R_B = 4.27\%$					
$\chi^2 = 8.89$					

Sin embargo, cuando la reacción se lleva a cabo en las condiciones descritas para la muestra Zn2, la distribución catiónica que se obtiene al ajustar los datos de DRX, permite deducir que el material obtenido presenta estructura de espinela prácticamente *inversa*; es decir, los iones  $Zn^{2+}$  están mayoritariamente ocupando posiciones octaédricas y los iones  $Fe^{3+}$  se encuentran repartidos entre las dos subredes octaédrica y tetraédrica. La figura IV.2.8 muestra el diagrama experimental y el calculado para esta muestra.

Figura IV.2.8: Diagrama de DRX, experimental y calculado, de la muestra Zn2

La tabla IV.2.9, expresa por su parte, los resultados del ajuste de los datos de difracción, para la muestra **Zn2** junto con el reparto catiónico obtenido. Dicho reparto se verá asimismo confirmado, a través del estudio realizado mediante espectroscopía *Mössbauer* y por la obtención de las curvas de *Magnetización a Saturación*.

**Tabla IV.2.9: Reparto catiónico y parámetros de ajuste de la muestra Zn2**

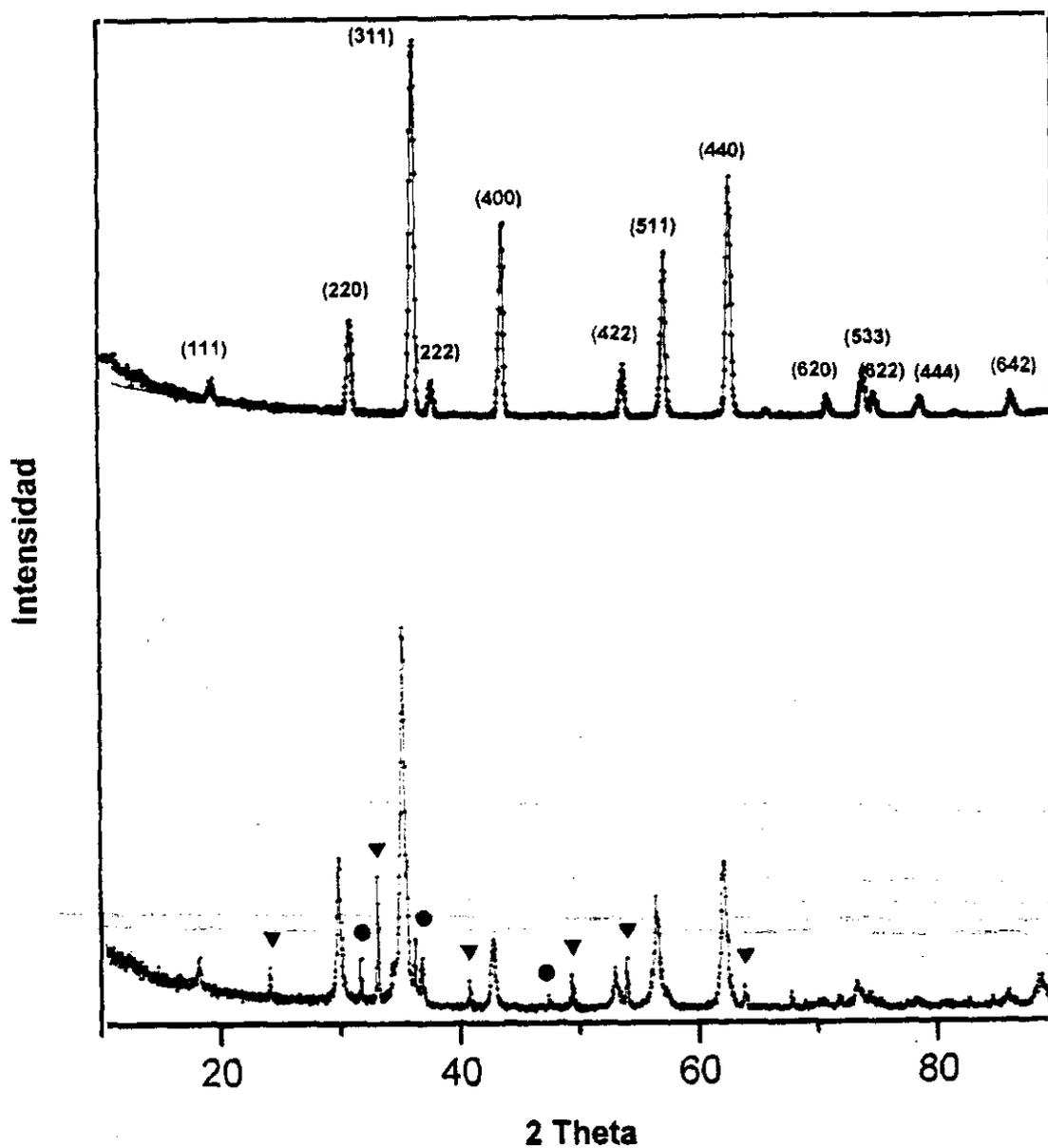
Átomo	Posición	x/a	y/b	z/c	Ocupación
Zn	8a	0.0	0.0	0.0	0.07(1)
Fe	8a	0.0	0.0	0.0	0.93(1)
Zn	16d	5/8	5/8	5/8	1.03(1)
Fe	16d	5/8	5/8	5/8	0.97(1)
O	32e	u	u	u	4.00

*Parámetros Cristalográficos e índices de acuerdo del ajuste*

$u = 0.382(2), a_0 = 8.443(3)\text{Å}$
$R_p = 13.8\%, R_{wp} = 17.7\%, R_{exp} = 8.69\%, R_B = 8.17\%$
$\chi^2 = 4.13$

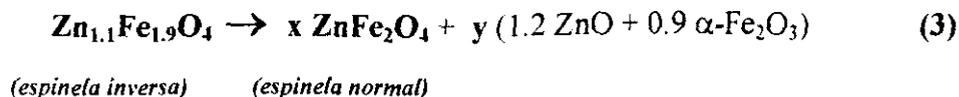
Para conocer la estabilidad de la muestra **Zn2**, se sometió la misma a un tratamiento térmico a 1000 °C, durante 24 horas, comprobándose a través del diagrama de DRX obtenido posteriormente, la aparición de reflexiones nuevas, además de las características de la estructura espinela. La identificación de las primeras se corresponde con la formación de las fases  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y ZnO. La figura IV.2.9 muestra los diagramas de DRX de la muestra antes (superior) y después (inferior) del proceso de calentamiento; en el primero de ellos, figuran los índices de Miller correspondientes a la estructura espinela.

Esta descomposición parece indicar, el carácter metaestable de la fase de composición  $\text{Zn}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$  preparada por intercambio catiónico, dada su transformación parcial, por efecto de la temperatura, en los óxidos de zinc y de hierro y en una espinela de estructura *normal*. La reacción (3), reflejaría el proceso que podría haber tenido lugar.



**Figura IV.2.9:** Diagramas de DRX de la muestra  $Zn_2(Zn_{1.1}Fe_{1.9}O_4)$ , antes (diagrama superior) y después (diagrama inferior) del tratamiento térmico a 1000 °C, temperatura a la que se observa su descomposición parcial en los óxidos ZnO (●) y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▼)





La espectroscopía *Mössbauer* va a poner de manifiesto la validez de este supuesto y permitirá dar una estimación de los valores de  $x$  e  $y$ . Por otro lado, resulta fácilmente explicable que se origine la espinela *normal*, dada la fuerte tendencia del  $\text{Zn}^{2+}$  a ocupar posiciones tetraédricas (sección I.3.3), por lo que sólo bajo condiciones que parecen ser bastante críticas, es posible conseguir la ferrita de zinc *inversa*.

En la bibliografía se ha encontrado algún ejemplo de ferritas de zinc, en los que este catión ocupa posiciones octaédricas, si bien la composición de las fases en las que se da esta situación, difiere del caso aquí presentado y el grado de ocupación es asimismo menor<sup>7,8</sup>

Conviene en este punto realizar un estudio comparativo de los diagramas de DRX de las diferentes ferritas de zinc sintetizadas. Dicho estudio se va a enfocar en relación al análisis de la intensidad de algunas de las reflexiones que se muestran más sensibles a las modificaciones del reparto catiónico, de acuerdo con las variaciones sufridas por el *factor de estructura*, de las mismas, según sean espinelas *directas* o *inversas*.

En la tabla IV.2.10 se muestran los valores de las intensidades relativas, para cada reflexión ( $hkl$ ), de las muestras **Zn1** y **Zn2**, así como las correspondientes a la fase *espinela* surgida por calentamiento a 1000 °C de la muestra **Zn2**, denominada **Zn2 (tratada)**. En la última columna, aparecen las intensidades relativas para la ferrita de zinc bibliográfica (*espinela directa*). En el plano (+00), marcado en negrita, se observan diferencias de intensidad según se trate de *espinela directa* o *inversa*, y será por ello analizado posteriormente.

**Tabla IV.2.10: Intensidades relativas observadas en los DRX de las muestras intercambiadas con zinc; comparación con las bibliográficas**

<i>hkl</i>	$(I/I_0)_{ob}$			$(I/I_0)_B$
	Zn1	Zn2	Zn2 (tratada)	
(111)	10	9	7	7
(220)	26	26	42	35
(311)	100	100	100	100
(222)	15	11	14	6
(400)	29	51	21	17
(422)	11	14	14	12
(511)	33	45	32	30
(440)	42	65	42	30

$(I/I_0)_{ob}$  : Observadas;  $(I/I_0)_B$  : Bibliográficas

Para un plano cualquiera de la estructura espinela, la intensidad difractada ( $I_{hkl}$ ) depende del *factor de estructura* ( $F_{hkl}$ ), de acuerdo con la relación:

$$(F_{hkl})^2 = I_{hkl} \quad (4)$$

A su vez dicho plano estará constituido por los iones oxígeno y los cationes que ocupen la subred tetraédrica **-A-** y/o la octaédrica **-B-**. Si se llaman respectivamente  $f_o$ ,  $f_A$  y  $f_B$ , a los *factores atómicos de difusión* del oxígeno, y a los de los iones situados en **A** y en **B**, el *factor de estructura* será:

$$F_{hkl} = \Sigma f_i = \alpha f_o + \beta f_A + \gamma f_B \quad (5)$$

siendo  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , los coeficientes de difracción característicos de cada plano de la estructura espinela, que permiten clasificar a los mismos en seis clases <sup>9</sup>, de acuerdo igualmente con los valores de la expresión  $(h^2+k^2+l^2)$ . En la tabla IV.2.11 aparecen los valores de los citados coeficientes y la clasificación mencionada.

**Tabla IV.2.11: Coeficientes de difracción y clasificación de los planos de la estructura espinela**

Clase	$h^2+k^2+l^2$	$\alpha$ (oxígeno)	$\beta$ (Sitio A)	$\gamma$ (Sitio B)
<i>a</i>	$32n$	4	1	2
<i>b</i>	$16n + 11$	0	$\sqrt{2}/2$	1
<i>c</i>	$16(2n + 1)$	4	-1	2
<i>d</i>	$32n + 12$	-4	0	2
<i>e</i>	$16n + 8$	0	1	0
<i>f</i>	$16n + 3$	0	$-\sqrt{2}/2$	1
	$(0 \leq n \leq 5)$			

Si se analiza, por ejemplo, el plano (*400*), la suma  $(h^2+k^2+l^2) = 16$ , por lo que pertenecerá a la clase *c* con  $n = 0$ . El factor de estructura por tanto valdría:

$$F_{400} = 4f_O - f_A + 2f_B \quad (6)$$

de acuerdo con los valores de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  correspondientes a la clase *c* de la tabla IV.2.11.

Si se supone que la espinela tiene estructura *directa* (en **A** los iones divalentes y en **B** los trivalentes -para el caso que nos ocupa  $Zn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  respectivamente-), el factor de estructura correspondiente ( $F_{400}^D$ ) se podría expresar:

$$F_{400}^D = 4f_O - f_{Zn} + 2f_{Fe} \quad (7)$$

Este podría ser el caso de la muestra **Zn1** y de la fase espinela obtenida en el tratamiento térmico de la Zn2 ( muestra **Zn2 tratada**). La intensidad difractada pues, por el plano (*400*), según este reparto catiónico, depende de los factores atómicos de

difusión de los dos cationes presentes  $Zn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , además, obviamente, del factor de difusión del oxígeno.

Si por el contrario, se trata de una espinela con estructura *inversa*, (en **A** la mitad de los iones trivalentes y en **B** la otra mitad más los iones divalentes), el factor de estructura sería ahora:

$$F_{400}^I = 4f_O - f_{Fe} + (f_{Fe} + f_{Zn}) = 4f_O + f_{Zn} \quad (8)$$

Comparando las ecuaciones (7) y (8), puede deducirse, que el plano (400), se debe mostrar sensible a que la espinela posea distribución *directa* o *inversa*, ya que en el segundo de los supuestos, la intensidad difractada va a depender -sin considerar al oxígeno- sólo del *factor atómico de difusión* del catión divalente.

Así pues, y de acuerdo con el análisis hecho a la reflexión (400), podría encontrarse una explicación al valor más elevado de intensidad que presenta la misma, en el caso de la muestra **Zn2**, (espinela *inversa*), si se compara con la observada para la fase resultante de su tratamiento térmico o bien con la muestra **Zn1**, (espinelas *directas*). Lo mismo puede decirse al compararla con los datos bibliográficos (tabla IV.2.10).

#### IV.2.3.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

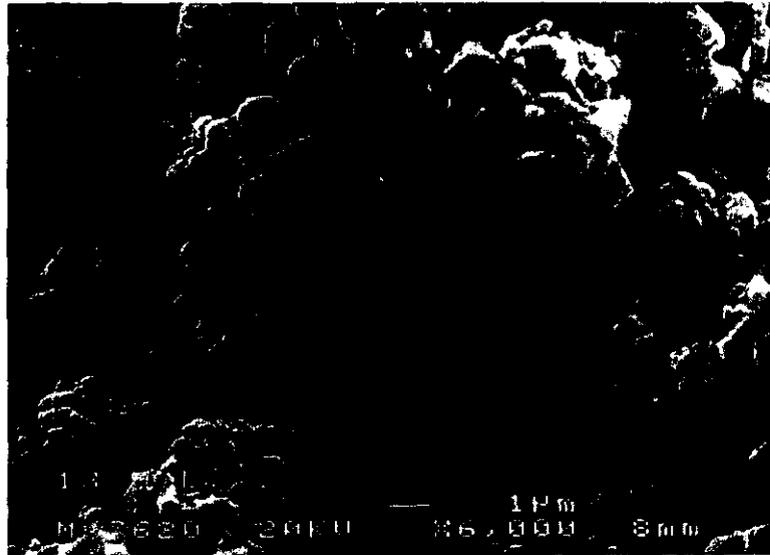
La morfología de las muestras ha sido estudiada mediante SEM; para tal estudio se han seleccionado aquellas cuya reacción de síntesis se efectuó en ampolla de Pyrex, empleando cloruros como medio fundente, es decir, las que llevan numeración 2 (**Mg2**, **Co2**, **Ni2** y **Zn2**). El criterio para hacer esta selección, ha sido teniendo en cuenta la pureza de las fases obtenidas, observada a través de su diagrama de DRX.

Las figuras IV.2.10, IV.2.11, IV.2.12 y IV.2.13, representan respectivamente, las micrografías de las muestras **Mg2**, **Co2**, **Ni2** y **Zn2**. La observación de las mismas permite sacar algunas conclusiones que pueden ser relacionadas con el proceso de síntesis llevado a cabo.

Puede deducirse, en primer lugar, el predominio de formas planas, bien triangulares bien hexagonales, en las partículas que conforman las distintas muestras, y que recuerdan al material de partida  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> (figura III.1.13). Especialmente se hace esto patente en las figuras IV.2.12 y IV.2.13, que se corresponden con las muestras de composición Ni<sub>1/25</sub>Fe<sub>1/35</sub>O<sub>4</sub> y Zn<sub>1/1</sub>Fe<sub>1/1</sub>O<sub>4</sub>.

De otra parte, se puede observar igualmente una textura laminar -micácea- en las micrografías de las figuras IV.2.12 y IV.2.10, lo que podría indicar que la reacción de intercambio catiónico sucede por un mecanismo topotáctico, en el que se preserva, al menos en parte, la morfología de la ferrita de sodio inicial. Este hecho, se estableció asimismo en el caso de los productos resultantes de la hidrólisis del óxido  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> (sección III.1.2.4), con lo que parece manifestarse como una característica común de las diferentes reacciones que se han llevado a cabo sobre la citada ferrita de sodio.

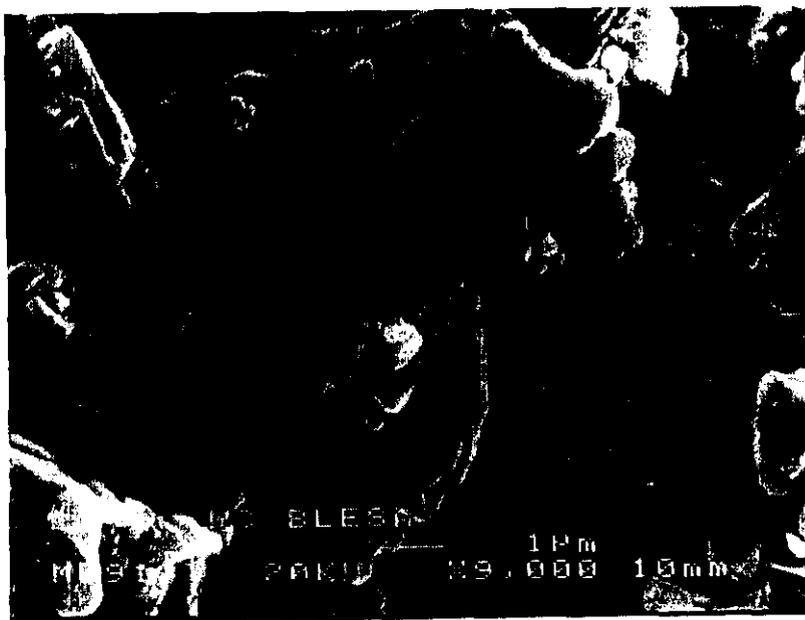
También cabe señalar, figuras IV.2.11 y IV.2.13, la aparición de partículas tridimensionales de forma octaédrica -morfología usualmente aparecida en las ferritas de estructura *espinela*- junto con las ya citadas de morfología plana, lo que se podría explicar si se tiene en cuenta que probablemente en estos dos casos, parte del  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> se pudiera haber disuelto en el medio fundido, con lo que el material correspondiente se habría formado por dos vías distintas, la del intercambio catiónico -mayoritaria- y la de la precipitación por doble descomposición.



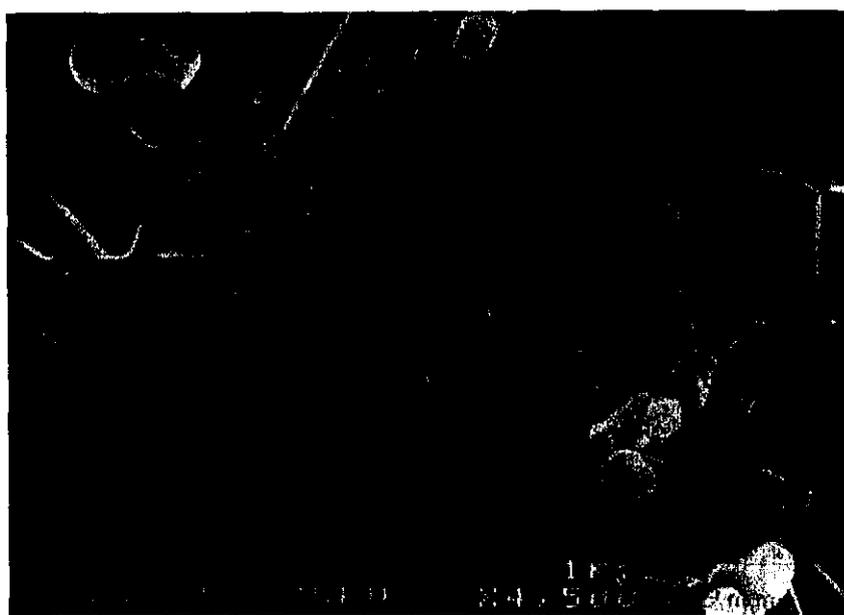
*Figura IV.2.10: Micrografía de la muestra Mg2*



*Figura IV.2.11: Micrografía de la muestra Co2*



*Figura IV.2.12: Micrografía de la muestra Ni2*



*Figura IV.2.13: Micrografía de la muestra Zn2*

#### *IV.2.4.- Espectroscopía Mössbauer (EM)*

Como es sabido y se viene comentando en capitulos precedentes, la EM es una tecnica muy sensible al entorno cristalografico y estado de oxidación del hierro, por lo que el estudio efectuado mediante dicha técnica a las muestras que aqui se presentan, hace posible que se pueda establecer la distribución catiónica al ajustar los datos de DRX, teniendo en cuenta los resultados experimentales de los espectros Mössbauer. La adquisición de datos así como su ajuste, se realizó según se ha descrito en II.2.5.

De acuerdo con los casos estudiados, se presentan dos situaciones bien diferenciadas. En el caso de las ferritas de níquel y zinc, la resolución de la EM permite distinguir de forma inequívoca el reparto del  $Fe^{3+}$  en las posiciones tetraédrica y octaédrica de la estructura espinela: por el contrario, para las ferritas de magnesio y cobalto, la diferencia de los valores de los parámetros hiperfinos, encontrados para una y otra posición, es tan pequeña, que la asignación de los mismos caería dentro del límite de resolución de la propia técnica. En estos casos, resulta difícil hacer corresponder un porcentaje de ocupación que revele la realidad estructural de la muestra analizada y por ello, sólo con la información que suministra la EM, no seriamos capaces de llegar a una conclusión definitiva y segura en cuanto a la distribución catiónica de los compuestos presentados. No obstante, con la información adicional que suministran las técnicas de difracción (rayos X y/o Neutrones) así como con las medidas magnéticas, creemos haber podido dar una respuesta altamente satisfactoria al objetivo propuesto.

Nos hemos visto obligados a realizar la adquisición de los espectros a distintas temperaturas, obteniendo para cada muestra el espectro a temperatura ambiente -RT- y a la temperatura de nitrógeno líquido -N<sub>2</sub> L-, con objeto de que al enfriar se pudiese tener mejor resolución en los mismos. Como es conocido a bajas temperaturas los campos magnéticos aumentan y tienden a la saturación; sin embargo, como el aumento producido para las distintas especies de hierro es prácticamente el mismo, en algunos casos no se ha conseguido clarificar este extremo todo lo deseado.

Los espectros están constituidos mayoritariamente, excepto algunos relativos a las muestras de zinc por sextetes. El ajuste de los mismos, revela la existencia de especies de hierro con campos magnéticos hiperfinos atribuibles a  $\text{Fe}^{3+}$ , que se asignan a dos posiciones cristalográficas no equivalentes (tetraédrica y octaédrica). El criterio tomado para la distribución de entornos en el ajuste de los datos experimentales, ha sido tratado en la sección III.2.2.4, y fue extraído de los estudios sistemáticos llevados a cabo en diferentes ferritas de estructura *espinela*<sup>10</sup>. Para mayor claridad en la discusión de esta sección se expone de nuevo este criterio, el cual de forma resumida establece que:

-el valor del *desplazamiento isomérico* **-IS** o  $\delta$ -, aumenta en la secuencia:

$$\delta(\text{tetraédrico Fe}^{3+}) < \delta(\text{octaédrico Fe}^{3+}) < \delta(\text{tetraédrico Fe}^{2+}) < \delta(\text{octaédrico Fe}^{2+});$$

- el *desdoblamiento cuadrupolar*  **$-\Delta Q$** - tanto para  $\text{Fe}^{2+}$  como para  $\text{Fe}^{3+}$ , cuando están en entornos de simetría cúbica es cero; en caso contrario se cumple siempre que  $\Delta Q(\text{Fe}^{3+}) < \Delta Q(\text{Fe}^{2+})$ ;

- El valor del *campo magnético hiperfino* **-H-** para el  $\text{Fe}^{2+}$  es menor que el correspondiente al  $\text{Fe}^{3+}$ .

Para calcular el porcentaje de ocupación del hierro en las subredes octaédrica y tetraédrica, se ha hecho la suposición de que el factor  $f$  (*factor de Lamb-Mössbauer*), que representa la probabilidad de efecto Mössbauer, es igual en ambas y por tanto del área resonante de cada subespectro, se puede deducir el valor de la población de la especie correspondiente (Anexo 2). Igualmente, en alguna de las muestras se puede encontrar una tercera especie de  $\text{Fe}^{3+}$  que, por el valor de su área resonante, estaría presente como impureza. Sus parámetros hiperfinos característicos permiten deducir que se trata -prácticamente en todos los casos- del óxido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Los diagramas de DRX por su parte, confirman también su presencia (muestras **Mg1**, **Co1** y **Ni1**). El porcentaje estimado para esta especie, permite deducir de la cantidad de hierro, la que se correspondería con el óxido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , y así establecer la composición de la fase de

estructura espinela. En todas las figuras la notación **A**, se referirá a los espectros acumulados a RT, mientras que la **B** indicará el registro hecho a la temperatura de N<sub>2</sub> L.

#### *IV.2.4.1.- Resultados e interpretación de los espectros Mössbauer*

##### a) -Muestras **Mg1** y **Mg2**

Las figuras IV.2.14 y IV.2.15, representan los espectros de las muestras **Mg1** y **Mg2** respectivamente. Para la muestra **Mg1**, el ajuste de los datos revela la existencia de tres posiciones para el hierro en las que el valor del campo magnético hiperfino es distinto; uno de ellos, de valor 51.5 T, es equivalente a un 10% de área resonante total del hierro analizado, y se correspondería con  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presente en esta muestra como impureza <sup>11</sup>. El 90% restante, se reparte en dos tipos de Fe<sup>3+</sup> situados en entornos cristalográficos distintos, octaédrico y tetraédrico.

En el caso de la muestra **Mg2**, los datos experimentales se han ajustado con dos valores de campo magnético hiperfino, que se atribuyen al Fe<sup>3+</sup> presente en la muestra, distribuido en las dos subredes típicas de la estructura espinela.

Los parámetros hiperfinos que resultan del ajuste quedan recogidos en la tabla IV.2.12, junto con la estimación de la ocupación del hierro trivalente en las dos subredes tetraédrica y octaédrica. Se da un valor único de los parámetros Mössbauer, ya que resultan ser del mismo orden, para las dos muestras. Los valores de la ocupación a su vez, se han obtenido promediando entre los ajustes de los espectros a RT y a N<sub>2</sub> L. El reparto de los iones Fe<sup>3+</sup> obtenido, está en concordancia con el que se obtiene al ajustar los datos de DRX -tablas IV.2.2 y IV.2.3-, así como con el valor del momento magnético encontrado para estas muestras (sección IV.2.5).

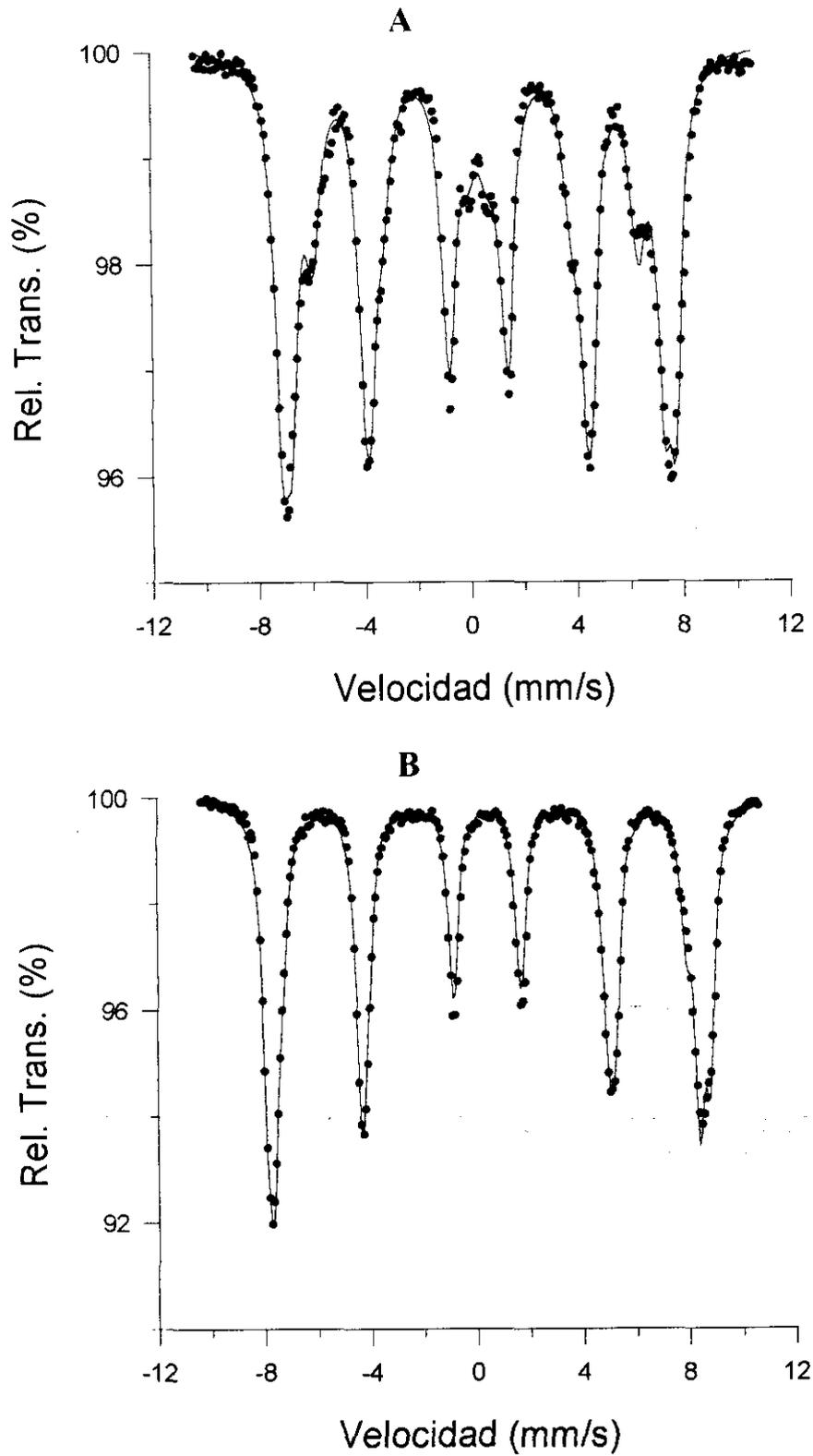
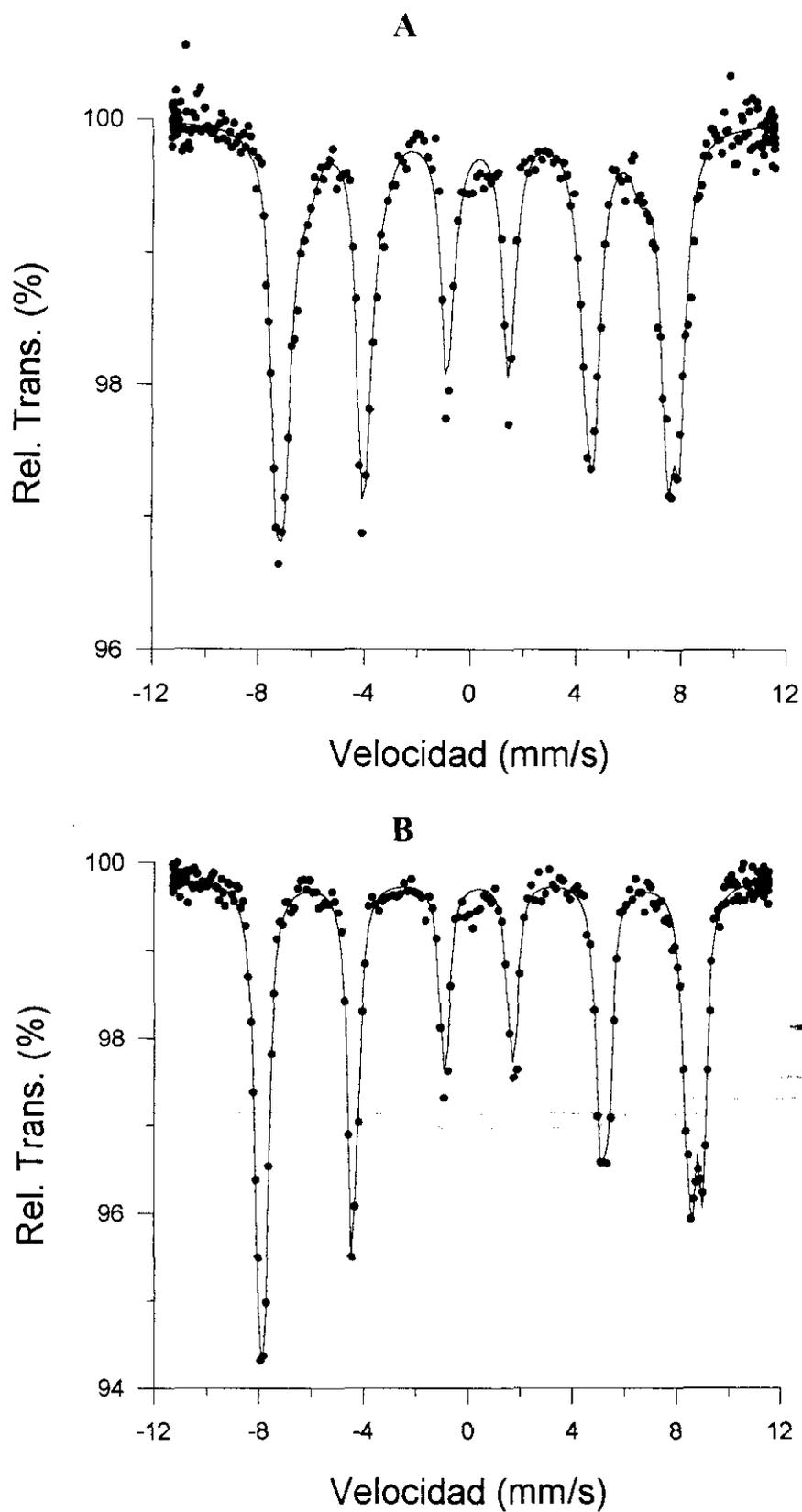


Figura IV.2.14 : Espectros Mössbauer de la muestra  $MgI$ , a RT (A) y a  $N_2L$  (B)



**Figura IV.2.15 : Espectros Mössbauer de la muestra  $Mg_2$ , a RT (A) y a  $N_2L$  (B)**

**Tabla IV.2.12 : Parámetros Hiperfinos Mössbauer de las muestras Mg1 y Mg2**

<i>Posición</i>	<i>Temperatura de registro</i>	<i>IS (mm/s)</i>	<i>ΔQ (mm/s)</i>	<i>H (T)</i>	<i>Población de Fe<sup>3+</sup></i>
<i>Octaédrica</i>	<i>RT</i>	0.30	0.01	47.1	<i>Muestra Mg1: 46.0%</i> <i>Muestra Mg2: 40.0%</i>
	<i>N<sub>2</sub> L</i>	0.44	0.03	51.7	
<i>Tetraédrica</i>	<i>RT</i>	0.26	-0.01	44.0	<i>Muestra Mg1: 54.0%</i> <i>Muestra Mg2: 60.0%</i>
	<i>N<sub>2</sub> L</i>	0.37	0.00	49.7	

b) -Muestras Co1 y Co2

Los espectros Mössbauer de las muestras Co1 y Co2, están representados respectivamente en las figuras IV.2.16 y IV.2.17.

El ajuste de los datos espectroscópicos en el caso de la muestra Co1, indica la existencia de dos campos magnéticos hiperfinos. Uno de ellos, correspondería a una impureza no bien determinada que representa un porcentaje aproximado del 10% del área total resonante.

Dicha impureza, se podría asignar a  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de pequeño tamaño de partícula<sup>11</sup>, y por tanto con un valor de campo hiperfino (48 T), algo menor del habitual en este óxido que suele estar en torno a 51.5 T. No obstante, por el valor de dicho campo sería también imputable a la existencia de una fracción de hierro divalente presente en la propia muestra. Parece más probable la primera de las dos hipótesis, dado que en el diagrama de DRX (figura IV.2.3), se pueden distinguir en la zona comprendida entre 30 y 35° dos reflexiones de baja intensidad (señaladas con una flecha), una de las cuales

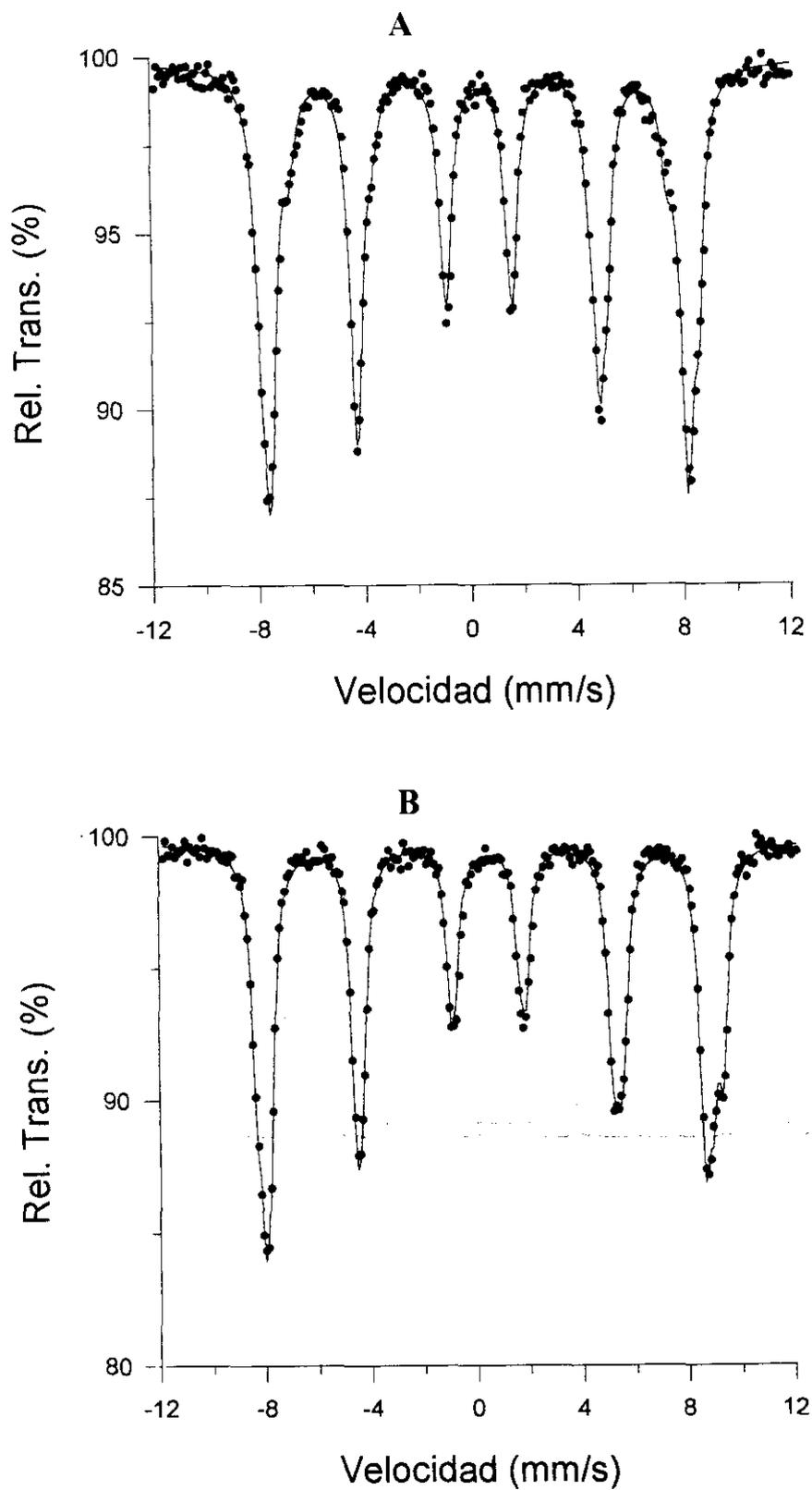
podría ser en efecto,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Respecto a la otra, podría corresponder a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tal y como ya se indicó en la sección correspondiente (IV.2.2).

En lo que se refiere al otro campo magnético hiperfino, presenta dos subespectros que se corresponden con la fase mayoritaria presente en la muestra. Puede deducirse que se trata de dos especies de hierro, en las que los valores característicos de sus parámetros Mössbauer, son considerados semejantes a los que habitualmente se asignan a las ferritas de estructura espinela.

Para la muestra **Co2**, el ajuste de los datos revela la presencia de un campo magnético hiperfino, que corresponde a hierro trivalente en dos posiciones cristalográficas no equivalentes. Los valores de *desdoblamiento cuadrupolar*  $-\Delta Q-$  y de *desplazamiento isomérico*  $-\text{IS}-$  son del mismo orden que los encontrados en los casos precedentes. El reparto de la población del hierro trivalente, para las dos muestras, se ha obtenido promediando entre los ajustes de los espectros a RT y a N<sub>2</sub> L, siguiendo el mismo criterio que se tomó para las ferritas de magnesio.

El resultado así obtenido, es coherente con el valor del momento magnético encontrado a través de las curvas de *Magnetización* frente a *Campo Magnético* (sección IV.2.5) y difiere un tanto del reparto catiónico extraído mediante el ajuste de los datos de DRX. No obstante, se asume como válido de acuerdo con lo establecido al iniciar este estudio, en el que se puso de manifiesto las dificultades encontradas a la hora de la asignación de la población de hierro en estas muestras, hallándonos dentro del límite de resolución de la propia técnica.

La tabla IV.2.13 recoge los resultados de los ajustes de los espectros Mössbauer para las dos ferritas de cobalto.



**Figura IV. 2.16:** Espectros Mössbauer de la muestra Co1, a RT (A) y a  $N_2 L$  (B)

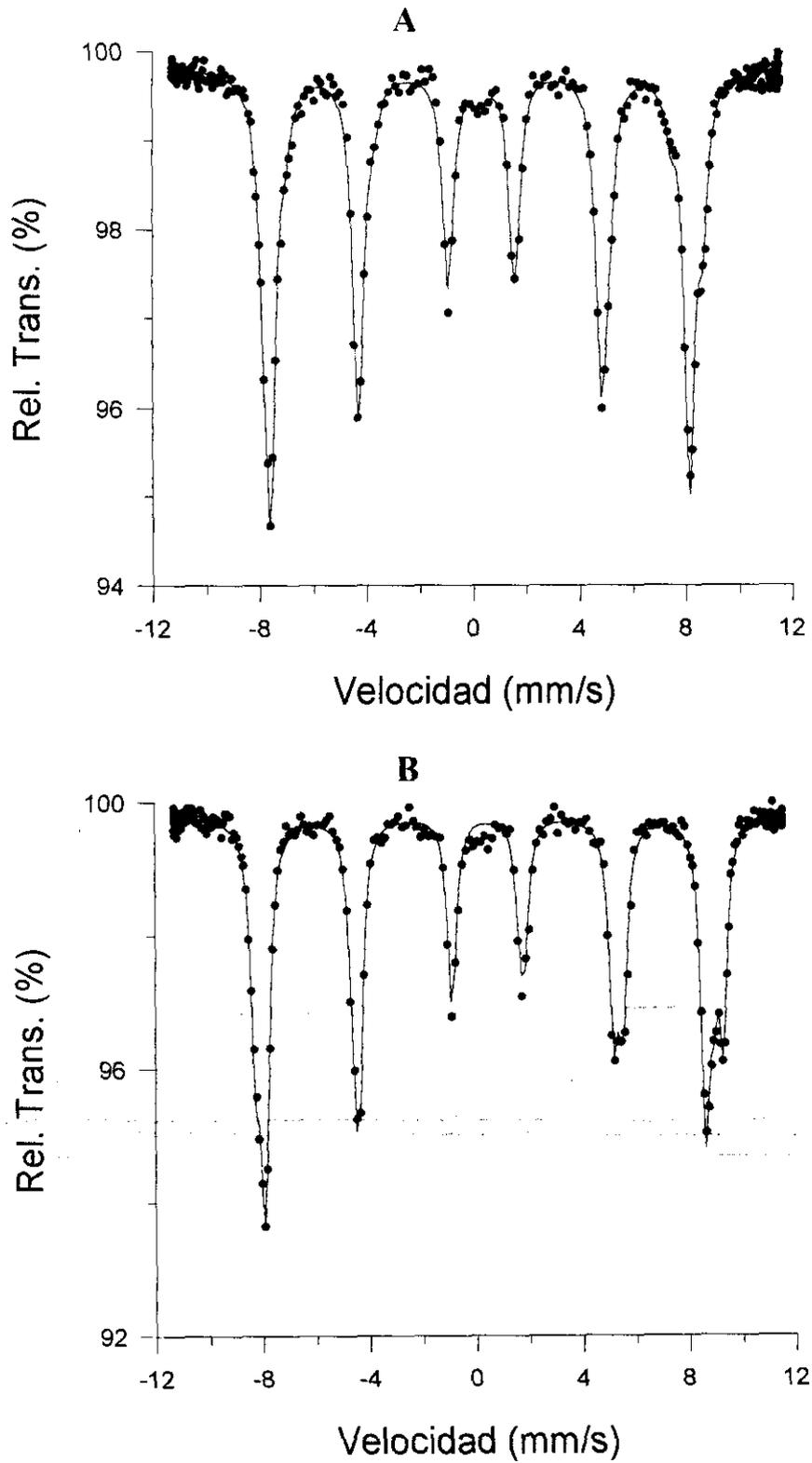


Figura IV.2.17 : Espectros Mössbauer de la muestra  $\text{Co}_2$ , a RT (A) y a  $\text{N}_2\text{L}$  (B)

**Tabla IV.2.13 : Parámetros Hiperfinos Mössbauer de las muestras Co1 y Co2**

<b>Posición</b>	<b>Temperatura de registro</b>	<b>IS (mm/s)</b>	<b><math>\Delta Q</math> (mm/s)</b>	<b>H ( T )</b>	<b>Población de <math>Fe^{3+}</math></b>
<b>Octaédrica</b>	<i>RT</i>	0.28	-0.01	51.1	<b>Muestra Co1: 37%</b> <b>Muestra Co2: 34%</b>
	<i>N<sub>2</sub>L</i>	0.35	0.03	54.3	
<b>Tetraédrica</b>	<i>RT</i>	0.26	- 0.01	48.8	<b>Muestra Co1: 63%</b> <b>Muestra Co2: 66%</b>
	<i>N<sub>2</sub>L</i>	0.37	0.00	51.1	

c) Muestras Ni1 y Ni2

En las figuras IV.2.18 y IV.2.19 se representan respectivamente, los espectros de las muestras Ni1 y Ni2.

El estudio realizado en la muestra Ni1 indica la existencia de dos posiciones no equivalentes, que detectan un campo magnético hiperfino (de 51.1 y 48.8 T a RT para las posiciones octaédrica y tetraédrica respectivamente) -a los que corresponde un 90% de área total resonante- y la presencia de un doblete cuadrupolar para la impureza del 10% restante.

Dicha impureza, de carácter paramagnético, puede ser identificada como  $\beta$ -FeO(OH), originada por la posible hidrólisis parcial del  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> (sección III.1), en el curso de la reacción de síntesis y en la que la humedad no pudo ser totalmente eliminada. Los valores de *desdoblamiento cuadrupolar*  $-\Delta Q-$  (0.68 mmm/s) y de *desplazamiento isomérico*  $-\text{IS}-$  (0.29 mm/s), permiten hacer esta identificación <sup>11</sup>

Las dos sondas magnéticas se corresponderían con  $\text{Fe}^{3+}$ , repartido en dos subredes distintas, que como ya viene siendo habitual en todas estas muestras, se identifican con las posiciones cristalográficas *8a* y *16d* de la estructura espinela.

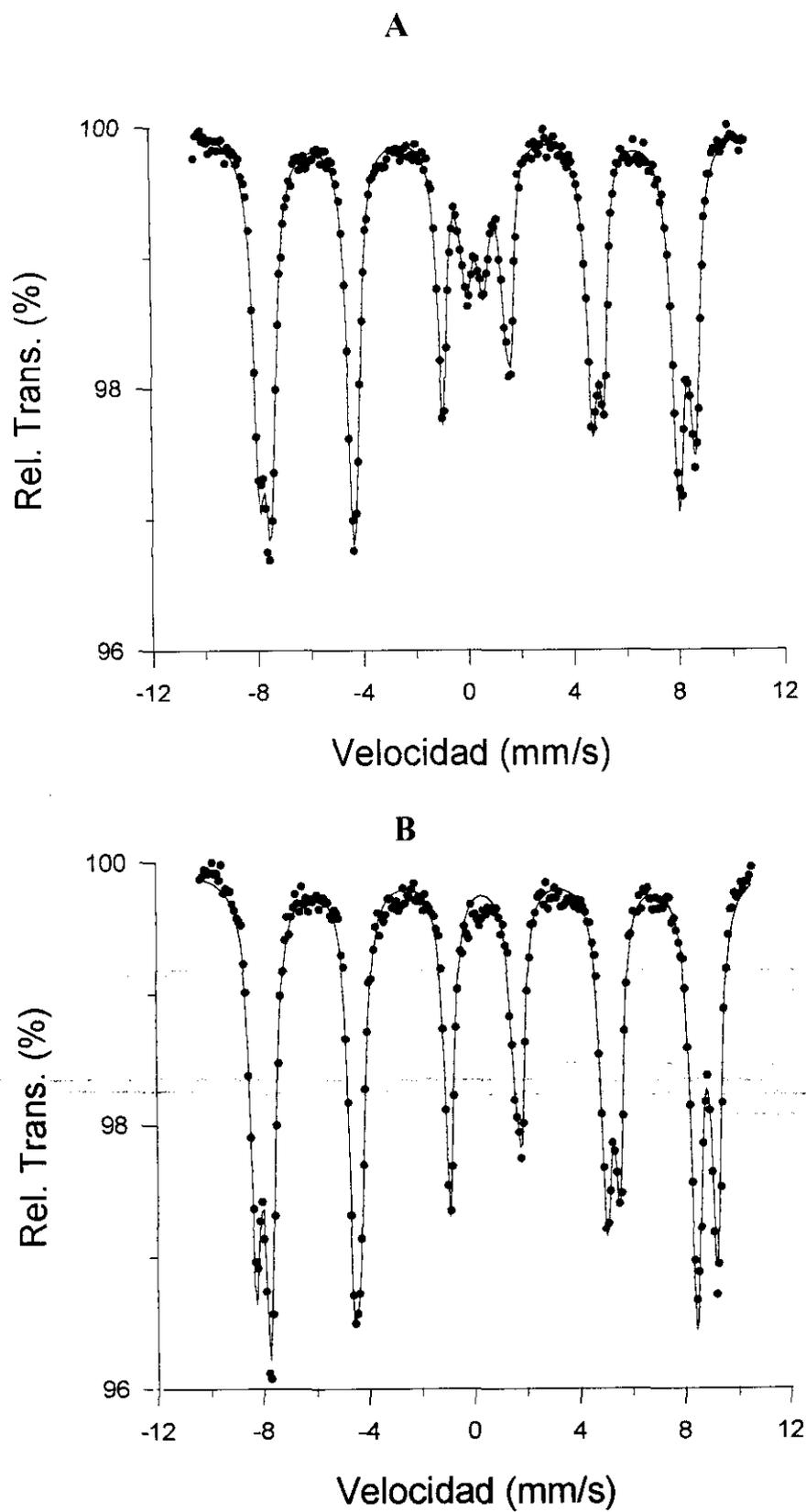
Esto mismo puede decirse para el caso del ajuste de los datos de los espectros correspondientes a la muestra **Ni2**, y en la que al identificar sólo dos posiciones de hierro, se constata la ausencia en la misma de impurezas ajenas a la fase de estructura espinela.

El reparto de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  en las dos subredes, se ha obtenido con el criterio común empleado en todas las muestras estudiadas, y el mismo está en consonancia con los datos de DRX y las medidas magnéticas, tanto para la muestra **Ni1** como para la **Ni2**.

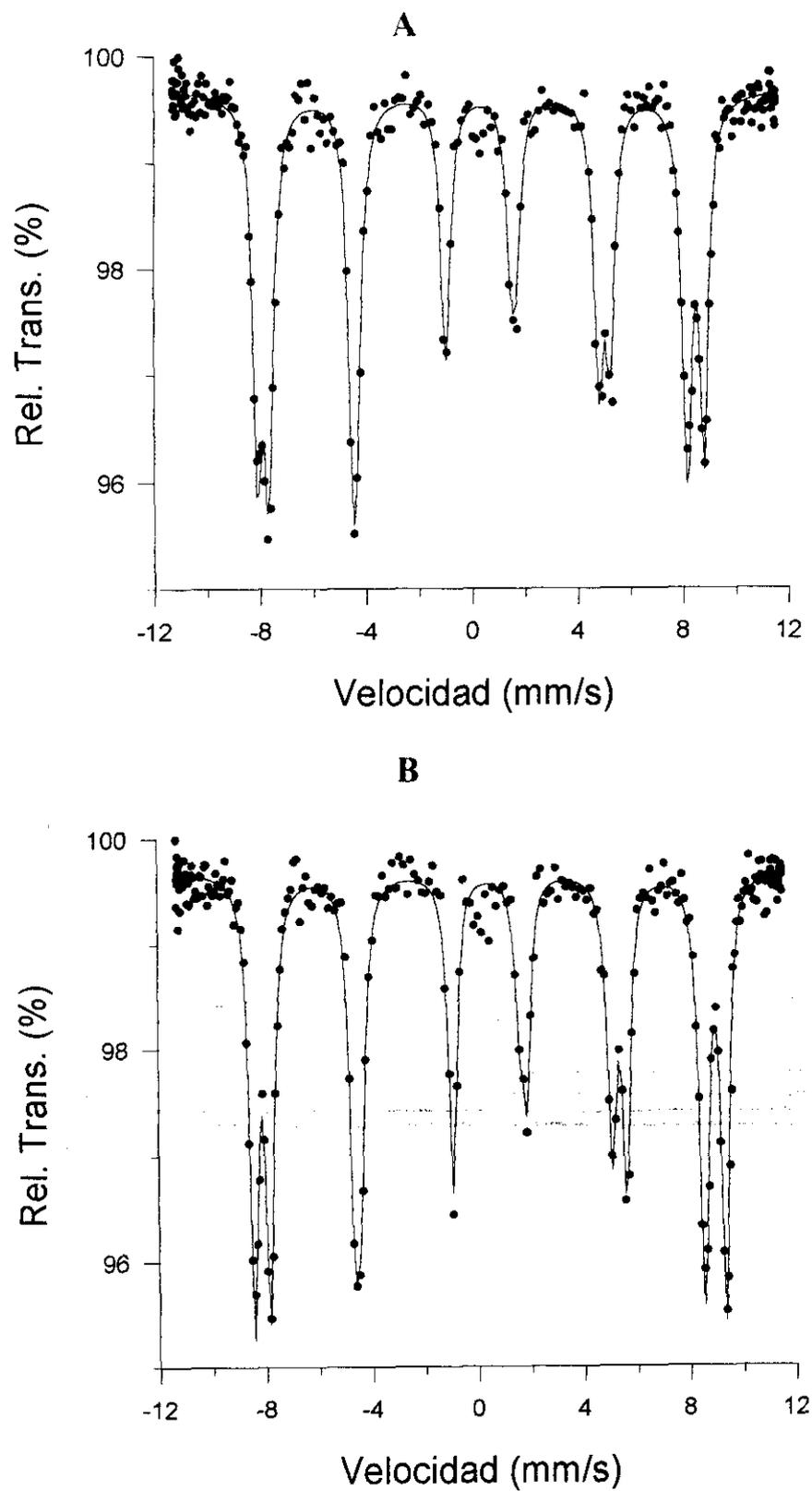
La tabla IV.2.14 recoge los resultados del ajuste de estas dos muestras.

**Tabla IV.2.14: Parámetros Hiperfinos Mössbauer de las muestras Ni1 y Ni2**

<i>Posición</i>	<i>Temperatura de registro</i>	<i>IS (mm/s)</i>	<i><math>\Delta Q</math> (mm/s)</i>	<i>H (T)</i>	<i>Población de <math>\text{Fe}^{3+}</math></i>
<i>Octaédrica</i>	<i>RT</i>	0.36	-0.015	51.5	<i>Muestra Ni1: 37%</i> <i>Muestra Ni2: 44%</i>
	<i>N<sub>2</sub>L</i>	-0.47	0.000	54.2	
<i>Tetraédrica</i>	<i>RT</i>	0.25	0.010	48.2	<i>Muestra Ni1: 64%</i> <i>Muestra Ni2: 56%</i>
	<i>N<sub>2</sub>L</i>	0.35	0.010	50.2	



**Figura IV.2.18: Espectros Mössbauer de la muestra NiI, a RT (A) y a  $N_2 L$  (B)**



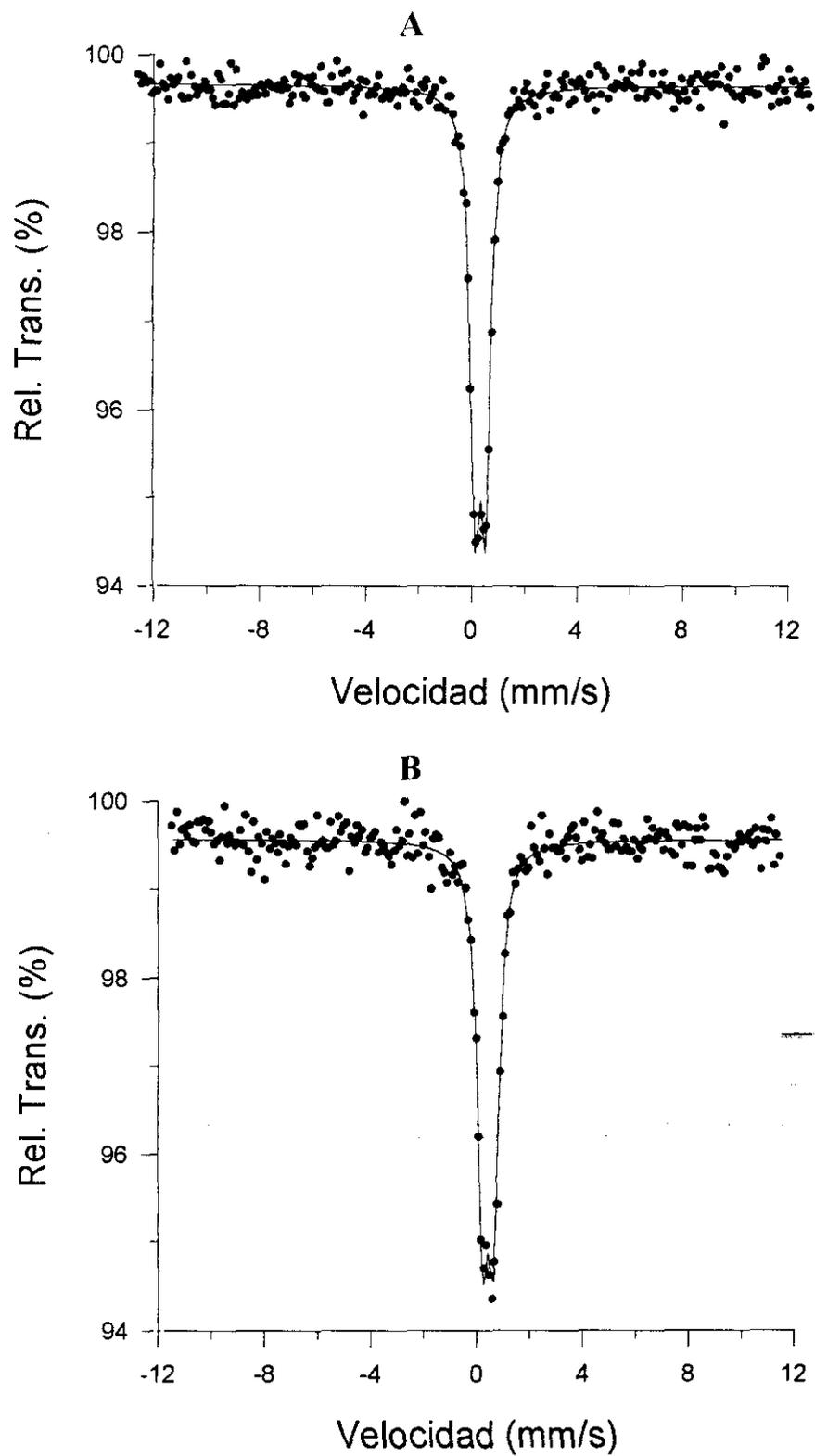
**Figura IV.2.19:** Espectros Mössbauer de la muestra Ni<sub>2</sub>, a RT (A) y a N<sub>2</sub> L (B)

d) -Muestras **Zn1** y **Zn2**

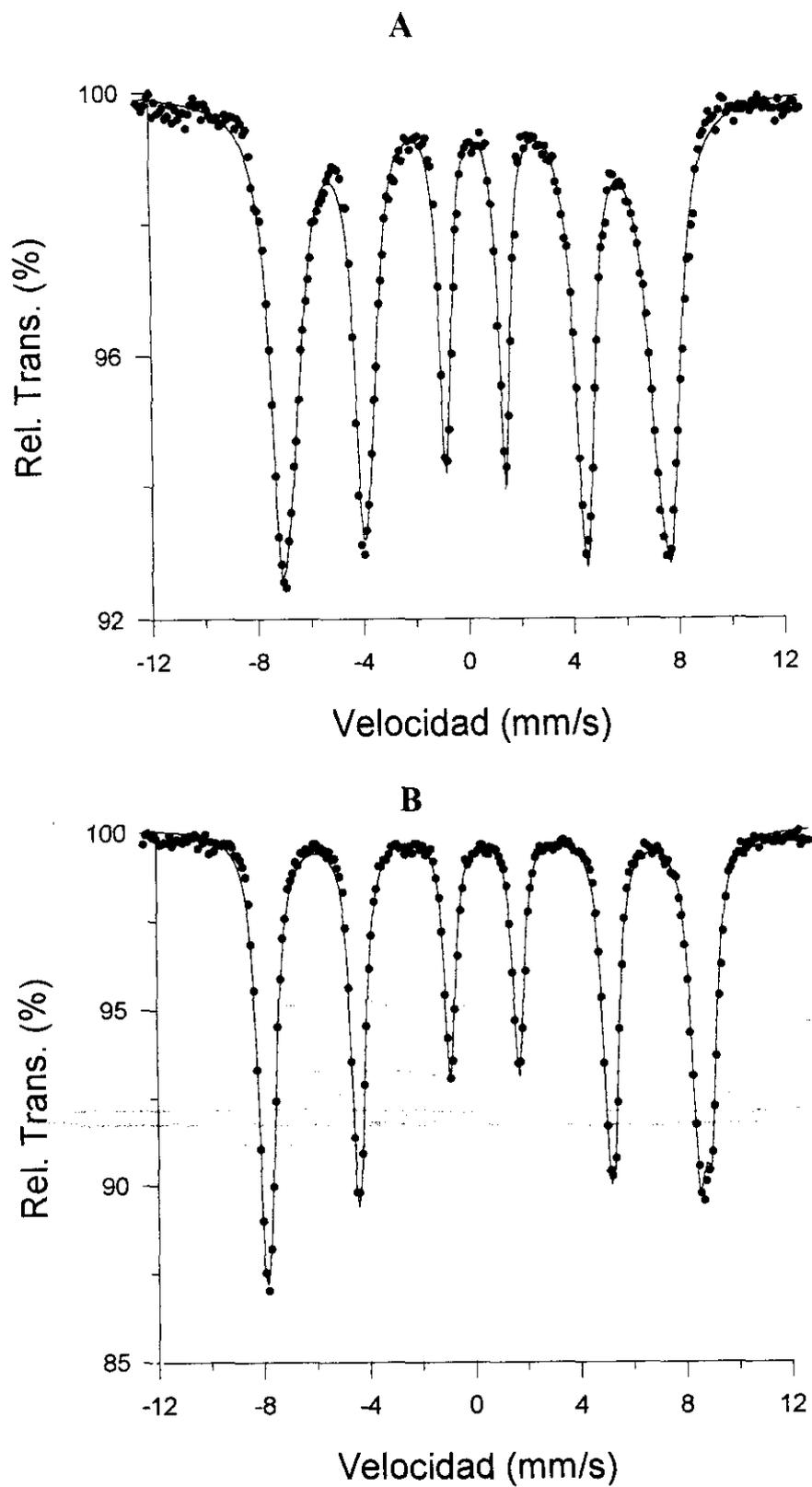
Al ajustar los datos de DRX de la muestra **Zn1**, la distribución catiónica encontrada, indicó que se trataba de una ferrita de níquel de estructura espinela directa; el análisis químico mediante ICP, reveló por su parte, que la composición de la misma, se correspondía con la fórmula estequiométrica ideal, es decir,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

Al obtener los espectros Mössbauer de esta misma muestra, (figura IV.2.20 A y B), se ha podido comprobar que tanto a temperatura ambiente como a  $\text{N}_2\text{L}$ , la fase obtenida muestra la presencia de un *doblete cuadrupolar*, indicativo de una única especie de hierro. Los valores de los parámetros, encontrados al ajustar los datos experimentales, permiten asociar dicha especie a  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica, y son semejantes a los que se encuentran en la bibliografía para la ferrita de zinc preparada por síntesis cerámica<sup>10</sup>. De todo ello parece deducirse que la reacción de intercambio en este caso, conduce a una ferrita de zinc semejante a la ya descrita. La obtención de la curva *Magnetización* frente a *Campo*, revelará por su parte el comportamiento paramagnético de la citada muestra, lo que está igualmente de acuerdo con lo anteriormente expuesto (sección IV.2.5).

Por el contrario, los espectros obtenidos para la muestra **Zn2**, permiten observar diferencias con el caso anterior (figura IV.2.21); el desdoblamiento indica la existencia de orden magnético en esta muestra. El ajuste de los datos indica el reparto del hierro, casi por igual, en las dos posiciones cristalográficas de la espinela, lo que llevado al ajuste de los datos DRX, confirma la distribución catiónica allí encontrada, que mostró estructura espinela prácticamente inversa para esta muestra (sección IV.2.2). Asimismo, la obtención de la curva de *Magnetización* frente a *Campo*, que permite obtener el valor del *momento magnético* efectivo, confirma todos estos supuestos (sección IV.2.5). Los resultados de los ajustes para las muestras **Zn1** y **Zn2** quedan recogidos en la tabla IV.2.15



**Figura IV.2.20:** Espectros Mössbauer de la muestra  $ZnI$ , a RT (A) y a  $N_2 L$  (B)

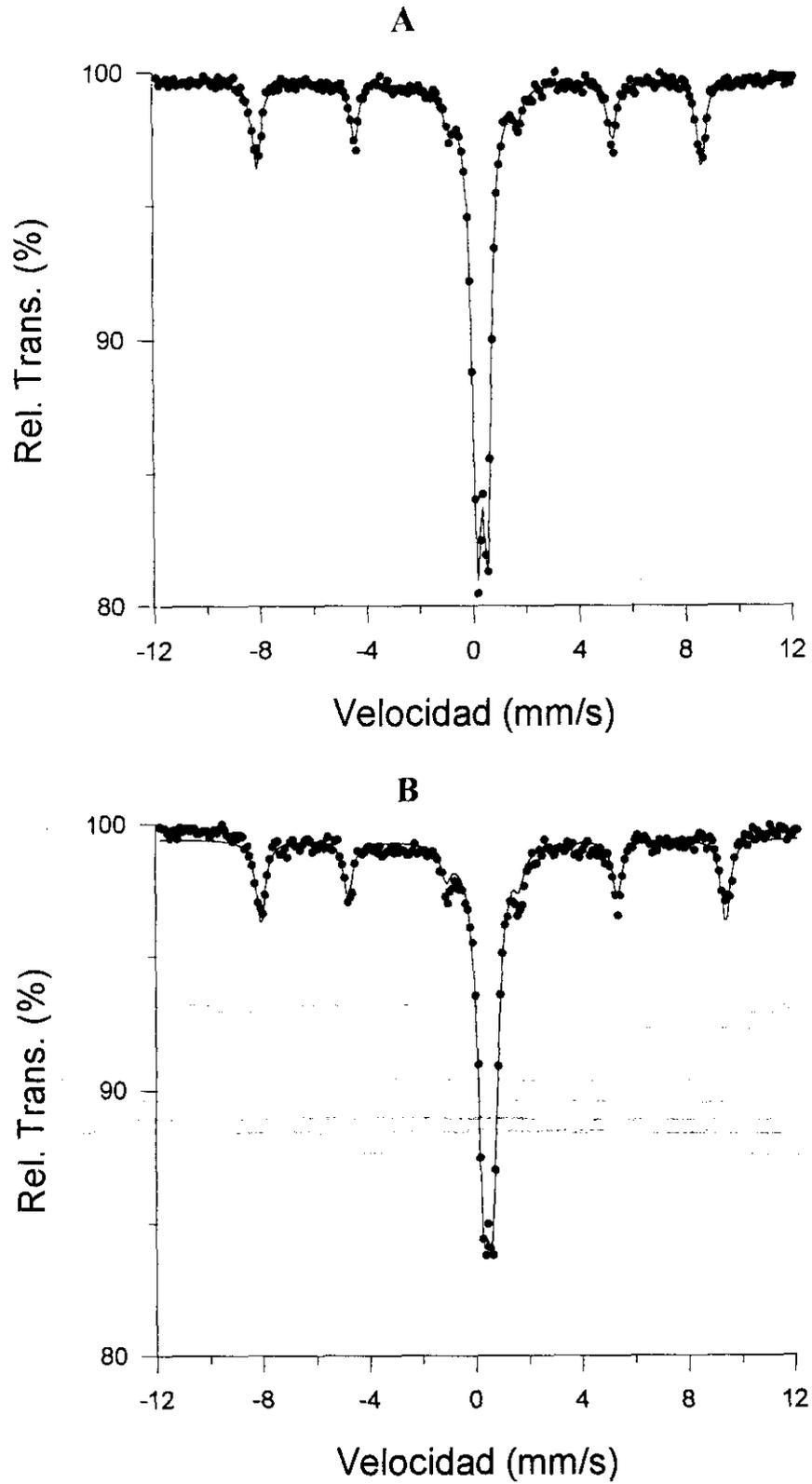


**Figura IV.2.21: Espectros Mössbauer de la muestra  $Zn_2$ , a RT (A) y a  $N_2 L$  (B)**

De acuerdo con el estudio realizado en torno a la estabilidad frente a la temperatura de la muestra **Zn2** y según se explicó en el apartado de DRX, se pudo constatar su descomposición parcial en ZnO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -proceso (3)-. Los espectros Mössbauer -registrados a temperatura ambiente y a N<sub>2</sub> L, respectivamente **A** y **B**- para el producto obtenido tras el tratamiento térmico, se muestran en la figura IV.2.22. En ambos se pueden distinguir claramente dos especies de hierro: una relativa al sextete observable en la parte superior, y otra que se correspondería con el doblete cuadrupolar central. El ajuste de los datos permite asignar el sextete a la *hematita*<sup>11</sup> y el cuadrupolo se identifica con la ferrita de zinc<sup>10</sup>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En la tabla IV.2.1.5 se han denominado respectivamente, *Fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* y *Fase espinela*. Las proporciones relativas de ambas, extraídas del *área resonante* de cada subespectro, se estiman en un 30% para la primera y en un 70% para la segunda, lo que permitiría hacer la estimación de los valores de x (0.7) e y (0.3), que figuran en el proceso (3).

**Tabla IV.2.15: Parámetros Hiperfinos Mössbauer de las muestras Zn1 y Zn2**

<b>Posición</b>	<b>Temperatura de registro</b>	<b>IS (mm/s)</b>	<b><math>\Delta Q</math> (mm/s)</b>	<b>H (T)</b>	<b>Población de Fe<sup>3+</sup></b>
<b>Octaédrica</b>	RT	0.34	0.41	—	<b>Muestra Zn1:</b> 100%
	N <sub>2</sub> L	0.44	0.41	—	
<b>Octaédrica</b>	RT	0.28	0.03	46.2	<b>Muestra Zn2:</b> 44.6%
	N <sub>2</sub> L	0.44	0.07	52.6	
<b>Tetraédrica</b>	RT	0.28	-0.04	43.2	<b>Muestra Zn2:</b> 55.4%
	N <sub>2</sub> L	0.37	-0.01	50.4	
<b>Octaédrica</b>	RT	0.34	0.39	—	<b>Muestra Zn2</b> (tratada a 1000° C) 100 % ( Fase espinela)
	N <sub>2</sub> L	0.45	0.35	—	
<b>Octaédrica</b>	RT	0.37	-0.17	51.9	<b>Muestra Zn2</b> (tratada a 1000° C) 100% ( Fase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
	N <sub>2</sub> L	0.48	0.39	54.1	



**Figura IV.2.22:** Espectros Mössbauer de la muestra Zn<sub>2</sub> calentada a 1000 °C, recogidos a RT (A) y a N<sub>2</sub>L (B)

## IV.2.5.- Medidas Magnéticas

La caracterización magnética de los materiales se ha llevado a cabo mediante la obtención de las curvas de *Magnetización* frente a *Campo*,  $M f(H)$ , a temperatura ambiente. El modo de medida se realizó según se indica en el apartado II.2.4. Del análisis de dichas curvas, se puede deducir el valor del *momento magnético* efectivo de las muestras, dado el carácter ferrimagnético que manifiestan -salvo la **Zn1**-. En algunos casos, se han realizado medidas de *Susceptibilidad Magnética* frente a temperatura, con el objetivo de poder determinar el punto de transición al estado paramagnético (Temperatura de *Curie*,  $\theta_c$ ).

El modelo que se va seguir para interpretar las interacciones magnéticas que se dan en estos materiales, es el que establece la teoría de Néel para las espinelas ferrimagnéticas -*modelo colineal*- (sección I.3.4). De acuerdo con él, se hará una estimación del valor del *momento magnético* calculado ( $\mu_{cat}$ ), que presentarían las distintas muestras, por aplicación de la ecuación:

$$\mu_{cat} = [xFe_{8a} \uparrow (1-x)M_{8a} \uparrow][(2-y)Fe_{16d} \downarrow yM_{16d} \downarrow][z M_{16c} \uparrow] \quad (9)$$

(M:  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ )

y en la que se está indicando que los momentos de los iones situados en posiciones *16c* (posición "extra"), se acoplan antiferromagnéticamente con aquellos que ocupan las posiciones *16d*, y a su vez interaccionan ferromagnéticamente con los de los sitios *8a*<sup>12</sup>. Los valores de *x*, *y* y *z* serán los obtenidos teniendo en cuenta las distintas técnicas empleadas (ICP, DRX, EM). En todos los casos, el momento magnético asignado al  $Fe^{3+}$  será de  $5 \mu_B$ ; para los iones  $Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  se tomarán  $3.5 \mu_B$  y  $2.3 \mu_B$  respectivamente, valores con los que suele hacerse el cálculo de *momento magnético* efectivo en materiales semejantes<sup>13,14</sup>.

El resultado así obtenido, se comparará con el dato experimental  $-\mu_{exp}$  llevado el mismo al cero absoluto, para lo que se asumirá <sup>15</sup>, que la relación entre la saturación magnética a temperatura ambiente y la extrapolada a 0 K ( $M_0$ ), es de **0.9**. De este modo, se podrá establecer la validez del modelo aplicado y el grado de acuerdo existente entre las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales.

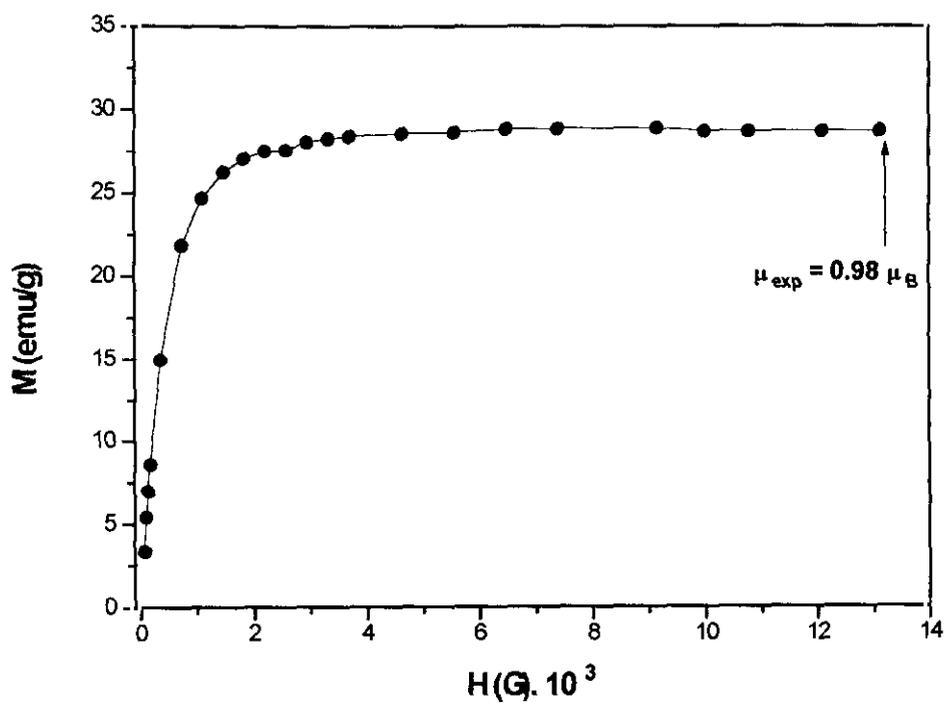
#### IV. 2.5.1.- *Resultados e interpretación de las Medidas Magnéticas*

##### a) -Muestras **Mg1** y **Mg2**

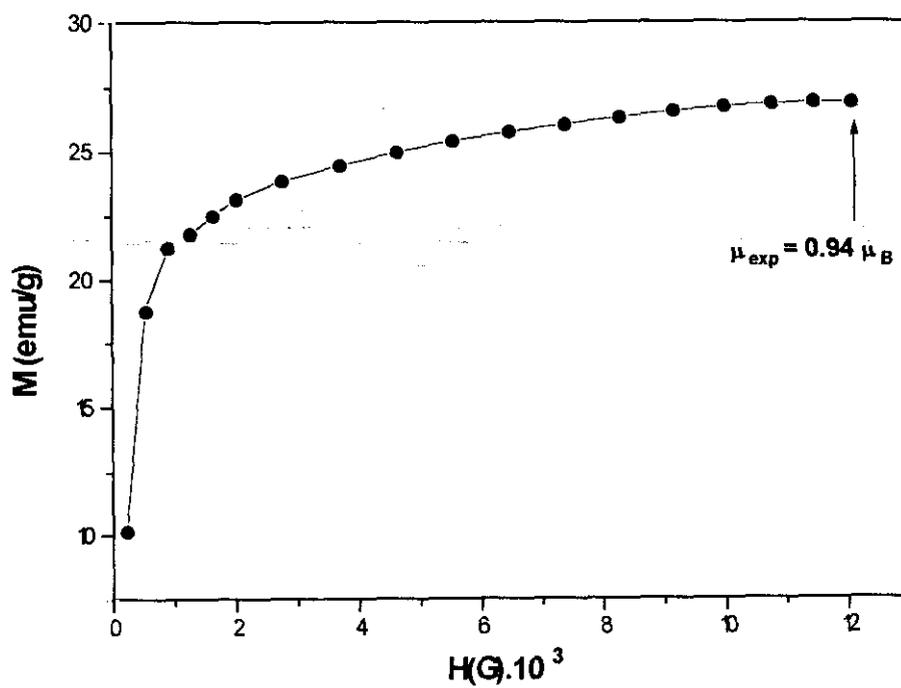
En las figuras IV.2.22 y IV.2.23 se representan respectivamente las curvas de *Magnetización vs Campo*, para las ferritas de magnesio  $Mg_{1.55}Fe_{1.63}O_4$  y  $Mg_{1.43}Fe_{1.71}O_4$ ; en ambas es observable como se consigue la saturación magnética, a valores bajos de campo.

A partir del valor de la *Magnetización a saturación* ( $\sigma$ ), -y aplicando la ecuación (12) de la sección I.3.4-, se ha obtenido el valor del *momento magnético efectivo* ( $\mu_{exp}$ ), de las mismas. Los valores hallados -en magnetones de Bohr- han sido **0.98  $\mu_B$**  para la muestra **Mg1** y **0.94  $\mu_B$**  para la **Mg2**, que llevados al **cero** absoluto serían respectivamente, **1.08  $\mu_B$**  y **1.04  $\mu_B$** . Si se comparan éstos con los valores que se obtienen a partir del reparto catiónico extraído del ajuste de los datos de DRX, -y teniendo en cuenta el ya mencionado *modelo colineal* de Néel- se puede ver el acuerdo existente entre ambas técnicas, ya que los *momentos magnéticos* calculados así, son **0.95** y **0.85  $\mu_B$**  respectivamente, para las muestras **Mg1** y **Mg2**.

Por otro lado, se ha realizado una medida de la *Susceptibilidad*  $-\chi-$  frente a temperatura  $-T-$  para la muestra **Mg2**. La representación de  $\chi^{-1}$  vs  $T$ , aparece en la figura IV.2.24.

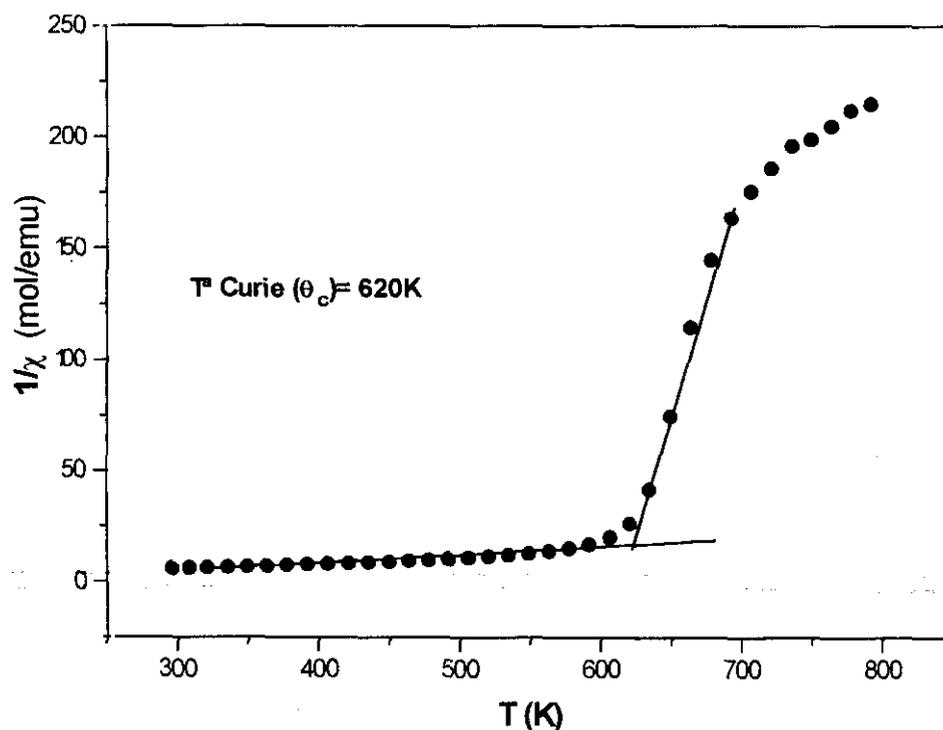


*Figura IV.2.22: Magnetización a saturación de la muestra Mg1*



*Figura IV.2.23: Magnetización a saturación de la muestra Mg2*

En ella, se observa la variación en la ley seguida por la susceptibilidad, a medida que aumenta  $T$ , lo que permite hacer una estimación de la temperatura de Curie,  $\theta_C$ . Esta temperatura se calcula en **620 K**, valor que es ligeramente inferior (713 K), al asignado para la ferrita de magnesio,  $MgFe_2O_4$ , estadísticamente desordenada, preparada por síntesis cerámica<sup>13</sup>, y del mismo orden que la determinada por Durand *et al.*<sup>16</sup> cuando se obtiene la misma por reacción de doble descomposición, a partir de  $\beta$ - $NaFeO_2$  y una sal fundida (626 K).

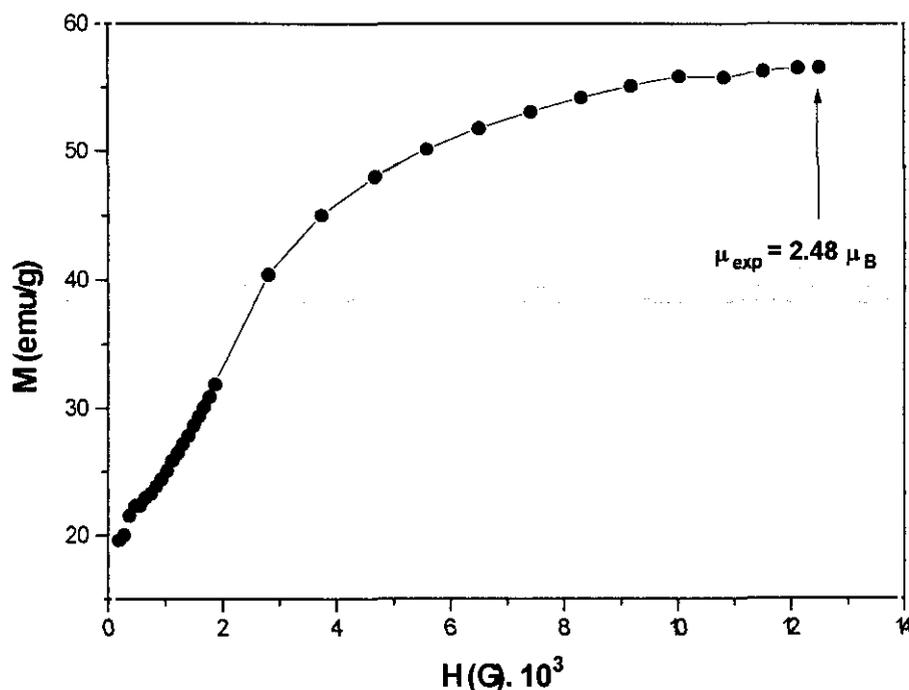


**Figura IV.2.24: Estimación de la temperatura de Curie para la muestra Mg2 (campo aplicado,  $H = 12 \times 10^3$  G)**

b) -Muestras Co1 y Co2.

Las curvas de *Magnetización vs Campo* para las ferritas de cobalto,  $\text{Co}_{1.07}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$  y  $\text{Co}_{1.13}\text{Fe}_{1.91}\text{O}_4$ , se representan en las figuras IV.2.25 y IV.2.26; en ambas muestras se consigue la saturación magnética, antes de que el campo aplicado alcance su valor máximo ( $12 \times 10^3$  Gauss), si bien en la segunda de ellas -muestra Co2- se puede observar la saturación, a valores de campo más bajos. Por otro lado, la representación de  $\chi^{-1}$  vs T, para esta misma muestra, aparece en la figura IV.2.27.

Del valor máximo de  $M$  se ha obtenido el del *momento magnético*  $-\mu_{\text{exp}}$  del modo ya descrito en las muestras anteriores. Los valores determinados son,  $2.48 \mu_B$  para la muestra Co1 y  $3.25 \mu_B$  para la Co2; la corrección de ambos, al llevarlos al cero absoluto, da respectivamente  $2.75$  y  $3.61 \mu_B$ . Los correspondientes calculados por aplicación de la ecuación (9), son del mismo modo,  $2.49$  y  $3.32 \mu_B$ , lo que permite establecer una buena correlación entre las diversas técnicas de caracterización que se están empleando.



**Figura IV.2.25: Magnetización a saturación de la muestra Co1**

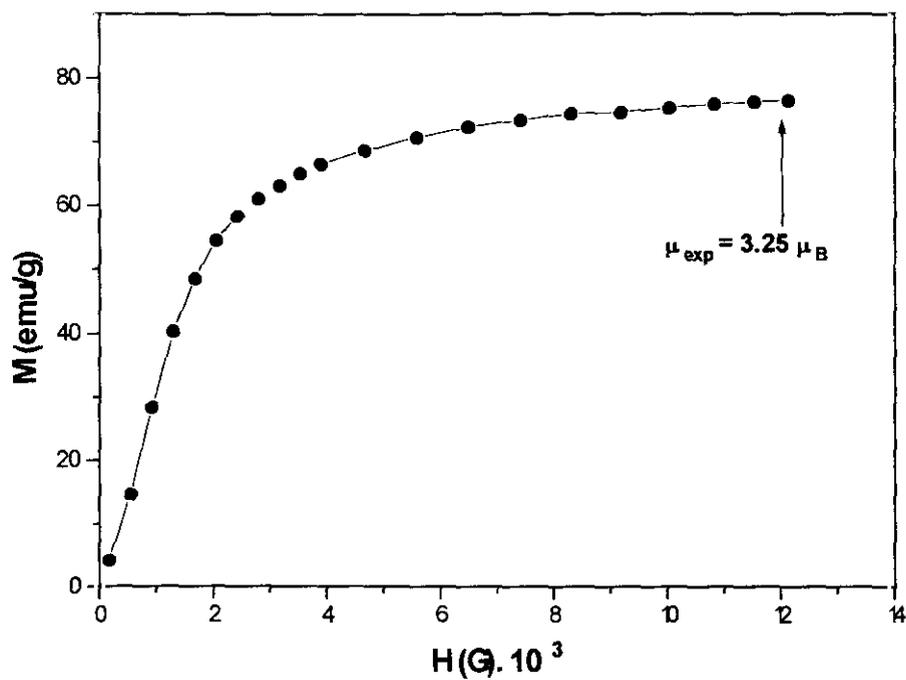


Figura IV.2.26 : Magnetización a saturación de la muestra Co2

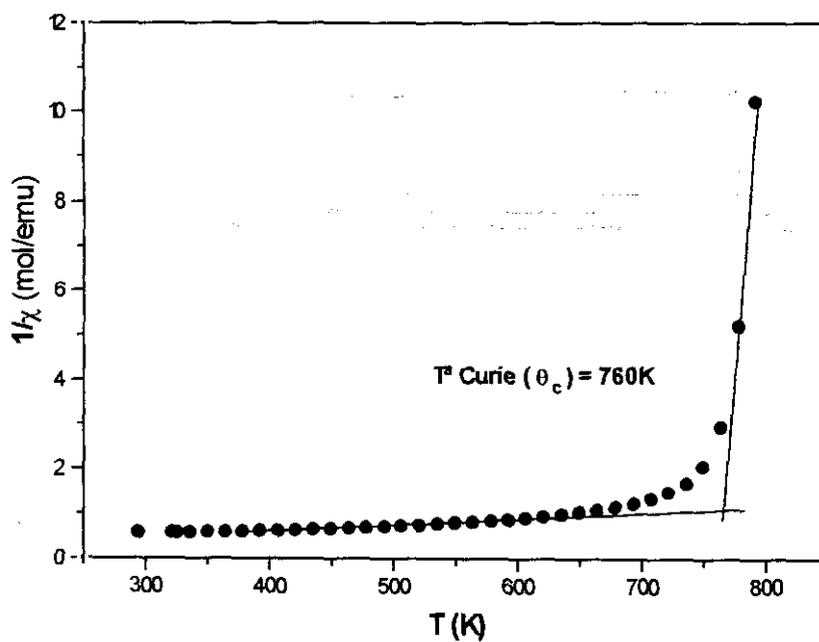


Figura IV.2.27: Estimación de la temperatura de Curie para la muestra Co2  
(campo aplicado,  $H = 5 \times 10^3$  G)

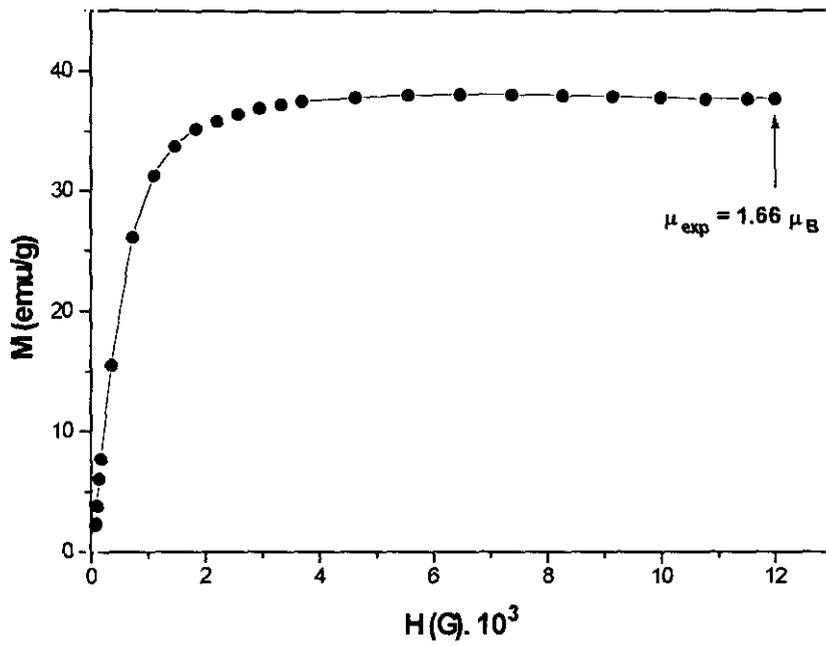
La estimación de la temperatura de *Curie* para la muestra **Co2**, ha sido de **760 K**, determinada en el punto donde se observa (figura IV.2.27), un punto de inflexión en la curva de la susceptibilidad. El valor encontrado por los autores de la referencia 16, para la ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , preparada por reacción de doble descomposición a partir de  $\beta\text{-NaFeO}_2$ , es de 796 K; para el mismo material cuando se prepara por síntesis cerámica<sup>13</sup>, el valor hallado es de 793 K. Al ser estos tres valores del mismo orden de magnitud, se puede pensar en la semejanza, que desde el punto de vista magnético, tienen las fases comparadas; sin embargo, el hecho de haber obtenido la muestra **Co2** a una temperatura más baja de lo usual, indicaría una ventaja -energéticamente hablando- del método de síntesis aquí empleado en la preparación de este tipo de materiales.

### c) -Muestras **Ni1** y **Ni2**

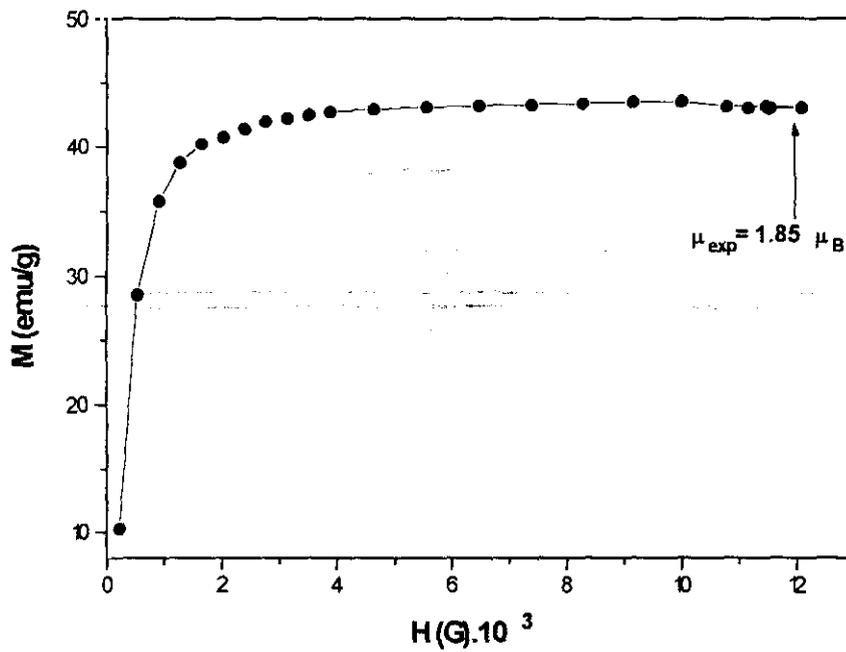
El *momento magnético* de las ferritas de níquel,  $\text{Ni}_{1.55}\text{Fe}_{1.63}\text{O}_4$  y  $\text{Ni}_{1.43}\text{Fe}_{1.71}\text{O}_4$ , se ha determinado tras analizar las curvas de  $M f(H)$ , que se representan respectivamente en las figuras IV.2.28 y IV.2.29. El valor encontrado ha sido de **1.66  $\mu_B$**  para la primera de ellas, y de **1.85  $\mu_B$**  para la segunda. Estos valores extrapolados a 0 K, serían respectivamente, **1.84  $\mu_B$**  y **2.05  $\mu_B$** .

Si se comparan ambos, con los obtenidos por aplicación de la ecuación (9), -que son **1.78  $\mu_B$**  y **2.09  $\mu_B$**  para las muestras **Ni1** ( $\text{Ni}_{1.55}\text{Fe}_{1.63}\text{O}_4$ ) y **Ni2** ( $\text{Ni}_{1.43}\text{Fe}_{1.71}\text{O}_4$ ), respectivamente- se aprecia el buen acuerdo que existe entre el modelo que se viene aplicando para la determinación teórica del *momento magnético* y la técnica experimental empleada.

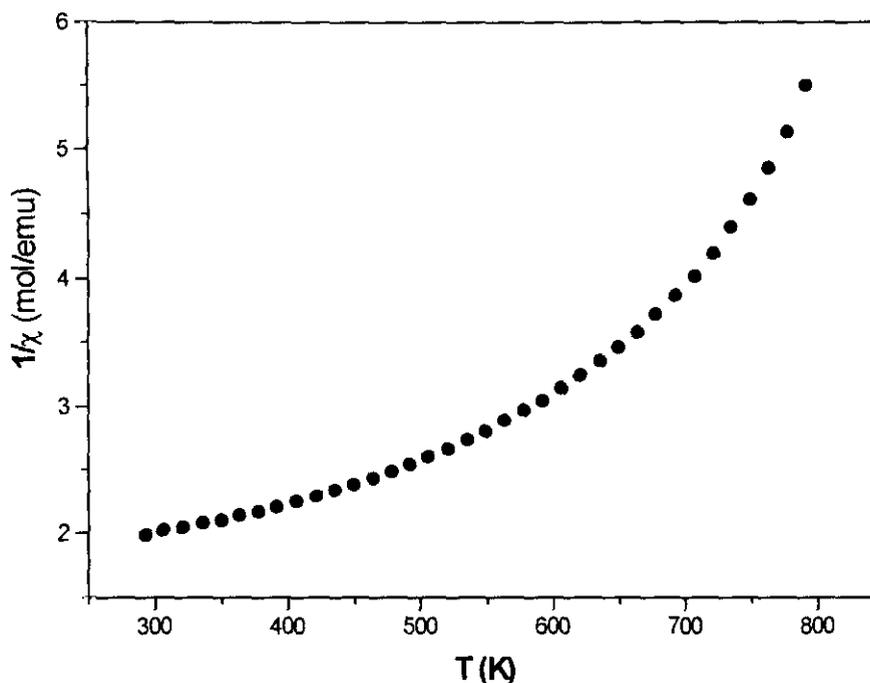
Por otro lado, la representación de la variación de la *Susceptibilidad* frente a la temperatura, realizada en la muestra **Ni2** (figura IV.2.30), va a poner de manifiesto que la temperatura de transición al estado paramagnético, estaría en este caso por encima de los 800 K, límite impuesto por el sistema de medida empleado. Para la ferrita cerámica - $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ - el valor encontrado en la bibliografía<sup>13</sup>, es de 858 K.



*Figura IV.2.28: Magnetización a saturación de la muestra NiI*



*Figura IV.2.29: Magnetización a saturación de la muestra Ni2*



**Figura IV.2.30:** Variación del inverso de la Susceptibilidad Magnética frente a la Temperatura en la muestra Ni2, (campo aplicado  $H = 12 \times 10^3$  G). La transición estaría por encima de los 800 K)

d) -Muestras **Zn1** y **Zn2**

La observación de la figura IV.2.31, que corresponde a la representación de la *Magnetización vs Campo*, para la muestra **Zn1**, pone de manifiesto su carácter paramagnético a temperatura ambiente: la *imanación* adquirida aumenta linealmente cuando lo hace el campo magnético externo aplicado. Este hecho confirma el resultado que mediante espectroscopía Mössbauer, se obtuviera para esta misma muestra (figura IV.2.20). Por el contrario, cuando se examina la figura IV.2.32, -que corresponde a la muestra **Zn2** ( $Zn_{1.1}Fe_{1.9}O_4$ )- puede observarse la tendencia a la saturación que manifiesta el material al aumentar el valor del campo, lo que indica, habida cuenta de su composición, su carácter ferrimagnético.

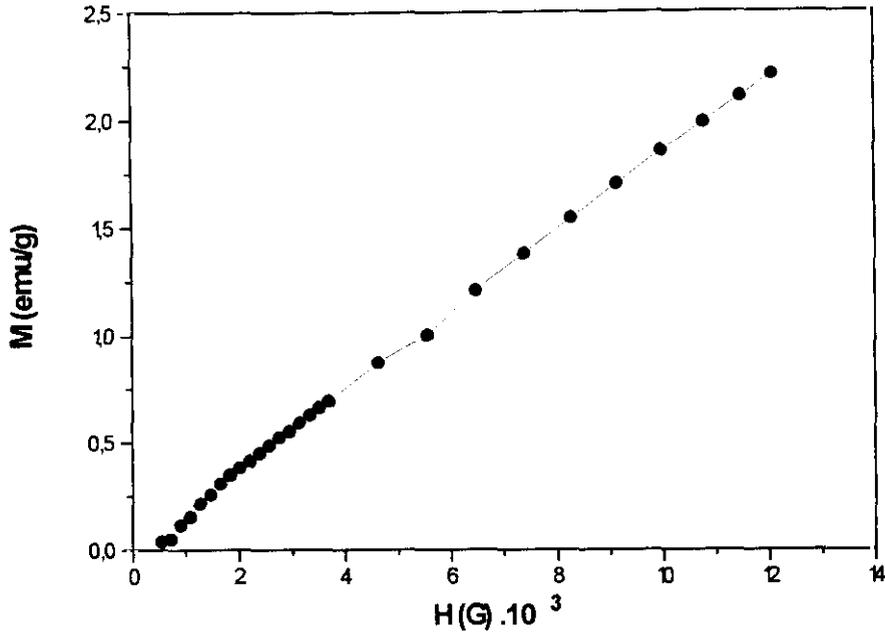


Figura IV.2.31: Magnetización vs Campo Magnético (muestra Zn1)

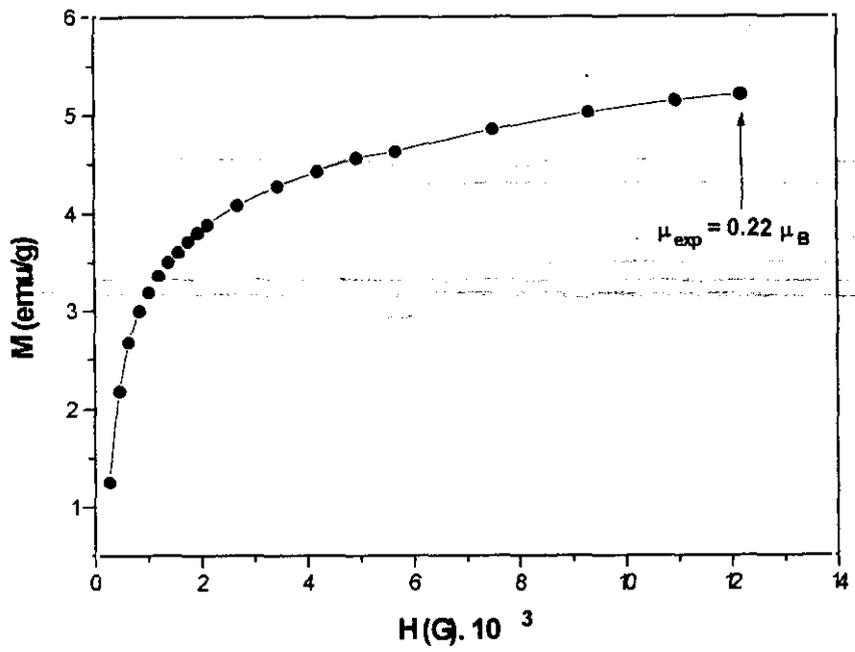
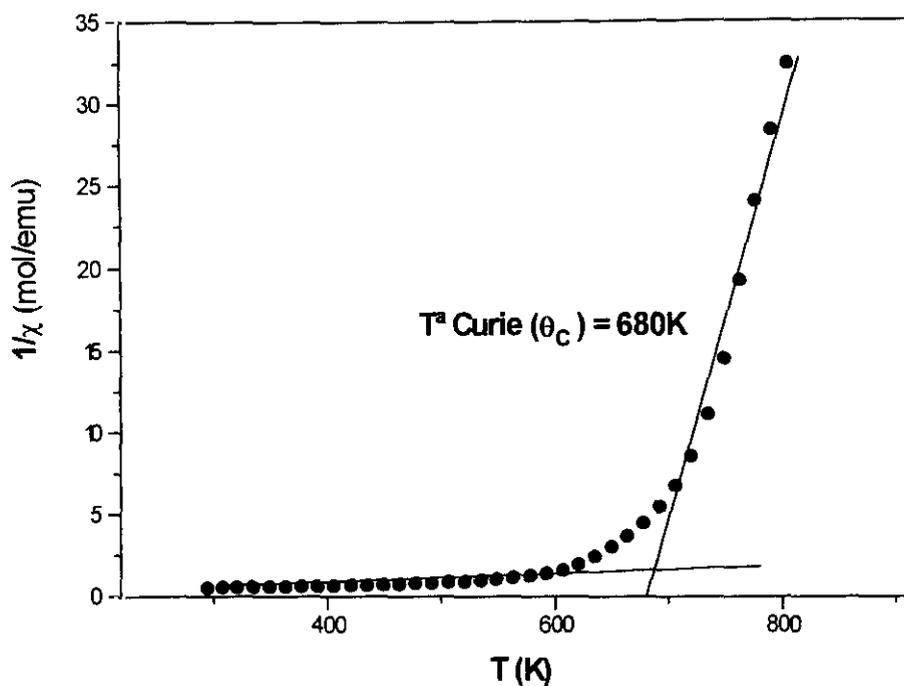


Figura IV.2.32: Magnetización a saturación de la muestra Zn2

Del valor máximo de  $M$ , en la curva correspondiente al material  $Zn_{1.1}Fe_{1.9}O_4$ , se ha obtenido el del *momento magnético* -de la forma ya expuesta anteriormente-; el valor encontrado es de  $0.22 \mu_B$ , que extrapolado al cero absoluto, sería de  $0.24 \mu_B$ . Comparado el mismo, con el que se extrae del ajuste de DRX ( $0.2 \mu_B$ ) por aplicación de la ecuación (9), puede comprobarse el consenso existente entre todas las técnicas empleadas para la caracterización de esta muestra.

Por otro lado, en la bibliografía se describe la existencia de una espinela de zinc -parcialmente *inversa*- magnéticamente ordenada, obtenida por activación mecanoquímica de la ferrita de zinc cerámica -espinela *directa*- paramagnética a temperatura ambiente<sup>17</sup>. La activación mecánica conlleva cambios en la distribución catiónica que se manifiestan por la migración de los iones  $Zn^{2+}$  desde las posiciones tetraédricas a las octaédricas, lo que provoca importantes variaciones de las distancias y ángulos de enlace. El parámetro de inversión ( $\lambda$  en  $[Zn_{1-\lambda}Fe_{\lambda}]_{tet}[Zn_{\lambda}Fe_{2-\lambda}]_{oct}O_4$ ), asimismo se relaciona con el tiempo de reacción mecanoquímica, lo que igualmente se hace patente en la intensidad relativa de algunas reflexiones que son especialmente sensibles al reparto catiónico como la (400): a medida que  $\lambda$  aumenta, la intensidad de esta reflexión crece también. Se puede relacionar este último hecho con el análisis que para esta misma reflexión se hizo en el caso de la muestra **Zn2** (sección IV.2.2), lo que pone de relieve un cierto paralelismo entre nuestros resultados y los de los autores de la referencia 17.

Siguiendo la línea de trabajo establecida con las muestras **Mg2**, **Co2** y **Ni2**, se ha realizado en la **Zn2**, una medida de *Susceptibilidad* - $\chi$ - frente a temperatura -**T**-; la representación  $\chi^{-1}$  vs **T**, se muestra en la figura IV.2.33. En la misma, puede observarse el cambio de pendiente que sufre el recíproco de  $\chi$  a partir de 600 K, lo que permite hacer una estimación de la temperatura de *Curie* para esta muestra, en torno a los **680 K**, temperatura que es del mismo orden que las estimadas en el caso de las muestras **Mg2** y **Co2**, respectivamente **620 K** y **760 K**.



**Figura IV.2.33:** Estimación de la temperatura de Curie para la muestra  $Zn_2$  (campo aplicado  $12 \times 10^3$  G)

#### IV.2.6.- Difracción de Neutrones (DN)

La técnica de DN es una poderosa herramienta para analizar estructuras en las que figuren elementos ligeros (como H, O, etc), ya que el factor atómico de difusión para neutrones varía muy poco de elemento a elemento, por lo que los átomos ligeros difractarán poco más o menos como los pesados. Los neutrones van a interactuar tanto con los núcleos de los átomos, como con los momentos magnéticos de aquellos que sean portadores del mismo, siempre que entre éstos se den fenómenos de tipo cooperativo, capaces de originar orden magnético suplementario al orden cristalográfico; por otro lado, el factor de difusión nuclear para neutrones, es prácticamente independiente del ángulo de difracción, ya que el núcleo puede ser considerado casi como puntual frente a la longitud de onda. Además con la DN va a ser posible diferenciar cationes isoelectrónicos que por DRX, por ejemplo, serían

indistinguibles. Por todo ello, dicha técnica ha sido incluida en el estudio de las muestras **Ni<sub>2</sub>**, **Mg<sub>2</sub>** y **Co<sub>2</sub>**.

Los datos de DN de dichas muestras, se obtuvieron en ocasiones distintas, por lo que los valores de las longitudes de onda de la radiación neutrónica empleada, fueron diferentes según la situación.

En una primera oportunidad se midió la muestra **Ni<sub>2</sub>**; los diagramas de difracción en este caso, se pudieron recoger empleando dos tipos de longitudes de onda, una corta ( $\lambda = 1.066 \text{ \AA}$ ) y otra más larga ( $\lambda = 2.309 \text{ \AA}$ ). Por el contrario, para las muestras **Mg<sub>2</sub>** y **Co<sub>2</sub>**, los datos fueron obtenidos empleando una única longitud de onda, intermedia entre las dos utilizadas anteriormente ( $\lambda = 1.543 \text{ \AA}$ ); dada la mayor fiabilidad en el resultado de los ajustes de las estructuras nuclear y magnética en el caso de la muestra **Ni<sub>2</sub>**, se tomaron los mismos como referente para estudiar las otras dos muestras. En todas las ocasiones, las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

#### *IV.2.6.1.- Resultados e interpretación de los diagramas de DN*

##### a) -Muestra **Ni<sub>2</sub>**

En primer lugar se efectuó un ajuste de la estructura nuclear, con los datos de difracción obtenidos al emplear la longitud de onda más corta ( $\lambda = 1.066 \text{ \AA}$ ), teniendo en cuenta que en estas circunstancias, el factor magnético de difusión,  $f$ , al ser el mismo inversamente proporcional a  $\lambda$  ( $f \propto \text{sen}\theta/\lambda$ ), hace que a partir de cierto valor de  $\theta$ , la contribución magnética sea prácticamente nula; eliminando del diagrama las reflexiones de bajos ángulos ( $> 30^\circ$ ), -que tendrían contribución de ambas- se tendrían sólo las correspondientes a la estructura nuclear. El resultado obtenido, se tomó como punto de partida para ajustar los datos de difracción a la longitud de onda más larga ( $\lambda = 2.309 \text{ \AA}$ ); en estas condiciones las reflexiones que aparecen tienen contribución tanto

magnética como nuclear, con lo que aportando la información recogida del ajuste a la longitud de onda corta, se consigue evaluar la estructura magnética. Es importante reseñar además, que la celda unidad magnética coincide con la nuclear -vector de propagación  $\mathbf{k} = (0,0,0)$ - hecho que es común a todas las espinelas ferrimagnéticas <sup>13</sup>.

La tabla IV.2.16, recoge los resultados del ajuste de las estructuras nuclear y magnética, la primera expresada en el reparto catiónico -habiéndose refinado tanto las ocupaciones de las posiciones *16d*, *16c* y *8a*, como la del oxígeno *32e*- (G.E *Fd3m*); y la segunda expresada en el valor de los momentos magnéticos de los iones portadores del mismo ( $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ ), de acuerdo con la posición que ocupan en la estructura. Asimismo la tabla IV.2.22, muestra la información geométrica relativa a los ajustes anteriores, puesta de relieve mediante las distancias interatómicas ( $< 2.5 \text{ \AA}$ ) y los ángulos que se establecen a través del oxígeno que, como es sabido, actúa de intermediario entre las distintas interacciones magnéticas (*interacciones de superintercambio*), que se dan en la estructura espinela (sección I.3.4).

En el refinamiento se ha tenido en cuenta la información previamente reportada por el ajuste de los datos de DRX, la espectroscopia Mössbauer, análisis químico y las medidas magnéticas, habiéndose llegado un buen consenso entre todas ellas. Cabe destacar en este punto, que pequeñas variaciones en el reparto catiónico, causan variaciones muy significativas en el valor del momento magnético, por lo que la concordancia de todos los datos experimentales, se ha de tomar como indicativa de que la interpretación que de los mismos se ha hecho, ha sido correcta.

De otra parte, los diagramas de difracción, experimental calculado y diferencia están representados en la figura IV.2.34; en ella aparece insertado el diagrama ajustado para la longitud de onda más larga, sobre el correspondiente obtenido para la longitud de onda más corta. Las líneas verticales, que aparecen en el primero, se corresponden con las reflexiones permitidas, tanto para la estructura nuclear -superiores-, como para la magnética -inferiores-. Se señala asimismo la presencia de una pequeña cantidad de impureza observable en reflexiones de baja intensidad que aparecen alrededor de los  $32^\circ$ ; en cualquier caso dicha impureza es poco significativa.

**Tabla IV.2.16: Reparto catiónico, momentos magnéticos y parámetros de ajuste de la muestra Ni2, obtenidos a través de los datos de difracción de neutrones**

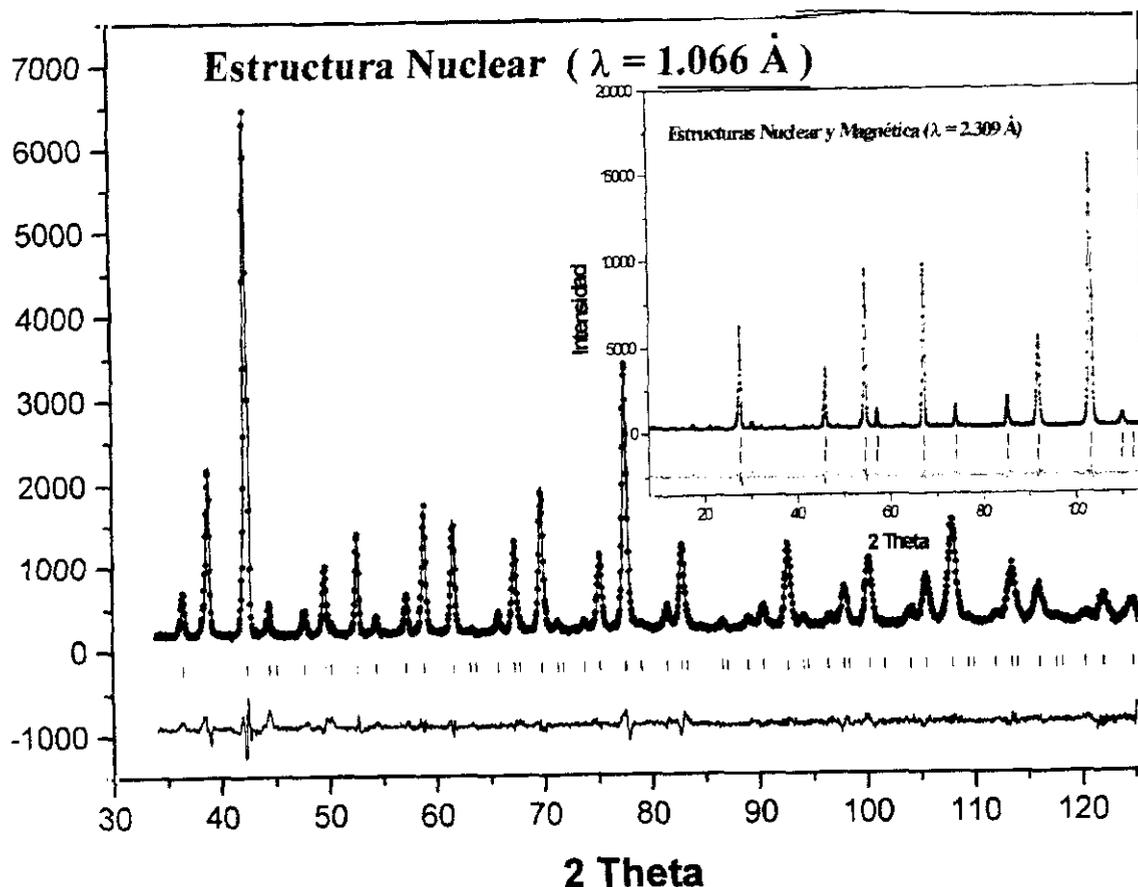
Átomo	Posición	x/a	y/b	z/c	Ocupación	Momento Magnético
<i>Fe(1)</i>	8a	0.0	0.0	0.0	0.98(1)	3.7(1) $\mu_B$
<i>Ni(1)</i>	16d	5/8	5/8	5/8	1.13(1)	1.8(1) $\mu_B$
<i>Fe(2)</i>	16d	5/8	5/8	5/8	0.87(1)	4.2(1) $\mu_B$
<i>Ni(2)</i>	16c	1/8	1/8	1/8	0.12(1)	1.8(1) $\mu_B$
<i>O</i>	32e	<i>u</i>	<i>u</i>	<i>u</i>	4.00(1)	

**Parámetros Cristalográficos e índices de acuerdo del ajuste**

$u = 0.380(1), a_0 = 8.335(1)\text{Å}$
$R_p = 6.14\%, R_{wp} = 8.18\%, R_{exp} = 4.90\%, R_B = 4.65\%, R_M = 4.25\%$
$\chi^2 = 2.78$

**Tabla IV.2.17: Información geométrica extraída del ajuste mediante difracción de neutrones para la muestra Ni2**

<b>Distancias Interatómicas (Å)</b>	
$^{8a}\text{Fe}(1)\text{-O}$	1.885(1) x 4
$^{16d}\text{M-O}$	2.038(1) x 6
$^{16c}\text{Ni}(2)\text{-O}$	2.131(1) x 6
<b>Ángulos (°)</b>	
$^{8a}\text{Fe}(1)\text{-O-}^{16d}\text{M}$	123.4(6)
$^{8a}\text{Fe}(1)\text{-O-}^{16c}\text{Ni}(2)$	53.4(6)
$^{16d}\text{M-O-}^{16d}\text{M}$	92.6(4)
$^{16d}\text{M-O-}^{16c}\text{Ni}(2)$	90.0(1)
$^{16d}\text{M-O-}^{16c}\text{Ni}(2)$	176.4(1)
$^{16c}\text{Ni}(2)\text{-O-}^{16c}\text{Ni}(2)$	87.4(6)



**Figura IV.2.34:** Diagramas de DN experimental, calculado y diferencia para la muestra Ni2; las líneas verticales indican las reflexiones permitidas para la estructura nuclear -superiores- y la magnética -inferiores- (diagrama insertado).

Comparando los resultados de la tabla IV.2.16 con los de la tabla IV.2.14, se puede observar el elevado grado de acuerdo existente entre la información que previamente se tenía de la muestra Ni2 a través de la DRX, y la que ahora se posee tras el análisis de los datos de DN, si bien hay que destacar que el porcentaje de ocupación de los iones  $\text{Ni}^{2+}$  en la posición "extra" *16c*, es de un 10%, ligeramente menor que el que se obtuvo anteriormente (14.4%). El valor del momento magnético calculado mediante los valores que figuran en la tabla IV.2.16 para los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  y que a su vez se extraen del ajuste de la estructura magnética, es de  $1.84 \mu_B$ , que llevado a 0 K sería de  $2.04 \mu_B$ , lo que está en perfecto acuerdo con el valor experimental ( $1.85 \mu_B$  -a temperatura ambiente- y  $2.05 \mu_B$  -a 0 K-, figura IV.2.29). Por su parte el valor del

momento magnético obtenido para el hierro en la posición  $16d$  ( $4.2 \mu_B$ ) está en estrecha relación con el que se asume para el ion  $Fe^{3+}$  ( $5 \mu_B$ ); por el contrario en la posición  $8a$ , el valor obtenido es considerablemente más bajo ( $3.7 \mu_B$ ), lo cual puede ser explicado teniendo en cuenta la corta distancia Fe(1)-O ( $1.885 \text{ \AA}$ , tabla IV.2.17), que originaría fuertes efectos de covalencia y causaría por tanto la disminución del momento magnético del ion  $Fe^{3+}$  en esta posición. Para el níquel el valor del momento magnético obtenido ( $1.8 \mu_B$ ), se puede considerar del orden del que se asume para el ion  $Ni^{2+}$  en el caso de tener en cuenta sólo la contribución de espín ( $2 \mu_B$ ); este resultado se ha obtenido ajustando con un único parámetro para las dos posiciones en las que se halla este catión, dado el pequeño valor de ocupación de la posición  $16c$ .

De este modo, todos los datos experimentales son concordantes con los teóricos, por lo que se puede deducir que el modelo colineal de Néel, que se ha venido asumiendo para entender las interacciones magnéticas que se dan en la estructura de esta muestra, se confirma tanto por el valor del momento magnético ya comentado, como por los valores de las distancias y ángulos que figuran en la tabla IV.2.17. En relación a estos últimos se observa la semejanza existente con los valores de los ángulos teóricos previstos para que se dé el citado modelo colineal (sección I.3.4), que son entre otros,  $\sim 125^\circ$  para la interacción AB -la más fuerte de todas- y  $90^\circ$  para la BB; los correspondientes de la tabla IV.2.17, son  $123.4^\circ$  y  $92.6^\circ$ . Por otro lado, el valor del ángulo de  $176.4^\circ$  encontrado para la interacción  $^{16d}M-O-^{16c}Ni$  ("extra"), es indicativo de la intensidad de dicha interacción, ya que el valor máximo de la misma se establece cuando este ángulo es  $180^\circ$  (sección I.3.4), por lo que el modelo propuesto de acoplamiento antiferromagnético -ecuación (9)- entre estos iones que se ha tomado como referente para el cálculo del momento magnético en la estructura, se ve confirmado con este resultado.

Finalmente, y en base a completar la estructura magnética, es necesario determinar la dirección en la que se ordenan los espines de los cationes portadores de momento magnético en la estructura. Dicha dirección no puede deducirse mediante datos de difracción en polvo para estructuras de alta simetría<sup>18</sup>; sin embargo, es sabido que para aquellas situaciones en las que la llamada simetría configuracional asociada a

la estructura magnética, es tetragonal, ortorrómbica o hexagonal, los diagramas de difracción en polvo, pueden suministrar información acerca del ángulo que se establece entre la dirección de los espines y el eje principal de la estructura. Si la estructura colineal representada en la ecuación (9), se interpreta con simetría configuracional perteneciente al grupo espacial  $R\bar{3}$ , el eje principal sería la diagonal del cubo  $[111]_c$ . En la mayoría de las estructuras uniaxiales, los espines se sitúan en una dirección perpendicular o paralela al eje cristalográfico, si bien hay casos como el del material  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , en el que los momentos magnéticos, caen en la dirección  $[100]_a$ , formando un ángulo de  $54,7^\circ$  con la diagonal del cubo <sup>19</sup>. Esta situación observada en la *magnetita*, se ha tomado como modelo para la determinación del ángulo ( $\phi$ ) entre el vector momento magnético con el eje principal de la estructura. Si en el refinamiento se fuerza a los espines a situarse en la dirección  $[100]_a$ , el factor de acuerdo que refleja la calidad del ajuste magnético ( $R_M$ ) es de 8.6%; por el contrario cuando se permite que éstos estén fuera de esa dirección, el ajuste mejora sensiblemente, alcanzando  $R_M$  el valor 4.25% (tabla IV.2.16). El valor encontrado para el ángulo  $\phi$  en esta situación, ha sido de  $33(1)^\circ$ , en lugar de los  $54,7^\circ$  reportados para el caso de la *magnetita*.

#### b) -Muestra **Mg2**

En este caso y como ya se indicó al principio de esta sección, la longitud de onda de la radiación empleada para obtener los diagramas de difracción de neutrones, fue de 1.543 Å. El punto de partida para refinar tanto la estructura magnética como la nuclear, ha sido tomado del modelo que se empleó en el estudio de la muestra **Ni2**, así como la información que con las restantes técnicas de caracterización (DRX, ICP, EM, medidas magnéticas) se tenía de esta muestra. A pesar de que en este caso se ha trabajado con una única longitud de onda, y por consiguiente el refinamiento de las estructuras nuclear y magnética hubo de realizarse conjuntamente, los índices de acuerdo de los ajustes, se pueden considerar aceptables, por lo que el modelo empleado puede considerarse válido, también en este caso.

La figura IV.2.35, representa el diagrama de difracción de la muestra **Mg2**, en el que queda patente la coincidencia entre la celdilla unidad magnética y la nuclear,

puestas de relieve en las líneas verticales que aparecen en la parte de abajo de dicha figura, que indican por su parte, las reflexiones permitidas.

La tabla IV.2.18 recoge los resultados de los ajustes de las estructuras nuclear y magnética. Las posiciones atómicas refinadas han sido, como en el caso anterior, *16d*, *16c*, *8a* y la del oxígeno *32e* (G.E *Fd3m*). La fracción de  $Mg^{2+}$  que se calcula ocupando la posición “extra” *16c*, es de un 11.7% muy próximo al que se estimó mediante DRX que fue del 9.8%. Debido al elevado número de parámetros a refinar, el momento magnético del hierro en las dos posiciones en las que está presente este catión, ha sido ajustado con un único parámetro para ambas; de ahí que el valor que figura en la tabla sea el mismo para la posición *8a* y para la *16d*. Los resultados del ajuste, dan un valor para el mismo de  $3.3\mu_B$ ; si se calcula el momento magnético del material por fórmula unidad con este valor y según el reparto catiónico que figura en la tabla IV.2.18, se obtienen  $0.86 \mu_B$  que llevados a 0 K serían  $0.95 \mu_B$ ; al comparar con el valor experimental -a temperatura ambiente  $0.94 \mu_B$  ó  $1.04 \mu_B$  a 0 K- (figura IV.2.23), pueden considerarse en bastante buen acuerdo. Lo mismo cabe pensarse, respecto a la distribución de los iones  $Fe^{3+}$  que se deduce del ajuste, cuando se compara con el reparto que la espectroscopía Mössbauer estableció para esta muestra.

Por su parte, la tabla IV.2.19, resume la información geométrica extraída del ajuste anterior, expresada en el valor de las distancias interatómicas ( $< 2.5 \text{ \AA}$ ) y en el de los ángulos, que se establecen entre los iones a través del oxígeno. Dichos ángulos, corroboran la validez del modelo colineal de Néel que se supone origina las interacciones en la estructura, hecho que queda reflejado en el valor del ángulo  $^{8a}Fe(1)-O-^{16d}M$  ( $\sim 123^\circ$ ) y en el correspondiente  $^{16d}M-O-^{16d}M$  ( $\sim 92^\circ$ ). El valor del ángulo correspondiente a la interacción entre los iones en la posición *16d* con el catión  $Mg^{2+}$  cuando ocupa la posición “extra” próximo a los  $180^\circ$ , es indicativo de la intensidad de esta interacción. Por otro lado, el ángulo ( $\phi$ ) con el que los espines se orientan en la estructura, respecto a la dirección  $[111]_c$ , se ha determinado como en el caso de la muestra Ni2; el valor encontrado ha sido  $\phi = 34(1)^\circ$ .

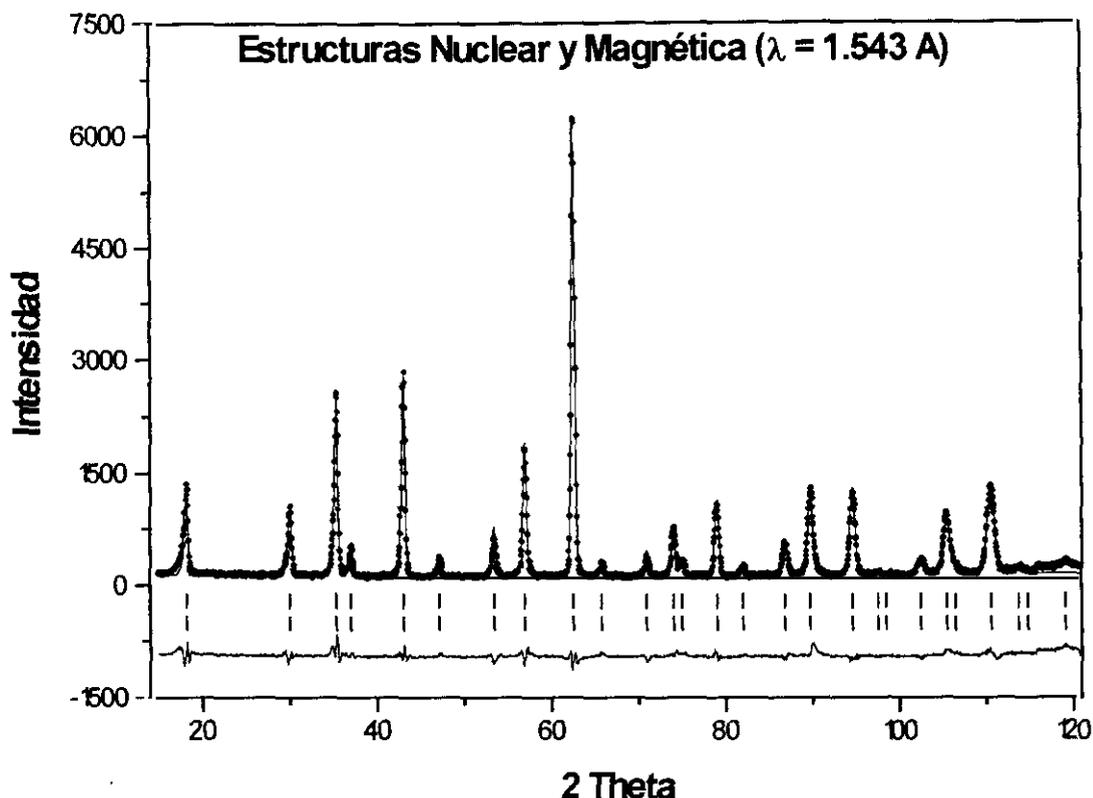


Figura IV.2.35: Diagramas de DN experimental, calculado y diferencia para la muestra Mg2; las líneas verticales indican las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (superiores) y la magnética (inferiores).

Tabla IV.2.18: Reparto catiónico, momentos magnéticos y parámetros de ajuste de la muestra Mg2, obtenidos a través de los datos de difracción de neutrones

Átomo	Posición	x/a	y/b	z/c	Ocupación	Momento Magnético
Fe(1)	8a	0.0	0.0	0.0	0.98(2)	3.3(1) $\mu_B$
Mg(1)	16d	5/8	5/8	5/8	1.28(2)	
Fe(2)	16d	5/8	5/8	5/8	0.72(1)	3.3(1) $\mu_B$
Mg(2)	16c	1/8	1/8	1/8	0.17(1)	
O	32e	u	u	u	4.00(1)	

Parámetros Cristalográficos e índices de acuerdo del ajuste

$u = 0.381(1)$ , $a_0 = 8.388(1)\text{Å}$
$R_p = 8.78\%$ , $R_{wp} = 11.7\%$ , $R_{exp} = 5.41\%$ , $R_B = 7.68\%$ , $R_M = 10.4\%$ , $\chi^2 = 4.61$

**Tabla IV.2.19: Información geométrica extraída del ajuste mediante difracción de neutrones para la muestra Mg2**

<i>Distancias Interatómicas (Å)</i>	
<sup>8a</sup> Fe(1)-O	1.902(1) x 4
<sup>16d</sup> M-O	2.049(1) x 6
<sup>16c</sup> Mg(2)-O	2.148(1) x 6
<i>Ángulos (°)</i>	
<sup>8a</sup> Fe(1)-O- <sup>16d</sup> M	123.3(4)
<sup>8a</sup> Fe(1)-O- <sup>16c</sup> Mg(2)	52.9(1)
<sup>16d</sup> M-O- <sup>16d</sup> M	92.5(4)
<sup>16d</sup> M-O- <sup>16c</sup> Mg(2)	90.0(1)
<sup>16d</sup> M-O- <sup>16c</sup> Mg(2)	176.4(1)
<sup>16c</sup> Mg(2)-O- <sup>16c</sup> Mg(2)	87.5(1)

c) -Muestra Co2

Dado que esta muestra se midió en la misma ocasión que la anterior, la longitud de onda con la que se trabajó fue igualmente de 1.543 Å. El ajuste de los datos de difracción -realizado con el mismo modelo que en los otros casos y teniendo en cuenta la información suministrada por las restantes técnicas-, parece asimismo confirmar la ocupación de la posición *16c* por una fracción de los iones divalentes  $\text{Co}^{2+}$ , que en este caso ha sido del 16.8%. Los resultados de dicho ajuste y la información geométrica -distancias y ángulos-, se recogen respectivamente en las tablas IV.2.20 y IV.2.21.

La figura IV.2.36, por su parte, representa el diagrama de difracción de la muestra Co2, en el que se aprecia como en los casos anteriores, la coincidencia entre la celda unidad de la estructura nuclear y la magnética.

**Tabla IV.2.20: Reparto catiónico, momentos magnéticos y parámetros de ajuste de la muestra Co2, obtenidos a través de los datos de difracción de neutrones**

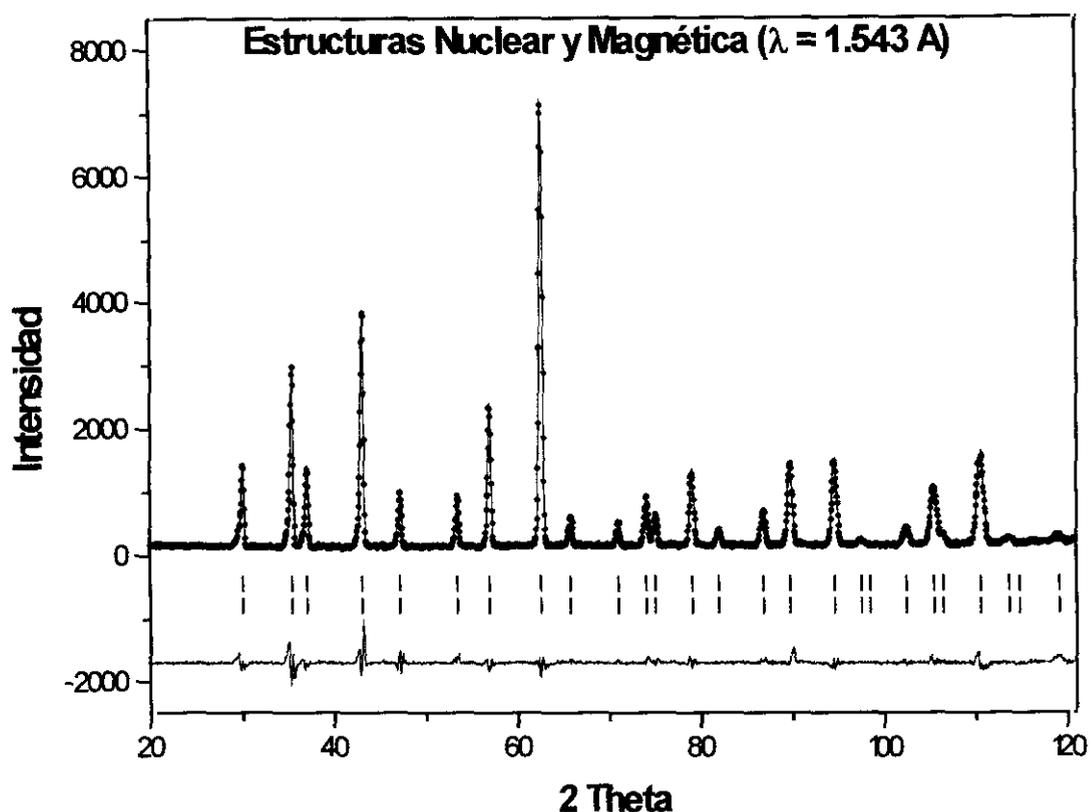
Átomo	Posición	x/a	y/b	z/c	Ocupación	Momento Magnético
<i>Fe(1)</i>	<i>8a</i>	0.0	0.0	0.0	0.88(2)	2.5(1) $\mu_B$
<i>Co(1)</i>	<i>16d</i>	5/8	5/8	5/8	0.94(2)	3.4(1) $\mu_B$
<i>Fe(2)</i>	<i>16d</i>	5/8	5/8	5/8	1.03(1)	2.6(1) $\mu_B$
<i>Co(2)</i>	<i>16c</i>	1/8	1/8	1/8	0.19(1)	2.6(1) $\mu_B$
<b>O</b>	<i>32e</i>	<i>u</i>	<i>u</i>	<i>u</i>	4.00(1)	

*Parámetros Cristalográficos e índices de acuerdo del ajuste*

$u = 0.381(1), a_0 = 8.390(1)\text{Å}$
$R_p = 7.38\%, R_{wp} = 10.6\%, R_{exp} = 4.95\%, R_B = 4.51\%, R_M = 7.01\%,$ $\chi^2 = 4.63$

**Tabla IV.2.21: Información geométrica extraída del ajuste mediante difracción de neutrones para la muestra Co2**

<i>Distancias Interatómicas (Å)</i>	
${}^{8a}\text{Fe}(1)\text{-O}$	1.908(1) x 4
${}^{16d}\text{M-O}$	2.046(1) x 6
${}^{16c}\text{Co}(2)\text{-O}$	2.151(1) x 6
<i>Ángulos (°)</i>	
${}^{8a}\text{Fe}(1)\text{-O-}{}^{16d}\text{M}$	123.3(1)
${}^{8a}\text{Fe}(1)\text{-O-}{}^{16c}\text{Co}(2)$	52.8(3)
${}^{16d}\text{M-O-}{}^{16d}\text{M}$	92.8(1)
${}^{16d}\text{M-O-}{}^{16c}\text{Co}(2)$	89.9(1)
${}^{16d}\text{M-O-}{}^{16c}\text{Co}(2)$	176.1(1)
${}^{16c}\text{Co}(2)\text{-O-}{}^{16c}\text{Co}(2)$	87.3(4)



*Figura IV.2.36: Diagramas de DN experimental, calculado y diferencia para la muestra  $\text{Co}_2$ ; las líneas verticales indican las reflexiones permitidas para la estructura nuclear (superiores) y la magnética (inferiores).*

En este caso, el ajuste ha podido realizarse refinando de forma independiente el momento magnético de los iones en las distintas posiciones de la estructura. Si se calcula el momento magnético por fórmula unidad con los valores encontrados que figuran en la tabla IV.2.20, se obtienen  $3.18 \mu_B$  que llevados a 0 K serían  $3.53 \mu_B$ ; el valor experimental (figura IV.2.26) fue de  $3.25 \mu_B$  ( $3.61 \mu_B$  a 0 K), lo que pone de manifiesto también en esta muestra, el consenso que se da entre todas las técnicas empleadas para la caracterización de la misma.

En relación a los valores de los ángulos que se establecen a través del oxígeno y que figuran en la tabla IV.2.21, se puede deducir como en los casos anteriores, que el valor del correspondiente a la interacción  $^{8a}\text{Fe-O-}^{16d}\text{M}$  ( $123.3^\circ$ ) y el de la interacción  $^{16d}\text{M-O-}^{16d}\text{M}$  ( $92.9^\circ$ ), son del mismo orden que los valores que se establecen en el modelo de Néel para estas mismas interacciones, con lo que puede darse por válida la interpretación que se está haciendo para establecer la estructura magnética. Por su parte, el valor del ángulo para la interacción  $^{16d}\text{M-O-}^{16c}\text{Co}$ , que es próximo como en los casos anteriores a  $180^\circ$ , pone de manifiesto la intensidad de la misma, confirmándose el modelo propuesto con la ecuación (9) (interacción antiferromagnética).

Cabe en este momento hacer una comparación entre los resultados relativos a distancias que se obtuvieron mediante DRX y los calculados mediante DN; si bien en principio los primeros no serían demasiado fiables por si solos dada la naturaleza de la radiación empleada, cuando se examinan frente a los segundos, puede verse la proximidad entre los diferentes valores obtenidos por una y otra técnica.

Destaca asimismo en todos los casos estudiados, el mayor valor de la distancia M-O en el caso de los octaedros *16c* que en los *16d*, lo que puede ser interpretado como algo inherente a la propia estructura de la espinela, de tal modo que por razones de tamaño y por tanto de estabilidad, el exceso del metal divalente se sitúa, de entre las posibles posiciones no ocupadas de la estructura, en aquellas de mayor volumen. La tabla IV.2.22, recoge los resultados comentados.

**Tabla IV.2.22: Distancias Catión-Oxígeno en las muestras preparadas por Intercambio Catiónico, obtenidas mediante DRX y DN**

<b>Muestra</b>	<b><u>Distancia Fe-O</u></b>	<b><u>Distancia M-O</u></b>	<b><u>Distancia M-O</u></b> <b>(Posición Extra)</b>
<b>MAGNESIO</b>			
<b>Mg1</b> <b>(DRX)</b>	<i>8a</i> 1.770(4) Å x 4 <i>16d</i> 2.075(5) Å x 6	<i>8a</i> 1.770(4) Å x 4 <i>16d</i> 2.075(5) Å x 6	<i>16c</i> 2.140(5) Å x 6
<b>Mg2</b> <b>(DRX)</b>	<i>8a</i> 1.893(4) Å x 4 <i>16d</i> 2.064(4) Å x 6	<i>8a</i> 1.893(4) Å x 4 <i>16d</i> 2.064(4) Å x 6	<i>16c</i> 2.145(4) Å x 6
<b>Mg2</b> <b>(DN)</b>	<i>8a</i> 1.902(1) Å x 4 <i>16d</i> 2.049(2) Å x 6	<i>8a</i> — <i>16d</i> 2.049(1) Å x 6	<i>16c</i> 2.148(1) Å x 6
<b>COBALTO</b>			
<b>Co1</b> <b>(DRX)</b>	<i>8a</i> 1.908(1) Å x 4 <i>16d</i> 2.035(1) Å x 6	<i>8a</i> 1.908(1) Å x 4 <i>16d</i> 2.035(1) Å x 6	<i>16c</i> 2.144(1) Å x 6
<b>Co2</b> <b>(DRX)</b>	<i>8a</i> 1.922(4) Å x 4 <i>16d</i> 2.048(4) Å x 6	<i>8a</i> — <i>16d</i> 2.048(4) Å x 6	<i>16c</i> 2.164(4) Å x 6
<b>Co2</b> <b>(DN)</b>	<i>8a</i> 1.908(1) Å x 4 <i>16d</i> 2.046(1) Å x 6	<i>8a</i> — <i>16d</i> 2.046(1) Å x 6	<i>16c</i> 2.151(1) Å x 6
<b>NIQUEL</b>			
<b>Ni1</b> <b>(DRX)</b>	<i>8a</i> 1.866(3) Å x 4 <i>16d</i> 2.061(4) Å x 6	<i>8a</i> — <i>16d</i> 2.061(4) Å x 6	<i>16c</i> 2.124(3) Å x 6
<b>Ni2</b> <b>(DRX)</b>	<i>8a</i> 1.851(3) Å x 4 <i>16d</i> 2.060(3) Å x 6	<i>8a</i> — <i>16d</i> 2.060(3) Å x 6	<i>16c</i> 2.112(3) Å x 6
<b>Ni2</b> <b>(DN)</b>	<i>8a</i> 1.885(1) Å x 4 <i>16d</i> 2.038(3) Å x 6	<i>8a</i> — <i>16d</i> 2.038(3) Å x 6	<i>16c</i> 2.131(3) Å x 6
<b>ZINC</b>			
<b>Zn1</b> <b>(DRX)</b>	<i>8a</i> — <i>16d</i> 2.056(5) Å x 6	<i>8a</i> 1.943(5) Å x 4 <i>16d</i> —	—
<b>Zn2</b> <b>(DRX)</b>	<i>8a</i> 1.845(5) Å x 4 <i>16d</i> 2.113(5) Å x 6	<i>8a</i> 1.845(5) Å x 4 <i>16d</i> 2.113(5) Å x 6	—

En lo referente a distribución catiónica extraída mediante el análisis de los datos de DRX, y confirmada posteriormente mediante DN (muestras **Mg2**, **Co2** y **Ni2**), los resultados encontrados pueden ser igualmente explicados en base a ciertas consideraciones estructurales. En la sección I.3.3, se habló de la existencia desde el punto de vista teórico, de 15 estructuras híbridas derivadas del grupo espacial  $Fd3m$ , originadas por distintos ordenamientos de los cationes en los huecos tetraédricos y/o octaédricos de dicho grupo <sup>20</sup>. En dicha sección, se expuso de forma breve la posibilidad de que este estudio tuviese relación con el caso de las espinelas hiperestequiométricas con ocupación “extra” aquí presentadas; ahora, se procederá a buscar una conexión entre nuestros resultados y el estudio teórico mencionado.

Los autores de esa investigación -Kesler *et al.*, basan su análisis en las relaciones estructurales de la serie:



tomando como punto de partida el estudio previamente realizado por J. B. Parise *et al.*<sup>21</sup>, que ya puso de manifiesto la vinculación entre las dos primeras estructuras.

Para conectar entre sí a los tres términos de la serie, expresan el parámetro de celda cúbico común,  $a_o$ , en relación al de la espinela, es decir,  $a_o = a_{at} = a_{esp} = 2a_{NaCl}$ , de tal modo que el empaquetamiento aniónico de todas las estructuras, contendrá 32 aniones, y por tanto generará 32 huecos octaédricos ( $16d$  y  $16c$ ) y 64 tetraédricos ( $8a$ ,  $8b$  y  $48f$ ), expresados en la notación de Wycoff del grupo espacial  $Fd3m$ .

En la *Atacamita*, los iones  $\text{Cu}^{2+}$ , ocupan la mitad de las posiciones octaédricas ( $16d$ ), mientras que en la *Halita*, los iones  $\text{Na}^+$  ocupan todas ellas ( $16d$  y  $16c$ ); por su parte, en la *Espinela*, los cationes  $\text{B}^{3+}$  y  $\text{A}^{2+}$  ocupan los huecos octaédricos  $16d$  y los tetraédricos  $8a$ , permaneciendo los restantes vacíos. Hay pues, entre las tres estructuras un esqueleto común que denominaremos “atacamita”, y que se puede representar como  $\text{B}_2\text{O}_4$ ; de igual modo existirá también otro entramado estructural denominado “no atacamita” constituido por las posiciones  $16c$ ,  $8a$ ,  $8b$  y  $48f$ . La ocupación parcial

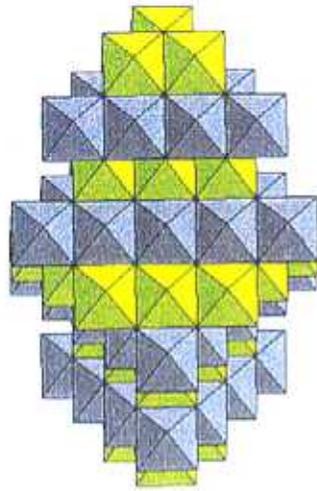
ordenada de parte del esqueleto “no atacamita”, manteniendo asimismo el común  $B_2O_4$ , es lo que genera las 15 estructuras híbridas ya comentadas, las cuales serían intermedias entre las estructuras *Espinela-Halita*, *Atacamita-Espinela* etc.

Nuestro trabajo, se ha basado en una reacción de intercambio catiónico que conduce a espinelas con ocupación parcial de las posiciones  $16c$  a partir del precursor  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . Si se tiene en cuenta que en el mismo, la disposición de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Na}^+$  se explica como una superestructura de orden 2 del tipo *NaCl*, parece evidente que en dicho precursor, estará también presente el esqueleto “atacamita”  $B_2O_4$  ( $B = \text{Na} + \text{Fe}$ ), y por tanto es explicable que las ferritas de Mg, Co y Ni preparadas del modo descrito, presenten una estructura intermedia entre la de la espinela y el cloruro de sodio, al tener ocupados una fracción de los intersticios octaédricos  $16c$  <sup>22</sup>.

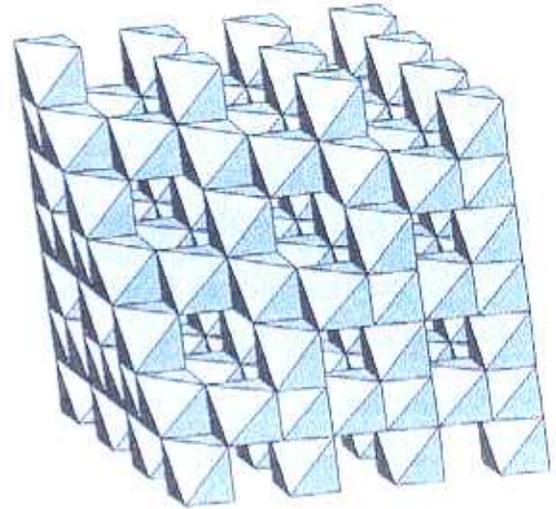
Para esta situación en la investigación de Kesler *et al.* se predice una estructura híbrida -llamada  $S_{194}$  -(descrita anteriormente en la sección I.3.3), en la que la ordenación de las posiciones  $16c$ , conduce a un cambio de grupo espacial, pasando a pertenecer al  $P\bar{4}3m$ ; en nuestro caso, no hay ninguna evidencia de orden de las intersticiales ocupadas, pudiendo describir todos los materiales obtenidos, dentro del grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  característico de las espinelas.

De acuerdo con todo lo expuesto, puede entenderse la formación de ferritas espinelas con ocupación “extra” a través de una reacción de intercambio iónico, si se tienen en cuenta las estrechas relaciones estructurales existentes entre el material de partida y los productos obtenidos, lo que por otra parte encuentra una explicación teórica en el trabajo de Kesler *et al.* La sustitución de los iones  $\text{Na}^+$  del precursor por los iones divalentes, preservaría en parte el esqueleto  $B_2O_4$  del primero, circunstancia que justificaría el carácter topotáctico que el proceso de intercambio parece mostrar.

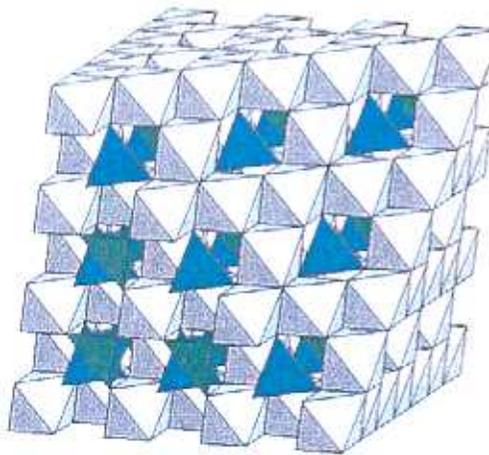
En la figura IV.2.37, se muestran las estructuras del  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , *Atacamita*, *Espinela* y *Halita*, a fin de poder mostrar con más claridad, la descripción que de las mismas se acaba de realizar.



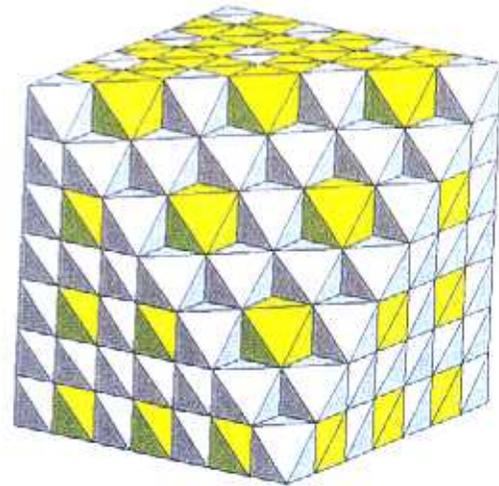
$\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>



Atacamita



Espinela



Halita (NaCl)

*Figura IV.2.37 : Representación esquemática de las estructuras,  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, Atacamita, Espinela y Halita (NaCl). Puede apreciarse como el esqueleto de la segunda estructura está presente en las restantes*

### IV.3.-Conclusiones

Pueden extraerse algunas conclusiones, acerca de las características de los materiales cuyo estudio mediante diferentes técnicas, acaba de realizarse. En primer lugar es de destacar, que todas las fases preparadas, son hiperestequiométricas respecto al metal divalente, circunstancia que ha de achacarse a las condiciones de síntesis que se han empleado. Como excepción está la muestra **Zn1**, si bien en el apartado correspondiente de *DRX* de la misma, se pudo justificar la razón por la que se obtuvo una fase de composición y estructura igual a la de la ferrita cerámica.

Por otro lado, el análisis morfológico de las muestras estudiadas, ha revelado cómo las mismas recuerdan al material de partida  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ , lo que en cierto modo puede ser explicado en base a un mecanismo de reacción topotáctico, propio del proceso de intercambio catiónico que tiene lugar.

Igualmente a través de las diversas técnicas empleadas, -análisis químico (*ICP*) espectroscopía *Mössbauer*, *Medidas Magnéticas*, *DRX*, *DN*- y especial con esta última, se ha podido confirmar la compleja distribución catiónica que presentan las fases preparadas en la que destaca como hecho diferencial del proceso de síntesis llevado a cabo, la ocupación -por parte del metal divalente- de posiciones "extra" (*16c*) habitualmente vacías en la estructura *espinela*.

En relación a las propiedades magnéticas, la determinación de la variación de la *Magnetización vs Campo*, prueba el carácter ferrimagnético de todas las fases preparadas (exceptuando de nuevo la muestra **Zn1**), lo que permite entender las interacciones que se dan en las mismas, de acuerdo con el modelo colineal de Néel. La espectroscopía *Mössbauer* por su parte, al fijar el reparto de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  en los entornos cristalográficos presentes en la estructura, confirmará indirectamente el valor del *momento magnético* obtenido. Los estudios llevados a cabo mediante *DN*, permiten asimismo confirmar la validez del citado modelo colineal, al establecer la estructura magnética en el caso de las fases  $\text{Mg}_{1.43}\text{Fe}_{1.71}\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{1.13}\text{Fe}_{1.91}\text{O}_4$  y  $\text{Ni}_{1.25}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ .

IV.4.- *Bibliografía*

1. E. Morán, M. Valdecantos, J. C. Joubert y M. Pernet, *Reactivity of Solids*, eds. P. Barret y L. C. Dufour, (Elsevier, Amsterdam), (1985), 505.
2. J. Rodríguez-Carvajal, X. Obradors, E. Morán, M. Vallet-Regí, M. Valdecantos y M. Pernet, *Proc. 3rd. Europ. Symp. Sol. St. Chem.*, Regensburg, Germany, (1986).
3. B. Durand, "*Tesis Doctoral*", Lyon, (1978).
4. B. Durand, J. M. Paris, M. Escoubes, *Ann. Chim. Fr.*, **3**, (1978), 135.
5. M. C. Blesa, U. Amador, E. Morán, N. Menéndez, J. D. Tornero y J. R. Rodríguez-Carvajal, *Sol. St. Ionics*, **63-65**, (1993), 429-436.
6. H. Sesigur, E. Acma, O. Addemir y A. Tekin, *Mat. Res. Bull.*, **31**, No.12, (1996), 1581.
7. C. Otero Areán, E. García Díaz, J. M. Rubio González y M. A. Villa García, *J. Sol. St. Chem.*, **77**, (1988), 275.
8. J. R. Marcamo, A. E. Mora, O. Odreman y J. M. Delgado, *Mat. Res. Bull.*, **31**, No 12, (1996), 1587.
9. A. Michel, *Phénomènes Magnétiques et Structure*, Masson et C<sup>ie</sup>, éd. Paris, (1966).
10. N. N. Greenwood y T. C. Gibb, "*Mössbauer Spectroscopy*", Chapman and Hall Ltd, London (1971), 259.
11. L. H. Bowen, "*Mössbauer Effect Reference Date Journal*", **2**, (3), (1979), 76-94.
12. L. Néel, *Ann de Phys.*, **3**, (1948), 137.
13. J. Smit y H. P. J. Wijn, "*Ferrites*". Technical Library Philips, Eindhoven, The Netherlands, (1961).
14. J. Teillet, F. Bouree y R. Krishnan, *J. Mag. Mag. Mat.*, **123**, (1993), 93-96.
15. R. Pauthenet y L. Bochirol, *J. Phys. Rad.*, **12**, (1951), 249.
16. B. Durand, J. M. Pâris y M. Escoubes, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **287**, Série C, (1978), 195.
17. K. Tkáčová, V. Sepelák, N. Stevulová y V. V. Boldyrev, *J. Sol. St. Chem.*, **123**, (1996), 100.

18. G. Shirane, *Acta Crystallogr.*, **12**, (1959), 282.
19. P. J. Brown, Institut Laue-Langevin Report SP88BR5016 (1986).
20. Y. A. Kesler y D. S. Filimonov, *Inorg. Mater.*, **30**, Num.11, (1994), 1255.
21. J. B. Parise y B. G. Hyde, *Acta Cryst. C***42**, (1986), 1277.
22. M. C. Blesa, E. Morán, U. Amador y N. H. Andersen, *J. Sol. St. Chem.*, **129**, (1997)

# V

## REACCIONES DE EXTRACCIÓN



## V.- REACCIONES DE EXTRACCIÓN

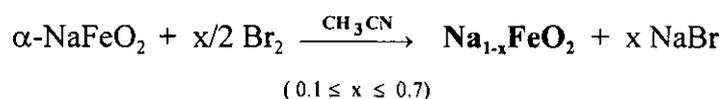
Se han llevado a cabo reacciones de extracción química de sodio en el material  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, con el fin de poder realizar un estudio comparativo de la *conductividad eléctrica* del mismo frente a la de sus fases extraídas (sección V.3).

Siguiendo la línea de investigación abierta en nuestro grupo para preparar materiales aptos para ser empleados como componentes de baterías de estado sólido<sup>1,2</sup>, se han elegido como agentes oxidantes capaces de provocar la citada reacción de extracción, Br<sub>2</sub> disuelto en CH<sub>3</sub>CN (acetonitrilo) y NO<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (tetrafluoroborato de nitronio), cuyos potenciales de reducción frente al par Na<sup>+</sup>/Na son 3.8 V y 4.8 V respectivamente (figura V.1.1). Por otro lado, los trabajos de Kikkawa *et al.*<sup>3,4</sup>, realizados sobre la fase  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, muestran la idoneidad del primer oxidante en relación a la preparación de fases deficitarias en sodio.

Igualmente tomando como referencia los resultados encontrados en relación a la extracción de sodio en fases de composición Na<sub>0.875- $\delta$</sub> Fe<sub>0.875</sub>Ti<sub>1.125</sub>O<sub>4</sub> ( $0 \leq \delta \leq 0.40$ ), asimismo realizada en nuestro grupo de investigación<sup>5,6</sup>, y en la que las medidas de conductividad eléctrica ponen de manifiesto que las fases extraídas presenta un aumento de esta propiedad de varios órdenes de magnitud respecto a la original, se supuso a priori que el material  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, podría tener un comportamiento semejante.

V.1. *Síntesis*V.1.1.- *Reacción con Br<sub>2</sub>*

La reacción de extracción -desintercalación- puede ser esquematizada así:

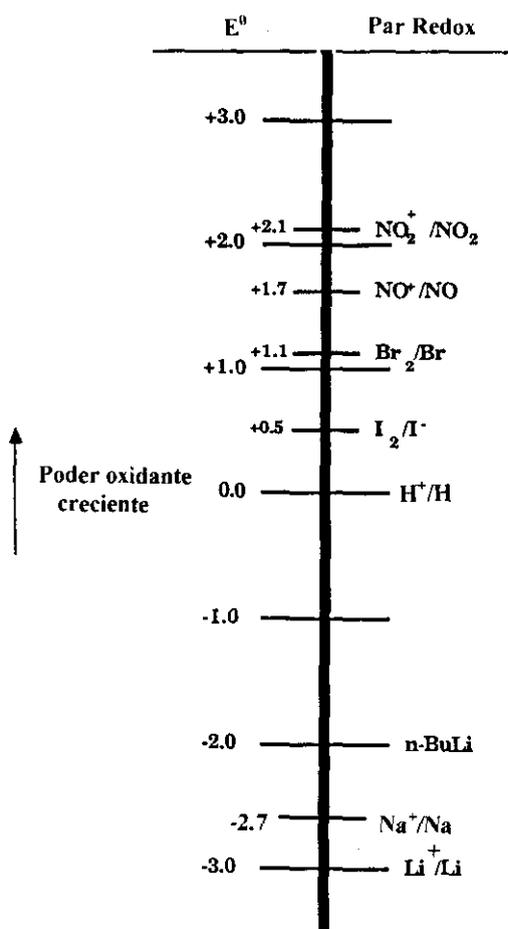


Ésta fue llevada a cabo en un “schlenk”, añadiendo sobre el volumen de disolución de Br<sub>2</sub> adecuado, la cantidad estequiométrica de α-NaFeO<sub>2</sub> requerida que diera lugar a los productos de composición nominal: Na<sub>0,9</sub>FeO<sub>2</sub> -muestra Ex1-, Na<sub>0,5</sub>FeO<sub>2</sub> -muestra Ex2- y Na<sub>0,3</sub>FeO<sub>2</sub> -muestra Ex3-, lo que se corresponde respectivamente con procesos cuyos grados de extracción habrían sido del 10, 50 y 70%. La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 48 horas, observándose un cambio en la coloración del material de partida de rojo-anaranjado a pardo-negruzco según los diferentes grados de extracción. Finalizada la reacción, el exceso de disolvente y demás subproductos, se eliminaron por decantación y posterior extracción a vacío.

Hay que destacar en este punto que, solamente se pudo realizar un estudio de la *conductividad eléctrica* de la fase extraída, cuando el grado de extracción fue del 10%, es decir, Na<sub>0,9</sub>FeO<sub>2</sub> -muestra Ex1-, ya que los intentos de medida sobre muestras con menor contenido en sodio resultaron infructuosos, dada la irreproducibilidad de los resultados. Esta irreproducibilidad, debe achacarse a la degradación de los materiales en el transcurso del experimento, como pudo comprobarse en la observación posterior de los diagramas de difracción de rayos X.

V.1.2.- Reacción con  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ 

Cuando se emplea este agente oxidante, los productos de extracción química no conservan ninguna semejanza estructural con el material de partida, por lo que de esta reacción no se ha podido conseguir ningún producto suficientemente estable como para poder evaluar su estructura y propiedades eléctricas en relación a la fase  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . La razón de este comportamiento tan distinto del material  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  frente a uno u otro agente oxidante, ha de relacionarse con los distintos valores de los potenciales de reducción de los mismos <sup>3</sup> (figura V.1.1).



**Figura V.1.1:** Potenciales de reducción de diversos pares redox, entre los que aparecen los correspondientes a los agentes oxidantes empleados en las reacciones de extracción de sodio en el material  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ .

V.1.3- *Bibliografía*

1. F. García-Alvarado, J. M. Tarascon y B. Wilkens, *J. Electrochem. Soc.*, **39**, No.11, (1992), 3206.
2. A. Khun, F. García-Alvarado, E. Morán y M. A. Alario-Franco, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **369**, (1995), 373.
3. S. Miyazaki, S. Kikkawa y M. Koizumi, *Synth. Met.*, **6**, (1983), 211.
4. S. Kikkawa, S. Miyazaki, y M. Koizumi, *Mat. Res. Bull.*, **20**, (1985), 373.
5. A. Khun, N. Menéndez, F. García Alvarado, E. Morán, J.D. Tornero y M.A. Alario Franco, *J. Sol. St. Chem.*, **130**, (1997), 184.
6. A. Khun, C. León, F. García Alvarado, J. Santamaría, E. Morán y M.A. Alario Franco, *J. Sol. St. Chem.*, **136**, (1998).

## V.2.-Caracterización

### V.2.1.- Espectrometría de Plasma por Inducción

La composición de la muestra **Ex1**, cuya conductividad eléctrica se discute en la sección V.3, ha sido determinada mediante *Espectrometría de Emisión Atómica con fuente de Plasma (ICP)*, según se describe en la sección II.2.1, a fin de poder conocer a través del análisis el resultado de la reacción de extracción. Dicho resultado queda reflejado en la tabla V.2.1.

**Tabla V.2.1: Resultados del análisis mediante ICP**

<i>Muestra</i>	<i>Composición Nominal (según reacción de extracción)</i>	<i>Composición (según Análisis)</i>
<b>Ex1</b>	$\text{Na}_{0.9}\text{FeO}_2$	$\text{Na}_{0.87}\text{FeO}_2$

Puede observarse como el contenido de sodio resultado del análisis coincide, dentro del límite de error de la técnica, con el teórico que cabría esperar tras la citada reacción de extracción (sección V.1).

### V.2.2.- Difracción de Rayos X (DRX)

Se ha realizado un estudio mediante DRX tanto de la muestra original  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  como de las fases extraídas, muestras **Ex1**, **Ex2** y **Ex3**, a fin de poder evaluar el efecto de la reacción de extracción sobre la estructura del material de partida. Los difractogramas obtenidos reflejaron en los tres casos la obtención de fase cristalinas, si bien para las muestras cuyo grado de extracción fueron del 50 y 70%, aún mostrando las reflexiones

básicas del material de partida, los diagramas de difracción indicaron asimismo, la presencia de otras reflexiones de difícil asignación que hicieron que se descartasen dichas muestras para comparar su conductividad con la de la fase original. No obstante, se realizaron intentos de medida de *conductividad eléctrica* en estas muestras, aunque como ya se ha apuntado en el apartado de síntesis, no permitieron evaluar el comportamiento eléctrico de los materiales, al producirse una degradación importante de los mismos en el transcurso de la medida, hecho que se comprobó con la observación posterior de los diagramas de DRX.

Sin embargo, puede constatarse, la semejanza entre los diagramas de difracción de la fase  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> y de la muestra Ex1 (figuras V.2.1 y V.2.2), que indican la relación estructural entre ambas cuando el grado de extracción es del 10%; igualmente es también apreciable, cómo la disminución de iones sodio en el material lleva consigo una pérdida de cristalinidad, lo que se podrá poner de manifiesto al tratar de ajustar el perfil de difracción obtenido mediante DRX de ambas muestras y cuyos resultados figuran en la tabla V.2.2. El ajuste se ha realizado por aplicación del método de *Rietveld* y con la ayuda del programa *Fullprof* (sección II.2). En la citada tabla, puede observarse la disminución de volumen que sufre la celda cristalográfica del  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> tras realizar la reacción de extracción; este hecho, va a justificar la pérdida de conductividad eléctrica que sufre este material, según se describe en V.3.

Las figuras V.2.1 y V.2.2 contienen los diagramas experimental y calculado resultado del ajuste de las dos muestras citadas, así como la diferencia entre ambos en la parte inferior de la figuras, como habitualmente se viene haciendo en todos los estudios que aquí se presentan. Las líneas verticales que aparecen al pie de cada difractograma, están indicando las reflexiones correspondientes a la fase  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, cuyos índices de Miller se señalan en el caso del difractograma de la figura V.2.1.

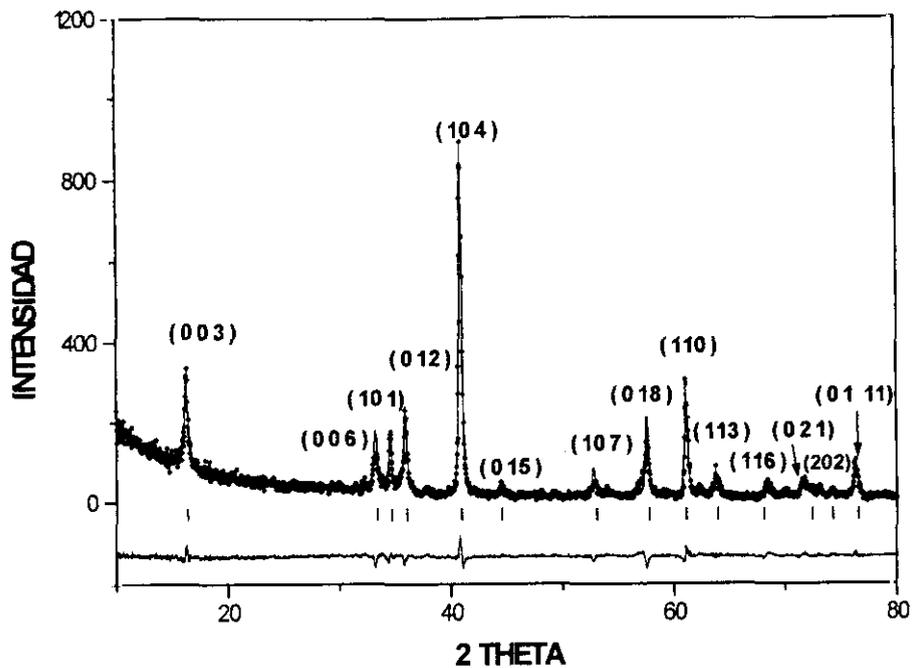


Figura V.2.1: Diagrama de DRX de  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (experimental, calculado y diferencia)

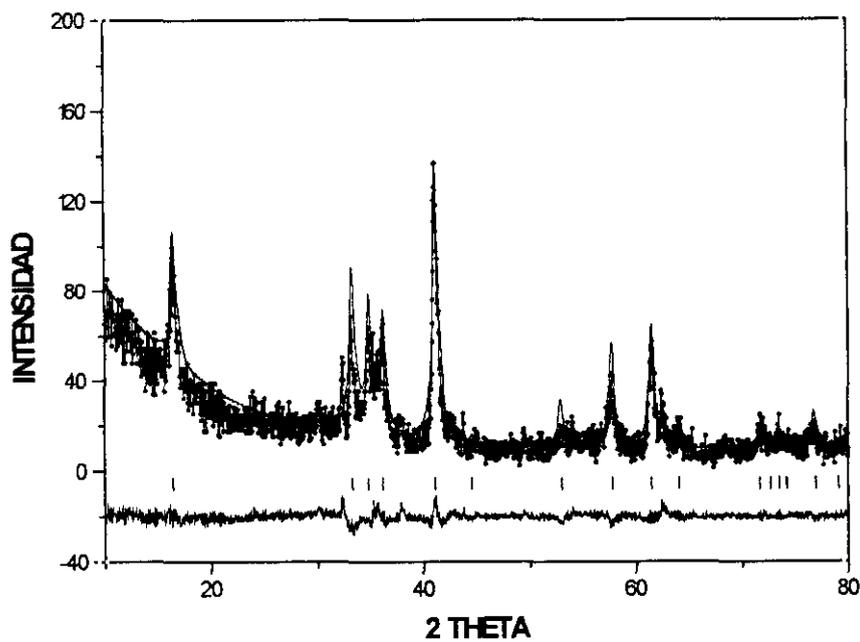


Figura V.2.2: Diagrama de DRX de la muestra Ex1 (experimental, calculado y diferencia)

**Tabla V.2.2: Resultados del ajuste del perfil de difracción  
(muestra original y muestra Ex1)**

	$\alpha\text{-NaFeO}_2$ (muestra original)	$\text{Na}_{0.9}\text{FeO}_2$ (muestra Ex1)
<b>Grupo Espacial</b>	$R3m$	$R3m$
<b>Parámetros Cristalográficos</b>	$a = b = 3.028(1) \text{ \AA}$ $c = 16.082(5) \text{ \AA}$	$a = b = 3.006(4) \text{ \AA}$ $c = 16.185(8) \text{ \AA}$
<b>Volumen celda</b>	$127.566 \text{ \AA}^3$	$125.938 \text{ \AA}^3$
<b>Índices de acuerdo</b>	$R_B = 4.84\%$ $R_{wp} = 23.5\%$ $R_{exp} = 12.8\%$ $R_p = 17.3\%$ $\chi^2 = 3.37$	$R_B = 4.97\%$ $R_{wp} = 25\%$ $R_{exp} = 17.5\%$ $R_p = 18.6\%$ $\chi^2 = 2.04$

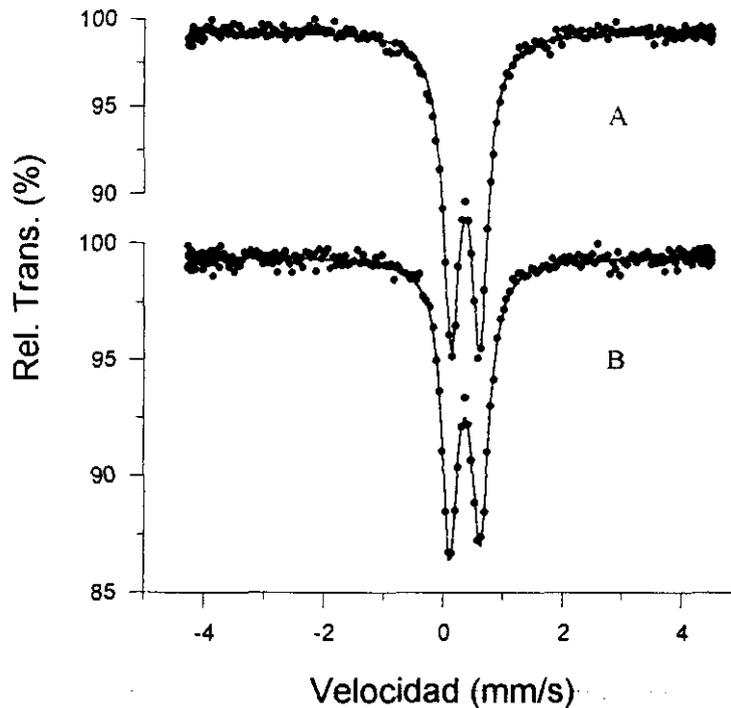
De todo lo expuesto hasta este punto se desprende, que cuando la reacción de extracción de sodio sobre el material  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  sucede con un grado de extracción del 10%, la fase extraída correspondiente conserva la simetría de la original, si bien los parámetros cristalográficos varían suficientemente como para provocar una disminución del volumen de la celda en torno a un 1.3%. En los otros casos de extracción, las fases obtenidas no conservan la simetría de la fase original, por lo que se descartan en lo que a la evaluación de sus propiedades eléctricas se refiere, en relación al material de partida, así como en la aplicación de las restantes técnicas presentadas en este capítulo. Igualmente, se ha descartado en orden a los aspectos expuestos, el producto resultante de la reacción con  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ , por no presentar ninguna relación estructural con el material de partida.

### V.2.3.- Espectroscopía Mössbauer

El ajuste de los datos obtenidos mediante espectroscopía Mössbauer de la muestra Ex1, no revela de forma concluyente la existencia de  $\text{Fe}^{4+}$  en la misma como cabría esperar a priori que se hubiese formado tras la reacción de extracción. Sin embargo, se puede de alguna forma intuir su presencia cuando se compara el espectro

de la citada muestra extraída (**B**) con el de la original (**A**), según refleja la figura V.2.3. Al observar ambos espectros, se aprecia una asimetría en el doblete correspondiente a la muestra extraída  $\text{-Na}_{0.9}\text{FeO}_2\text{-}$ , que estaría indicando la existencia en la misma de hierro en un estado de oxidación diferente a la que contiene la fase original,  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , que es exclusivamente  $\text{Fe}^{3+}$ , y cuyos parámetros Mössbauer son:

$$\delta (IS) = 0,367 \text{ mm s} \text{ y } \Delta Q = 0,481 \text{ mm s.}$$



**Figura V.2.3: Espectros Mössbauer, (A):  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , (B): fase extraída  $\text{Na}_{0.9}\text{FeO}_2$**

Esta asimetría se pone de manifiesto al tratar de ajustar los espectros como líneas independientes; la línea de más baja energía, en el caso del espectro (**B**), presenta una mayor intensidad que se supone es debida al solapamiento con un pequeño doblete cuadrupolar correspondiente a hierro en estado de oxidación (IV) <sup>1,2</sup>. No obstante, no ha sido posible cuantificar ni determinar los parámetros Mössbauer de esta especie, debido a que la cantidad de la misma presente en la muestra sería pequeña y estaría por debajo del límite de la capacidad de detección de la técnica.

V.2.4.- *Bibliografía*

1. A. Khun, N. Menéndez, F. García Alvarado, E. Morán, J.D. Tornero y M.A. Alario Franco, *J. Sol. St. Chem.*, **130**, (1997), 184.
2. Takeda, K. Nakahara, M. Nishijima, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Takano y R. Kanno, *Mat. Res. Bull.*, **29**, (1994), 659.

### V.3.- MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA

#### V.3.1.-Introducción:

Se han realizado medidas de *conductividad eléctrica* en atmósfera inerte ( $N_2$ ), en el material  $\alpha$ - $NaFeO_2$  y en los productos de reacción obtenidos por extracción química del sodio mediante  $Br_2$ , según se describe en el apartado de síntesis (V.1), empleando la técnica de *Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIC)*, sección II.2.7.

De acuerdo con los resultados obtenidos ha sido posible establecer el llamado “circuito equivalente” al analizar los diagramas de *impedancia compleja*, y así relacionar el comportamiento del material con un modelo circuital idealizado en el que las resistencias representarían *camino de conducción*, y los llamados *CPE*<sup>1</sup> indicarían la existencia de un “elemento de fase constante” -Constant Phase Element- el cual se adscribe a distintos fenómenos observables en las interfases (polarización de la carga móvil, adsorción y/o difusión en los electrodos, reacciones electroquímicas, etc.

(Anexo I).

Se han calculado también, los valores de la *energía de activación* del proceso de conducción en los materiales estudiados y finalmente, mediante la observación de los diagramas de *permitividad compleja y conductividad* (frente a frecuencia), -junto con los circuitos equivalentes asociados-, se ha podido dar una interpretación del modelo de conducción.

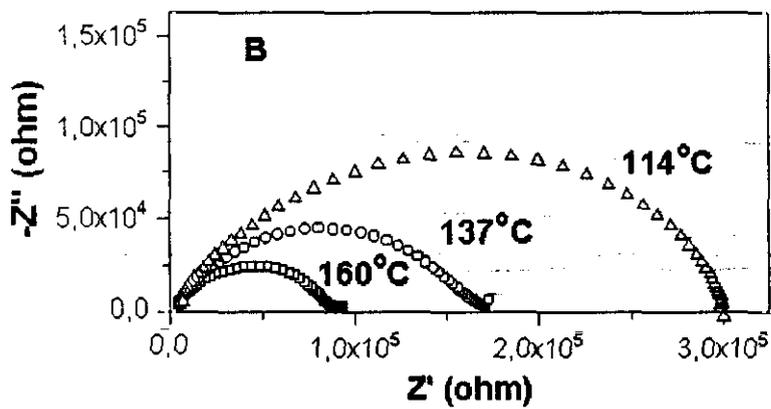
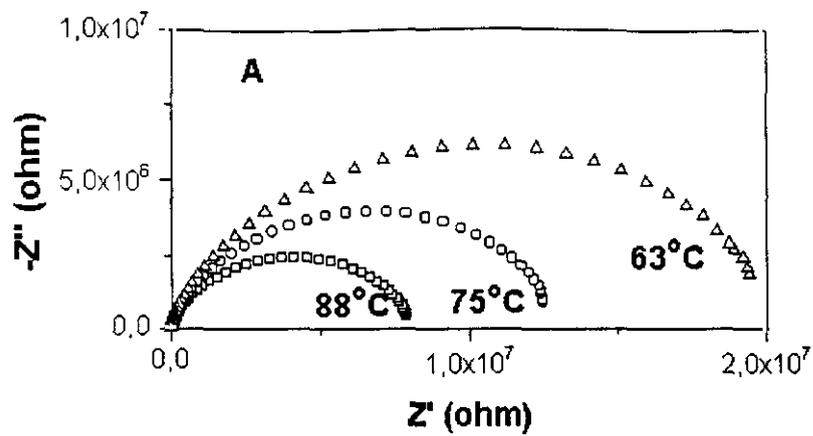
### V.3.2.- Estudio de la Conductividad Eléctrica en la fase $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>

#### a) Diagramas de Impedancia Compleja: Circuito Equivalente.

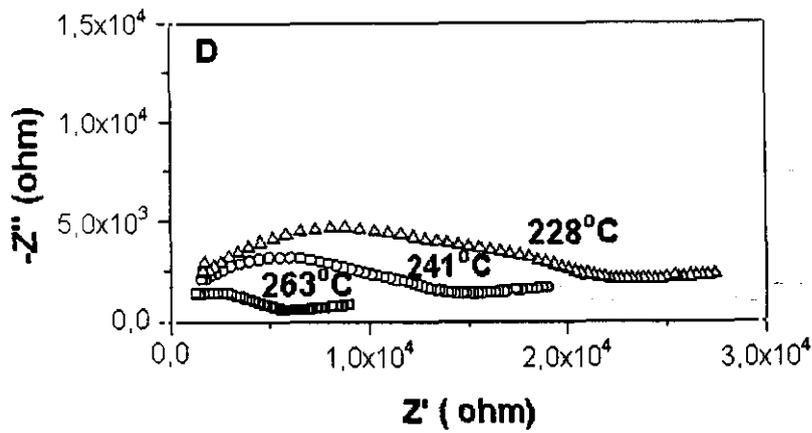
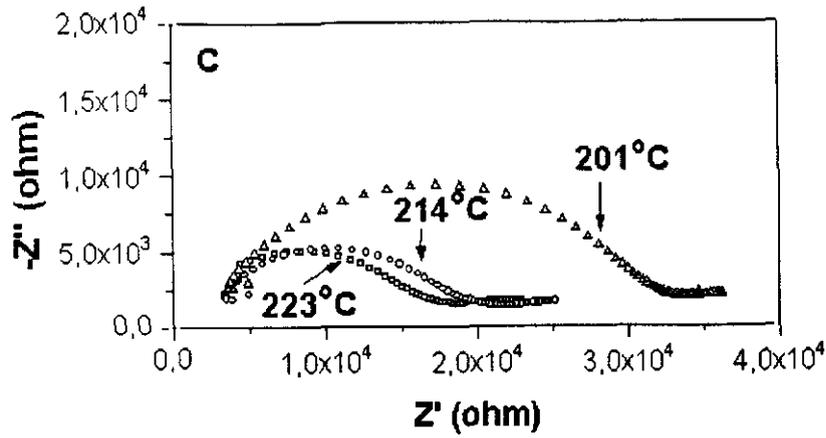
La figura V.3.1, muestra los diagramas de *impedancia compleja* ( $Z''$  vs  $Z'$ ) para el material  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> -obtenidos en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>)- a distintas temperaturas. En ella puede apreciarse la evolución de los arcos de impedancia según varía la temperatura de medida.

A bajas temperaturas -entre 63 y 88°C- se observa un único semicírculo achatado que pasa por el origen. Su centro está desplazado por debajo del eje real, lo que es consecuencia de los efectos de distribución en el tiempo de relajación en el movimiento de los iones; los ángulos de depresión oscilan en torno a 30°, lo que indica cómo se aleja el material de la situación ideal en la que este valor sería cero; los valores elevados de estos ángulos estarían indicando que las contribuciones de conducción de interior de grano, "bulk" -R<sub>g</sub>-, y de frontera de grano -R<sub>fg</sub>-, suceden a frecuencias semejantes (periodos de relajación del mismo orden), lo que trae consigo el solapamiento de los arcos de impedancia. Dicho de otro modo, se forman "arcos asociados" que reflejan la conductividad propia del material (suma de contribución de interior de grano y frontera de grano). (Fig.V.3.1-A).

A medida que aumenta la temperatura, se puede apreciar una deformación mayor de los semicírculos en la zona de baja frecuencia y que normalmente es consecuencia del bloqueo de los iones en los electrodos. En la bibliografía se ha venido llamando a este efecto como "*Fuerte Dispersión Anómala a Bajas Frecuencias (ALFD)*" (Anexo 1) y cuyo origen no está claramente establecido (Fig.V.3.1-B).



**Figuras V.3.1A y V.3.1B: Diagramas de Impedancia del material  $\alpha\text{-NaFeO}_2$**



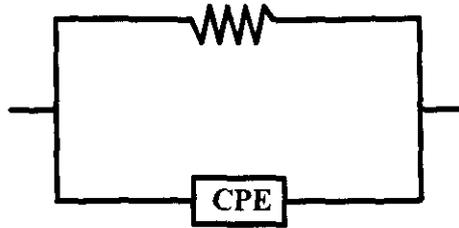
Figuras V.3.1C y V.3.1D: Diagramas de Impedancia del material  $\alpha\text{-NaFeO}_2$

A temperaturas superiores -entre 201 y 223 °C- puede verse la forma más distorsionada de los semicírculos y el desplazamiento del llamado “arco asociado” (arco correspondiente a la conductividad propia del material,  $\sigma_{total}$ ), hecho que sucede normalmente al aumentar la temperatura. Igualmente se aprecia como el corte de dichos arcos al eje real en la zona de alta frecuencia, se haría en un punto desplazado hacia valores de resistencia por encima del cero, lo que es indicativo de que a estas temperaturas el material tiene un comportamiento puramente resistivo y son otros los procesos que manifiestan conductividad dependiente de la frecuencia. (Fig.V.3.1-C). Los semicírculos podrían asignarse a la aparición de procesos de conducción en las interfases del material (heterogeneidades, grietas, porosidad ...). Esto se habrá de relacionar con que el grado de sinterización conseguido en la pastilla objeto de medida, fue bajo.

Cuando se inspecciona la figura V.3.1-D, que registra las curvas de impedancia en el rango de temperatura más alto -228 a 263 °C-, se puede apreciar la mayor deformación de los semicírculos, como consecuencia de la aparición de un mayor número de procesos de relajación dieléctrica: polarización orientacional por adsorción en los electrodos, difusión, reacciones electroquímicas ... etc. La formación de la “cola” apreciable a estas temperaturas pone de relieve los efectos apuntados anteriormente, con un elevado grado de correlación entre ellos.

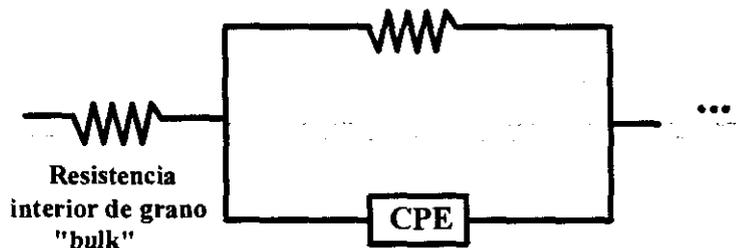
Los circuitos equivalentes asociados a los arcos de impedancia obtenidos según las diferentes temperaturas estudiadas serían:

- Tanto para el intervalo comprendido entre 63 y 88 °C, como para el 114-160°C (que se corresponden respectivamente con las figuras V.3.1A y V.3.1B), el circuito elegido sería una resistencia asociada en paralelo con un CPE, que se podría simbolizar como  $R_p(CPE)_p$ . Su representación sería como indica la figura V.3.2



**Figura V.3.2: Circuito Equivalente representativo del material  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (entre 63 y 160 ° C)**

- Para el intervalo 201-223 °C (que se corresponde con la figura V.3.1C), el circuito sería algo más complejo, dados los efectos que a esas temperaturas se han observado, y se asemejaría a un sistema que tendría una resistencia -que podría estar adscrita a una parte de la conductividad propia del material ( $\sigma_{\text{total}}$  o  $\sigma_{\text{dc}}$ )- a su vez conectada en serie con un conjunto de unidades  $R_p(\text{CPE})_p$ . Este conjunto se representa con el esquema de una de ellas seguido de puntos suspensivos; el mismo, se asocia con lo que en Física de circuitos se viene denominando, "Línea de Transmisión Semi-infinita" <sup>1</sup>. Su significado en relación al material, sería la aparición de un proceso de conducción distributivo y múltiple adscrito al mismo. Su esquema queda reflejado en la figura V.3.3.

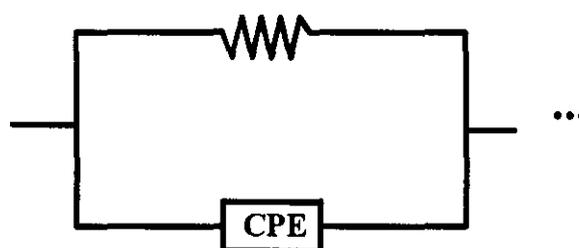


**Figura V.3.3: Circuito Equivalente representativo del material  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (entre 201 y 223 ° C)**

- Para el último intervalo, 228-263° C, dada la distorsión que se observa y la extensión de la "cola" que aparece en la zona de baja frecuencia, el modelo circuital que

mejor estaría reflejando los fenómenos que a esas temperaturas acontecen, sería únicamente un conjunto de unidades  $R_p(CPE)_p$  asociadas, ya que ahora no se aprecia la componente puramente resistiva propia del material. Este circuito ("*Línea de Transmisión Semi-infinita*"), estaría de nuevo indicando la existencia de un proceso distributivo múltiple, relativo a la conducción del material, cada vez más acentuado al aumentar la temperatura.

La figura V.3.4 refleja el circuito equivalente descrito.



**Figura V.3.4: Circuito Equivalente representativo del material  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (entre 228 y 263 ° C)**

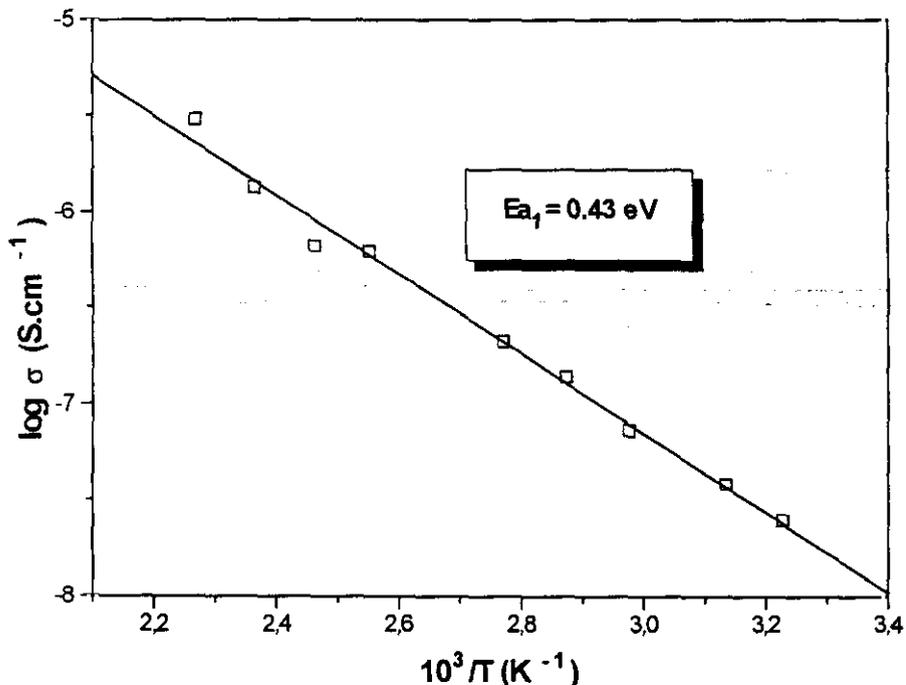
La asignación de los circuitos equivalentes, se ha hecho en base a un supuesto modelo microestructural, en el que habría varias fases (poros, grietas, rugosidades, granos asociados ... etc), así como efectos de reacciones químicas a altas temperaturas en la interfase electrodo (Ag)-electrolito.

Por otro lado, la determinación de la capacidad ( $C$ ) en el máximo de los semicírculos, ( $\omega_{m\acute{a}x} \cdot R \cdot C = 1$ ) arroja un valor en torno a  $10^{-11}$  F, para las temperaturas más bajas y aumentando hasta un orden de magnitud a temperaturas más elevadas. Esto confirma que en el primero de los rangos comentados, las contribuciones de interior de grano ( $\sim 10^{-12}$  F) y frontera de grano ( $10^{-11}$ - $10^{-8}$  F), suceden a frecuencias semejantes <sup>2</sup>, es decir períodos de relajación del mismo orden,  $\omega_{m\acute{a}x} = 1/\tau$ , lo que está en consonancia con la asignación de circuitos establecida anteriormente.

b) Diagramas de **Conductividad** vs  $1/T$ : **Energía de Activación**

De los valores de los cortes de los arcos de impedancia con el eje real, obtenidos por extrapolación a frecuencia cero del semicírculo, se han podido extraer los correspondientes de conductancia  $G$  -inverso de la resistencia- y considerando el factor geométrico  $g$  (*superficie / espesor*) de la pastilla, obtener los valores de conductividad  $\sigma$  de acuerdo con la relación:  $G = \sigma g$ . (El valor de  $g$  tanto para la muestra original como para la extraída ha sido de 0.6 cm).

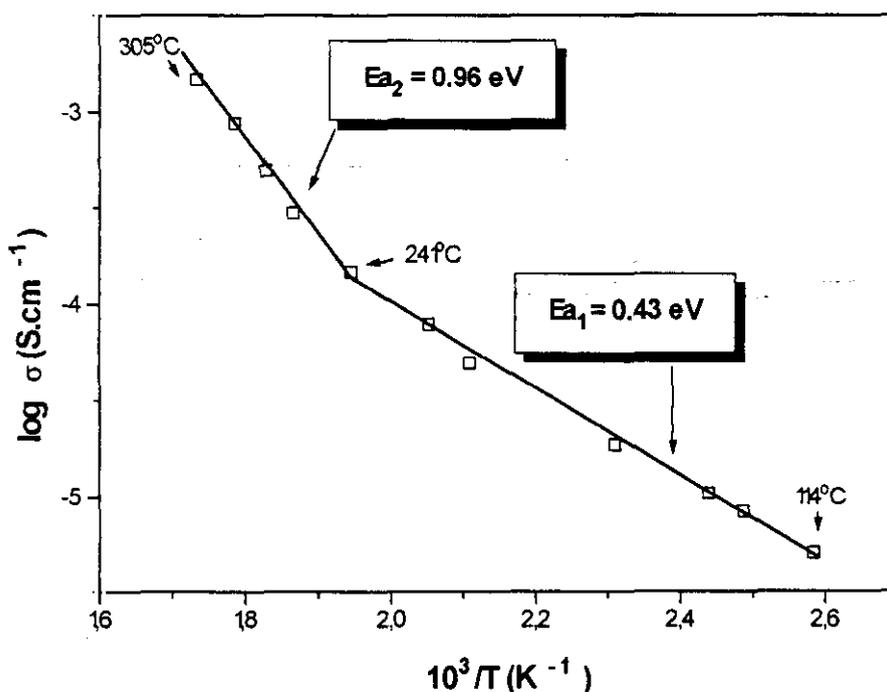
La representación de  $\log \sigma$  frente al inverso de la temperatura ( $1000/T$ ) se ajusta a una recta tipo Arrhenius de cuya pendiente se obtiene la *energía de activación del material* ( $E_{a_1}$ ) que ha resultado ser de 0.43 eV, calculada en el rango de temperaturas entre 37 y 168 °C (Fig.V.3.5).



**Figura V.3.5: Representación de la Conductividad vs Temperatura del  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> en el rango comprendido entre 37 y 168 °C.**

Si extendemos este intervalo hasta la temperatura más alta medida  $-305^{\circ}\text{C}$ - podemos apreciar un cambio de pendiente en los valores de la conductividad a partir de  $241^{\circ}\text{C}$ , temperatura en torno a la que ya se observó en los diagramas de impedancia la aparición de otros efectos ("cola"). El ajuste para el rango comprendido entre los  $241$  y  $305^{\circ}\text{C}$  arroja un valor de  $0.96\text{ eV}$  ( $E_{a2}$ ), mientras que el correspondiente al intervalo entre los restantes puntos corresponde al citado anteriormente de  $0.43\text{ eV}$  ( $E_{a1}$ ). Esto induce a pensar que a esas temperaturas la conducción se hace por un proceso menos favorable que requiere energías de activación más altas. (Fig.V.3.6).

Por otro lado, dado que los datos representados en las figuras V.3.5 y V.3.6, corresponden a medidas independientes sobre la misma muestra, la concordancia del valor de  $E_{a1} = 0.43\text{ eV}$ , para temperaturas por debajo de  $241^{\circ}\text{C}$ , indica la fiabilidad de los resultados obtenidos, y está en consonancia con la interpretación que se dio en las curvas de impedancia de las figuras V.3.1 (C yD).



**Figura V.3.6: Representación de la Conductividad vs Temperatura del  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  en el rango comprendido entre  $114$  y  $305^{\circ}\text{C}$**

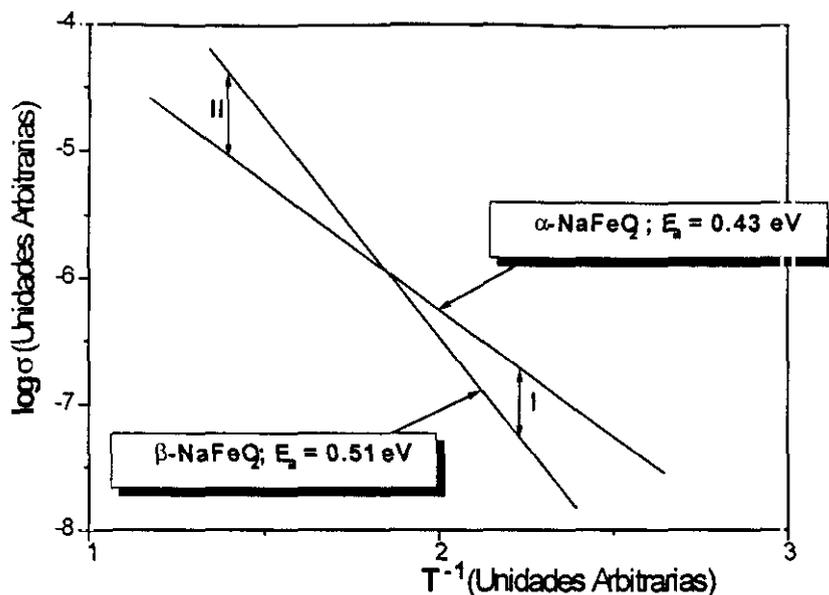
En la bibliografía no se han encontrado estudios de conductividad acerca del material  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, sin embargo sí que los hay sobre otro de sus polimorfos, la fase  $\beta$ , para la que en un trabajo de Rulmont *et al.*<sup>3</sup>, se asigna un valor de conductividad -a la temperatura de 127 °C- de  $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ .

A esa temperatura (abcisa 2.5 en la figura V.3.5), la conductividad del  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> es de  $7,8 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ . Esta diferencia de más de un orden de magnitud, entre la conductividad de una y otra fase, podría ser debida a la diferencia estructural entre ellas (sección I.2). Si tenemos en cuenta que la conductividad ( $\sigma$ ), depende, entre otros factores, del número de portadores de carga ( $n_i$ ), de su carga ( $e_i$ ) y de la movilidad de los iones ( $\mu_i$ ), según la ecuación (Anexo 1):

$$\sigma = \sum n_i e_i \mu_i \quad (1)$$

la estructura mucho más abierta de la fase  $\beta$ , traería consigo una mayor movilidad del ion Na<sup>+</sup> y en consecuencia ocasionaría su mayor conductividad a esa temperatura.

Sin embargo, el valor de la energía de activación encontrado por los autores de la referencia 3 para el  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>, es de 0.51 eV, mayor que el encontrado aquí para la fase  $\alpha$  ( $E_{a1} = 0.43 \text{ eV}$ ). Este hecho puede entenderse si se supone que a temperaturas más bajas la conductividad del  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> sería menor que la del  $\alpha$ , (zona I, figura V.3.7), porque el primero requiere más energía para superar el pozo de potencial necesario para el movimiento de los iones; pero una vez superado el mismo por la activación térmica que se establece a más altas temperaturas, la movilidad del ion sodio se hace significativamente mayor en la fase  $\beta$ , al encontrarse en una estructura menos compacta que la posee en la fase  $\alpha$  y de ahí que aumente su conductividad respecto a ésta (zona II, figura V.3.7). De este modo, se podría justificar la diferencia en los valores de conductividad que se han encontrado al comparar ambas a la temperatura de 127 °C.



**Figura V.3.7: Comparación entre las Energías de Activación de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  del  $\text{NaFeO}_2$**

Por otro lado, si se compara la conductividad del  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  con la de otro material de su misma estructura como es el caso del  $\text{NaInO}_2$ <sup>4</sup>, se encuentra que el valor de esta magnitud para la primera fase es de  $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  ( a  $227^\circ\text{C}$  -abcisa 2- figura V.3.6); mientras que para la segunda fase - el valor calculado, según los autores de la referencia 4, es -a esa misma temperatura- de  $7,9 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ .

Esta diferencia de conductividad a favor del  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , habrá de relacionarse por un lado con los radios iónicos de los cationes trivalentes presentes en una y otra fase ( $0,55$  y  $0,80\text{\AA}$  respectivamente para el  $\text{Fe}^{3+}$  y el  $\text{In}^{3+}$ , ambos en coordinación octaédrica)<sup>5</sup>, así como con sus respectivos parámetros de celda.

De acuerdo con éstos, el volumen de la celdilla romboédrica del  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , calculado con los datos de DRX ( sección V.2.2), es de  $127,56 \text{ \AA}^3$ ; el correspondiente al  $\text{NaInO}_2$  -según los resultados de la referencia 4- es de  $146,40\text{\AA}^3$ .

Se podría deducir que, la conductividad del  $\text{NaInO}_2$  es menor que la del  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , porque según la relación de radios  $\text{In}^{3+}/\text{Fe}^{3+} = 1.45$ , el volumen esperable para la celda de la primera fase, debería ser mayor de lo que en realidad es, siendo por tanto, razones de impedimento estérico las que harían que el ion  $\text{Na}^+$  tuviese menor movilidad en el  $\text{NaInO}_2$  que en el  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , y de ahí la mayor conductividad de esta última.

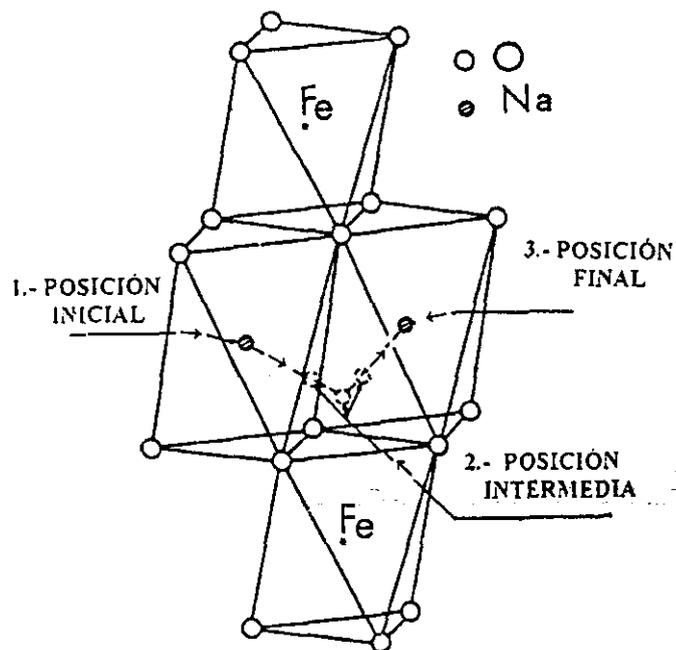
Dicho de otro modo, quiere decirse que si en un volumen de tan solo 1.15 veces mayor han de situarse cationes (3 iones  $\text{In}^{3+}$  por celdilla unidad) con un radio 1.45 veces mayor -lo que en volumen es prácticamente tres veces más-, el volumen efectivo de huecos que tiene el sodio para moverse es significativamente menor en el  $\text{NaInO}_2$  que en el  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , con lo que es explicable que la conductividad del primer material sea menor que la del segundo. Sin embargo, se puede señalar en este punto que una diferencia de conductividad de cuatro órdenes de magnitud parece a priori excesiva para ser debida exclusivamente a un impedimento estérico.

Por ello, no se descarta que haya una contribución de conductividad electrónica, que justificase esta elevada diferencia, dado que en el material está presente el hierro que puede adoptar diferentes estados de oxidación. Por otro lado, las condiciones oxidantes de síntesis de la fase  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (sección II.1.1), favorecerían la aparición de  $\text{Fe}^{4+}$ . Para confirmar este supuesto, se preveen realizar posteriormente medidas de *coeficientes de transporte iónico y de conductividad frente a presión parcial de oxígeno*, que permitirán, en el supuesto de confirmarlas, la separación de las posibles contribuciones (iónica y electrónica) a la conductividad en el  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ .

Por su parte, la espectroscopía Mössbauer está indicando que en el material  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  se encuentra el Fe en un único estado de oxidación (3+) y en una única posición cristalográfica (octaédrica) -apartado V.2.3-. Esto induciría a pensar que fundamentalmente los portadores de carga son los iones sodio, y que el  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  es mayoritariamente un conductor de sodio. Es importante reseñar aquí que cantidades insignificantes (incluso de *ppm*) de otra especie distinta a la de  $\text{Fe}^{3+}$ , que la

espectroscopía Mössbauer no podría detectar por estar fuera del límite de detección de la propia técnica, tendrían un reflejo significativo en la EIC, por lo que la hipótesis de la existencia de conducción mixta, puede a pesar de lo anterior, seguirse contemplando.

El movimiento de los iones sodio, se puede entender al analizar la estructura cristalina del compuesto  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>. La figura V.3.8, daría cuenta de la forma en la que probablemente sucede el mismo, que se haría atravesando una cara de un octaedro [NaO<sub>6</sub>] -posición inicial (1)-, para penetrar en un tetraedro adyacente -posición intermedia (2)-, y tras atravesar una cara de éste, penetrar en otro octaedro equivalente perteneciente a un mismo plano de la estructura 2D del  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> -posición final (3)-.



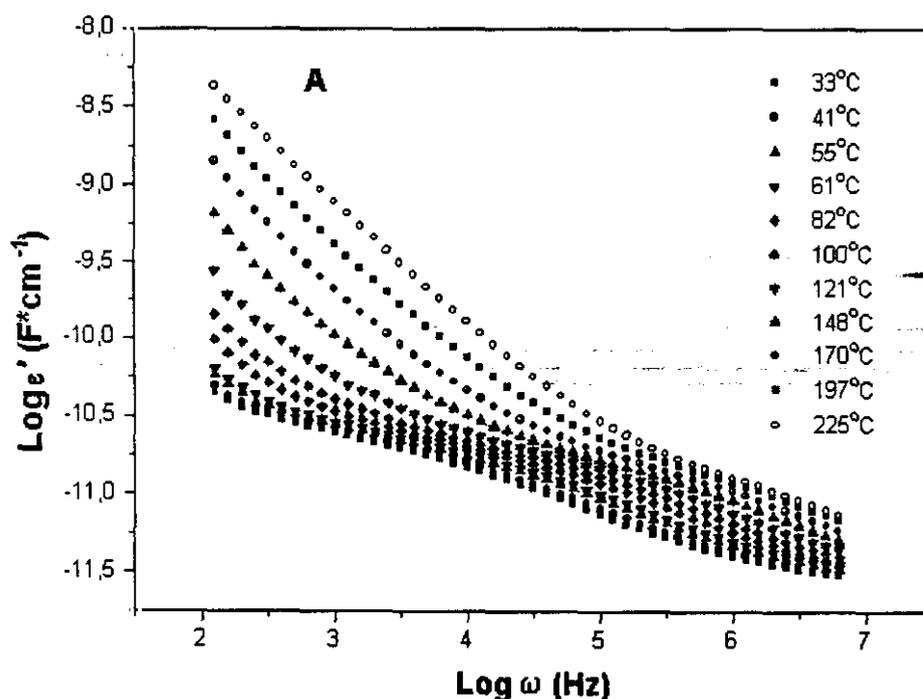
**Figura V.3.8: Representación del posible camino de conducción de los iones sodio en la estructura del  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, (de la ref. 4: C. Delmas *et al.*)**

El movimiento implica pues, el paso por una (o varias) posiciones intermedias en las que las distancias y coordinación anión-catión, serán distintas de las que caracterizan el estado inicial. Puede suponerse que la *energía de activación* del proceso, ( $E_{a1}$ ), es esencialmente debida a la diferencia entre el estado intermedio y el inicial <sup>4</sup>.

*c) Diagramas de Permitividad y de Conductividad vs Frecuencia*

En la figura V.3.9 se muestra la variación de  $\epsilon'$  ( V.3.9 A) y de  $\epsilon''$  (V.3.9 B) con la frecuencia. Puede observarse para la parte real de la *permitividad* como su comportamiento sigue la Teoría Universal de la Polarización de Jonscher <sup>6,7</sup>, es decir:

$$\epsilon'(\omega) \propto \omega^{-(1-n)} \quad (2)$$



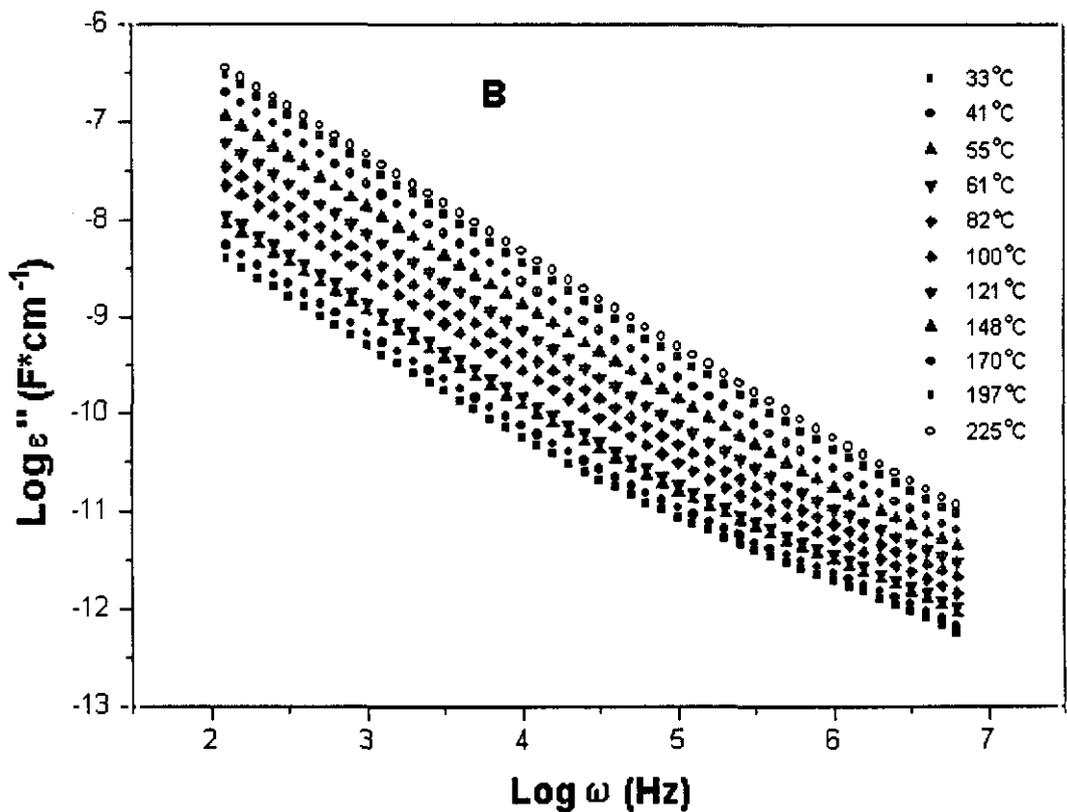
**Figura V.3.9A: Representación de la parte real de la Permitividad frente a la Frecuencia para el  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>**

Los valores del exponente varían entre **0.30** y **0.85**, para todas las temperaturas registradas. Igualmente a frecuencia elevada puede verse que la permitividad tiende a hacerse independiente de la misma según predice esta ley -Fig. V.3.9 A-.

A bajas frecuencias se observa una fuerte dispersión de la permitividad (*ALFD*), lo que significa que el coeficiente *p* de la ecuación :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + A (j\omega)^{p-1} + B(j\omega)^{n-1} \quad (3)$$

es muy próximo a 0 ( ver Anexo 1).



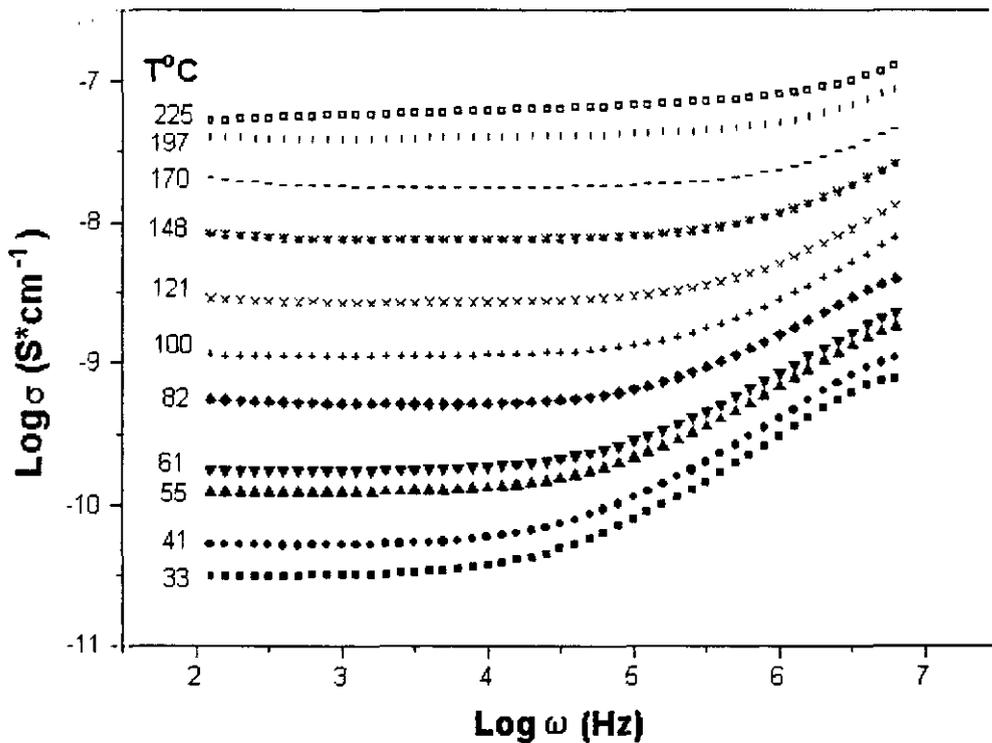
**Figura V.3.9B:** Representación de la parte imaginaria de la Permitividad frente a la Frecuencia para el  $\alpha\text{-NaFeO}_2$

Si analizamos la variación de la parte imaginaria de la *permitividad*,  $\epsilon''$ , con la frecuencia -figura V.3.9 B-, se aprecia que su dependencia con la misma se ajusta a una recta de pendiente prácticamente -1, lo que se relaciona con el proceso de salto ajustado por la ecuación (3). Este hecho y lo anteriormente expuesto hacen pensar que el citado material sigue el comportamiento universal de Jonscher en cuanto a su comportamiento dieléctrico.

La variación de la *conductividad* frente a la frecuencia deducida de la expresión

$$\sigma(\omega) = \epsilon'' * \omega \quad (4)$$

se representa en la figura V.3.10.



**Figura V.3.10: Variación de la Conductividad frente a la Frecuencia en el  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ .**

En ella puede verse la presencia del “plateau” característico de conductividad en continua  $\sigma_{dc}$ , es decir, independiente de la frecuencia, observable a altas temperaturas y a bajas frecuencias. Mientras que a alta frecuencia varía de forma potencial con ésta siguiendo una ley del tipo:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n \quad (5)$$

con un valor de  $n \sim 0.6 \pm 0.05$  en todo el rango de temperatura, y siendo A un parámetro dependiente de la misma.

El punto de inflexión -característico de la conducción *ac*- se va desplazando a frecuencias mayores a medida que aumenta la temperatura, encontrándose prácticamente en el límite de la frecuencia máxima de medida, a la temperatura de 225°C.

### V.3.3.- Estudio de la Conductividad Eléctrica en la fase: $Na_{0.9}FeO_2$

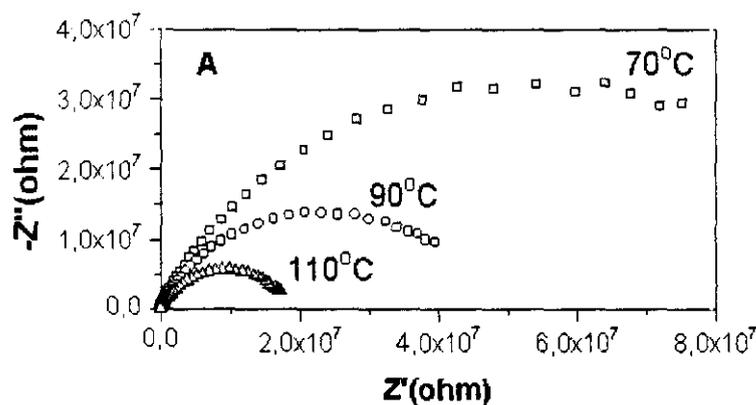
#### a) Diagramas de Impedancia Compleja: Circuito Equivalente

En las figuras V.3.11 (A, B y C) se representan los diagramas de *impedancia compleja* del producto obtenido por extracción química con Br<sub>2</sub> en el  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, con una composición química próxima a Na<sub>0.9</sub>FeO<sub>2</sub> (sección V.1). Como ya se comentó en la sección V.2.2, los intentos de medida a otras fases con un grado de extracción mayor, resultaron infructuosos.

Puede observarse en las citadas figuras, como a medida que aumenta la temperatura los arcos están cada vez más distorsionados y como es asimismo apreciable la formación de una “cola” a partir de 131 °C, algo que como ya se discutió en el caso

de la muestra original, está relacionado con la aparición a esa temperatura de procesos de relajación dieléctrica.

No se aprecia sin embargo, de forma clara la formación de un segundo semicírculo, lo que induce a pensar que en el rango de temperaturas medido la conducción sucede englobando los distintos procesos como si se tratara de uno solo. La desaparición del “arco asociado” (conducción debida a interior de grano más frontera de grano), se haría probablemente a temperaturas superiores, apreciándose el mismo hasta la temperatura más alta a la que se han obtenido resultados (192 °C). Hay que resaltar que en este caso la muestra no pudo ser sinterizada debido a su degradación con la temperatura, por ello la recogida de datos no ha podido exceder de los valores que se registran en los diagramas. Debido a esto, habría una mayor proporción de fase porosa que podría contribuir significativamente a la disminución de la conductividad.



**Figura V.3.11A: Diagramas de Impedancia Compleja para  $\text{Na}_{0,9}\text{FeO}_2$  (70-110 °C)**

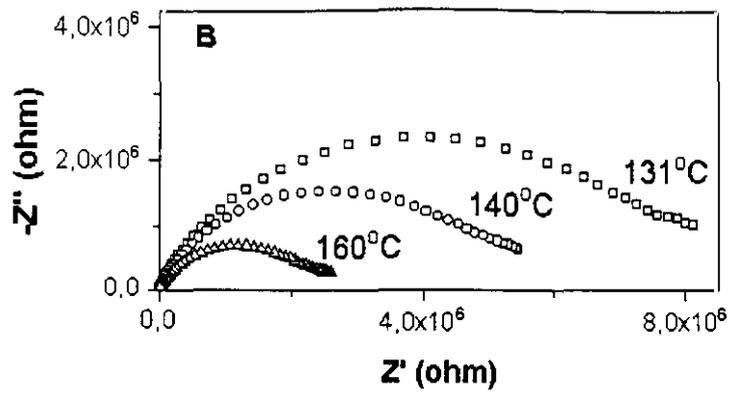


Figura V.3.11B: Diagramas de Impedancia Compleja para  $\text{Na}_{0.9}\text{FeO}_2$  (131-170°C)

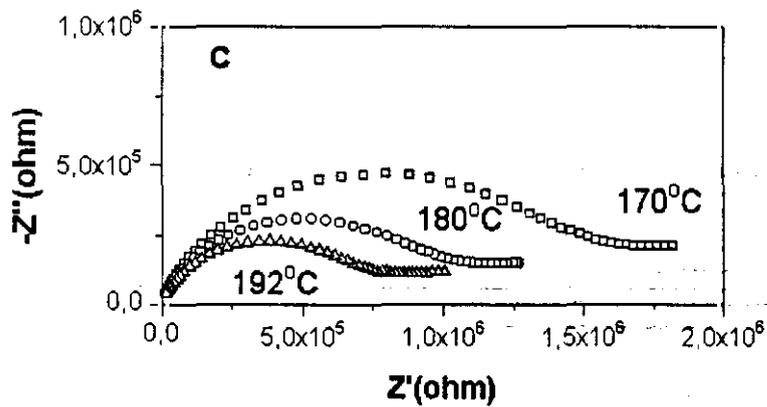
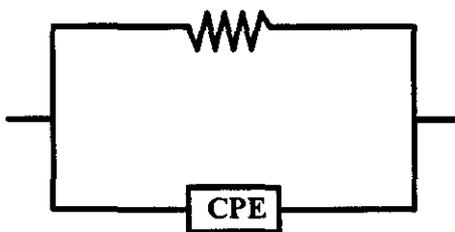


Figura V.3.11C: Diagramas de Impedancia Compleja para  $\text{Na}_{0.9}\text{FeO}_2$  (170-192°C)

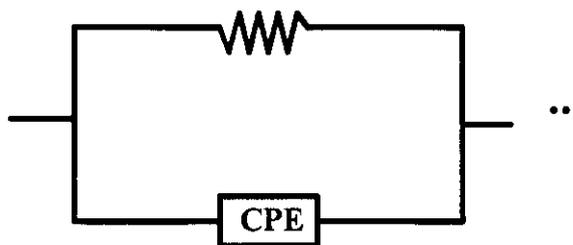
En todos los casos, los semicírculos tienen desplazado su centro del eje real y presentan ángulos de depresión en torno a  $30^{\circ}$ , -del mismo valor que los que se hallaron en la muestra original-. Esto indica igualmente, el elevado grado de correlación que hay entre los diferentes procesos que contribuyen a la conducción en este material.

Tal y como se observó en los diagramas de DRX (V.2.1), hay una importante pérdida de cristalinidad entre la muestra original y la extraída, que junto con la disminución en el número de portadores -iones sodio-, permiten entender por qué los semicírculos de las figuras V.2.11 A, B y C, cortarían al eje real en valores mayores que los obtenidos en el caso del  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . Este hecho implica, valores de resistencia superiores, de hasta un orden de magnitud, si se comparan con los correspondientes a la misma temperatura en el caso del producto inicial.

Los circuitos equivalentes que reflejarían idealmente la forma de conducción para este material se representan en las figuras V.3.12 (rango de temperatura entre 70 y  $110^{\circ}\text{C}$ ) y V.3.13 (para el rango de temperatura  $131\text{-}192^{\circ}\text{C}$ ). Como puede constatarse el circuito elegido en el primer caso, (figura V.3.12), es igual que el que se asignó para el  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  en el rango entre  $63$  y  $160^{\circ}\text{C}$ , (figura V.3.2), lo que permite establecer un cierto grado de semejanza entre las dos muestras -a estas temperaturas- al menos en lo que al modelo de conducción se refiere. En lo referente al segundo caso, el circuito equivalente correspondiente (figura V.3.13), se puede representar como ya sucedió en la muestra original, por la asociación de un conjunto de unidades  $R_p(\text{CPE})_p$ , que estaría asociado asimismo, a un proceso distributivo múltiple, indicativo del elevado grado de correlación existente entre las diferentes contribuciones que originan la conductividad del material a esas temperaturas.



**Figura V.3.12: Circuito Equivalente representativo del material  $\text{Na}_{0.9}\text{FeO}_2$  (entre  $70\text{-}110^{\circ}\text{C}$ )**



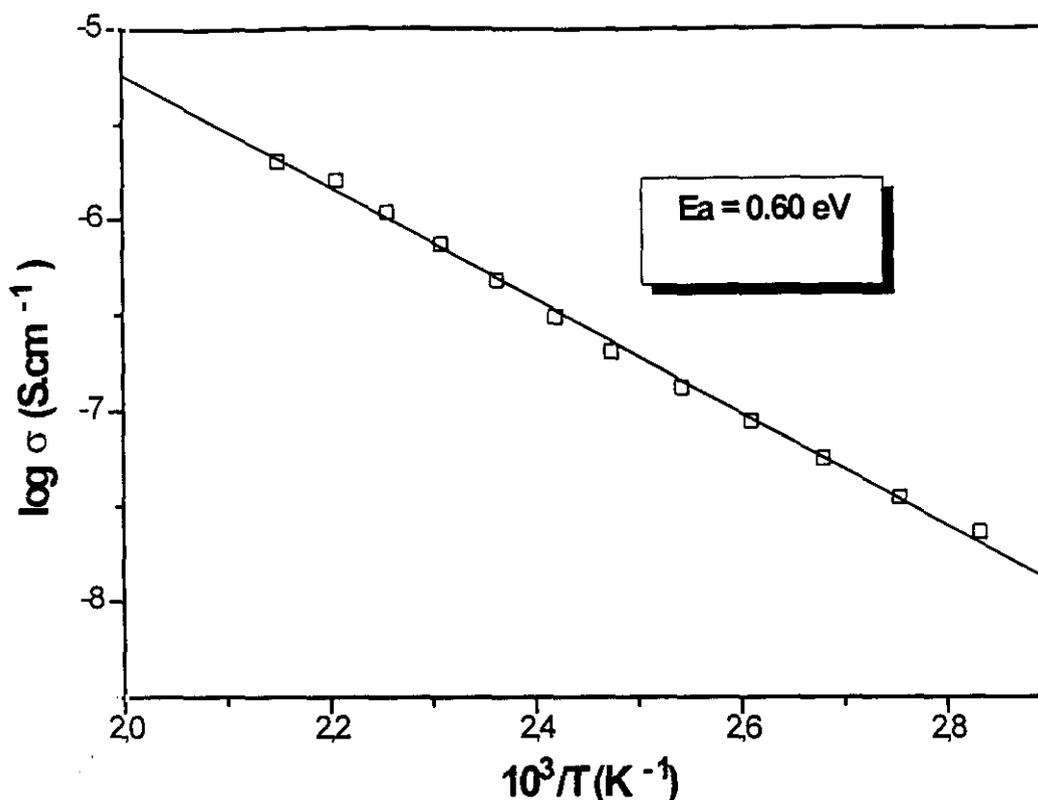
**Figura V.3.13: Circuito Equivalente representativo del material  $\text{Na}_{0.9}\text{FeO}_2$  (entre 131-192 ° C)**

Por otro lado, al determinar la capacidad en el máximo de los semicírculos, se encuentra un valor en torno a  $10^{-11}$  F, para todas las temperaturas; esto induce a pensar igualmente en la existencia de procesos con tiempos de relajación del mismo orden, que justificarían el valor elevado de los ángulos de depresión de los semicírculos, algo que por otra parte, estaría también en consonancia con los circuitos asignados

**b) Diagramas de Conductividad vs  $1/T$ : Energía de Activación**

De los valores de los cortes de los semicírculos con el eje real se han podido extraer los correspondientes para la *conductividad* de forma análoga a como se describió en el apartado anterior para la muestra original. Representando el  $\log \sigma$  frente a la temperatura  $-1000/T$ - (Fig. V.3.14), se ve que el diagrama se ajusta a una única recta tipo Arrhenius de cuya pendiente se obtiene la *energía de activación* del proceso.

Dicha *energía de activación*, ha resultado ser 0.60 eV, valor más elevado que el que se obtuvo para ese rango de temperatura en el material de partida.



**Figura V.3.14:** Representación de la Conductividad vs Temperatura para la muestra  $\text{Na}_{0,9}\text{FeO}_2$  en el rango comprendido entre 73 y 192 °C

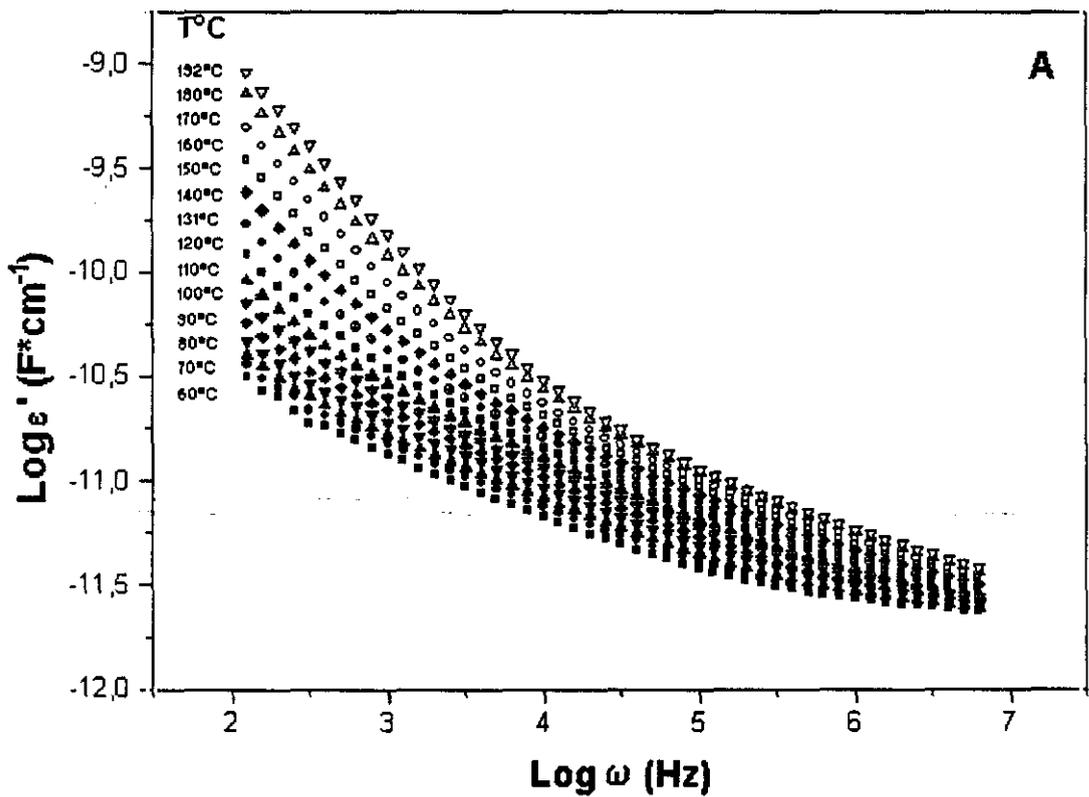
Analizando estos dos apartados -V.3.3a y V.3.3b- puede deducirse por tanto, que la pérdida de iones sodio lleva consigo una disminución de conductividad en el material, ocasionada tanto por la reducción en el número de portadores de carga como por la distorsión que sufre la red tras la reacción de extracción. Si se comparan los parámetros de red de la fase antes y después de la extracción (sección V.2.1), se puede apreciar el cambio de volumen experimentado por la celdilla unidad, que oscila entre  $127.566 \text{ \AA}^3$  para el  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  y  $125.938 \text{ \AA}^3$  para la fase  $\text{Na}_{0,9}\text{FeO}_2$ . Esta disminución de volumen, estaría justificando una menor movilidad en los portadores de carga y de ahí la pérdida de conductividad, algo que por otro lado, está también reflejado en el aumento de la energía de activación.

**c) Diagramas de Permitividad y de Conductividad vs Frecuencia**

Las curvas de *permitividad compleja* se representan en la figura V.3.15, (A, parte real y B parte imaginaria). Analizando ambas se puede decir que básicamente :

$$\epsilon'(\omega) \propto \epsilon''(\omega) \propto \omega^{-(1-n)} \quad (6)$$

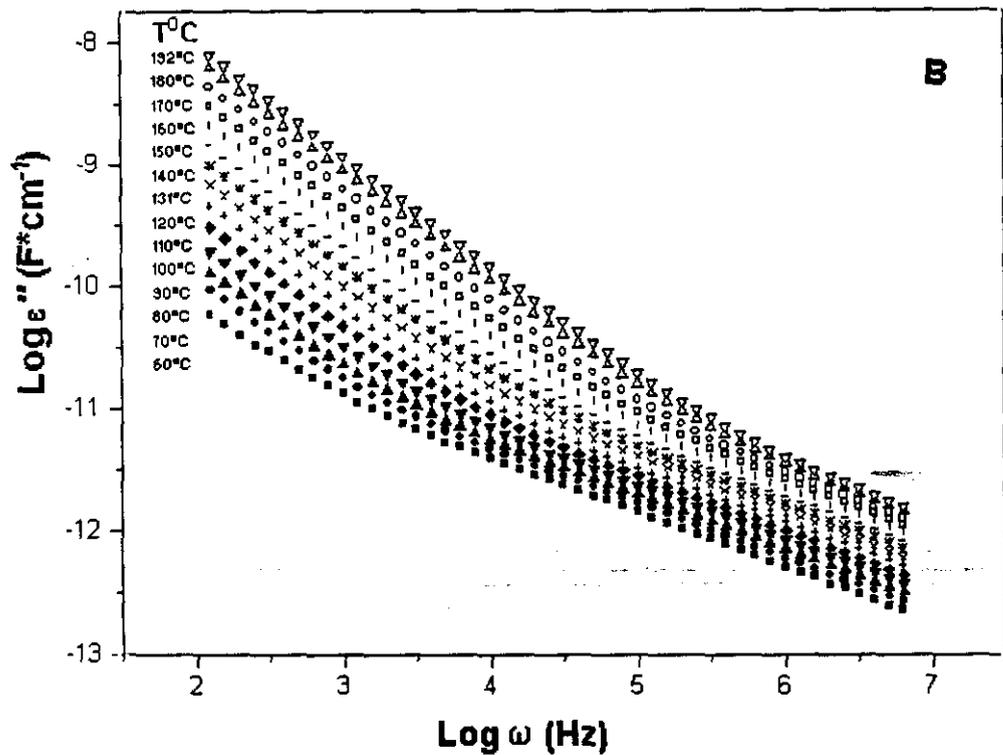
lo que indica que se sigue el comportamiento dieléctrico universal de Jonscher. Hasta la temperatura más alta medida no se observa ningún pico de pérdidas que revele algún tipo de relajación.



**Figura V.3.15 A : Parte real de la Permitividad vs Frecuencia (muestra extraída)**

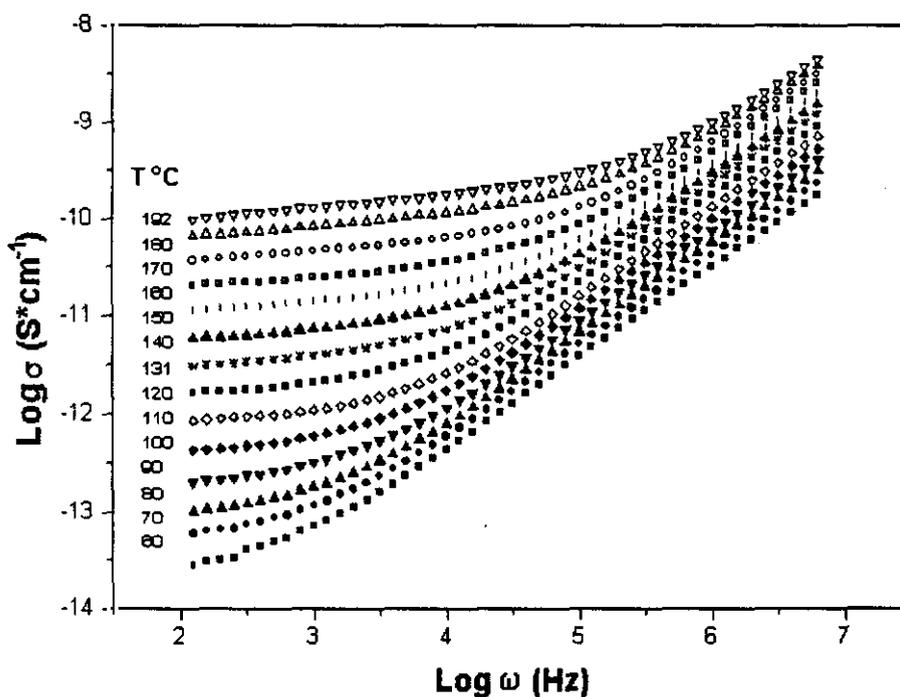
El exponente de la frecuencia para la parte imaginaria de la *permitividad* es prácticamente **-1** para todas las temperaturas en la zona de baja frecuencia. A mayor frecuencia la dependencia sigue una ley potencial asociada al exponente **n = 0.7**.

Para las curvas de la parte real, se observa una dependencia a bajas frecuencias dominada por lo que ya en la muestra antes de la extracción, denominamos *ALFD* ( $p \sim 0.1$ ), y a mayor frecuencia por una dependencia potencial con  $n \sim 0.4$  y  $0.85$ .



**Figura V.3.15 B: Parte imaginaria de la Permitividad vs Frecuencia (muestra extraída)**

Para estudiar la variación de la *conductividad* con la frecuencia se han representado los valores del  $\log \sigma$  frente a  $\log \omega$  según refleja la figura V.3.16. En ella se observa como a bajas temperaturas el material es muy aislante. Los valores de conductividad en esa zona estarían fuera del límite de detección del aparato y son por ello poco fiables. Por otro lado, el valor de la conducción en continua es poco significativo ya que no es apreciable el “plateau” característico. La conductividad sigue en general la ley que se refleja en la ecuación (5). Los valores de  $n$  oscilan entre 0.5 y 0.85 para todos los casos, medidos en la zona donde la variación de la conductividad sigue una ley potencial. El “plateau” característico de  $\sigma_{dc}$  se hace más significativo a partir de 130 °C y el punto de inflexión de las curvas se va desplazando hacia frecuencias cada vez más altas, estando para la última temperatura medida (192 °C) en torno a 8kHz. Al igual que se indicó en el caso del producto de partida, es probable que en esta muestra, y por las mismas razones expuestas en aquella ocasión, también pudiese existir una contribución electrónica en relación a la conductividad total del material.



**Figura V.3.16: Variación de la Conductividad frente a la frecuencia en la muestra extraída**

#### V.3.4.- Conclusiones

Puede concluirse, tras el análisis de las diferentes funciones de *inmitancia* estudiadas (*impedancia, permitividad y conductividad*) para el material  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> antes y después de la extracción que:

\* Los valores de *conductividad* de la muestra extraída a cada temperatura, son menores que los correspondientes al material de partida. Según se refleja en las figuras V.3.5 y V.3.14 y a la temperatura p.ej de 84 °C (abcisa 2.8), la *conductividad* para el material  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> es  $1,75 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ , mientras que el valor para la fase extraída Na<sub>0,9</sub>FeO<sub>2</sub> es de  $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ . Hay por tanto una disminución en torno a un orden de magnitud, lo que es significativo en si mismo. Los valores de la conductividad a temperaturas más elevadas (~ 180 °C), son comparables con los que presentan algunos materiales de estructura tipo Nasicon<sup>®</sup>, como el LiSn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, cuya conductividad total (interior de grano más frontera de grano) a esa temperatura es incluso más baja que la del  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> y ligeramente superior a la de la fase Na<sub>0,9</sub>FeO<sub>2</sub>, oscilando los valores para los tres compuestos entre  $10^{-6}$  y  $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ .

\* El valor de la *energía de activación (Ea)* para la muestra extraída es superior al obtenido para la muestra original, algo que se entiende como consecuencia de la distorsión de la red cristalina, que en la primera sucede tras la reacción y por la disminución en el número de portadores de carga. Este hecho, está obviamente en consonancia con lo comentado en el párrafo anterior.

\* Tanto el  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> como su fase extraída Na<sub>0,9</sub>FeO<sub>2</sub> siguen el comportamiento universal de Jonscher, para materiales dieléctricos. Los valores de los exponentes obtenidos en las curvas de *permitividad y conductividad*, indican que el movimiento de los portadores de carga, se ajusta a un mecanismo de conducción por saltos ("hopping") térmicamente activados.

### V.3.5.- Bibliografía

1. J.Ross MacDonald "*Impedance Spectroscopy*" John Wiley & Sons, New York, (1987).
2. J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, "Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy", *Adv. Mater.*, **2**, No 3, (1990), 132-138.
3. A. Rulmont, P.Tarter y J.M.Winand, *J. Solid. State Chem.* **97**, (1992), 156.
4. C. Delmas, A. Maazaz, C. Fouassier, J. M. Rèau y P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* **14**, (1979), 329.
5. R.D. Shanon, C. T. Prewit, *Acta Cryst.*, **A32**, (1976), 751.
6. A. K. Jonscher, *Phys. Sta. Sol. (a)*, **32**, 665, (1975).
7. A. K. Jonscher, *Nature*, **267**, 673, (1977).
8. A. Martínez Juárez, "*Tesis Doctoral*", Universidad Autónoma de Madrid, (1997).



**VI**

**RECAPITULACIÓN**



## VI.- RECAPITULACIÓN

Del conjunto de resultados que acaban de ser expuestos, pueden extraerse entre otras, las siguientes conclusiones globales:

1.- Es de destacar la facilidad con la que el material  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (bien en polvo policristalino o en monocristales), puede experimentar reacciones *ácido-base* en distintos medios. Este hecho está estrechamente relacionado con la estructura bidimensional de esta ferrita de sodio, que posibilita el intercambio iónico. Los productos de reacción son en muchos casos amorfos, y exhiben propiedades magnéticas especiales relacionadas con el tamaño de partícula y morfología de los mismos, lo que a su vez es una consecuencia del proceso de síntesis sufrido.

2.- Cuando se emplea como medio de reacción ácido benzoico fundido, la reacción de intercambio protónico origina un material ferrimagnético de estructura *espinela*; la espectroscopía IR pone de manifiesto la existencia en el mismo de grupos OH estructurales, por lo que podría tratarse de una nueva forma de oxihidróxido de hierro con esta estructura.

3.- La reacción de intercambio catiónico en el óxido  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (polvo policristalino) empleando mezclas eutécticas fundidas  $\text{KCl-MCl}_2$  (M:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ), origina fases con hiperestequiometría respecto al metal divalente y con una morfología que recuerda a la del material de partida, hecho que sugiere un mecanismo topotáctico para el proceso de intercambio. Los materiales obtenidos muestran en todos los casos estructura *espinela*. Mediante las diversas técnicas empleadas, -análisis químico (*ICP*) espectroscopía *Mössbauer*, *Medidas Magnéticas*, *DRX*, y *DN*- se ha podido establecer la distribución catiónica que presentan las fases preparadas, siendo el hecho más destacado de la misma, la ocupación -por parte del metal divalente- de posiciones "extra" (*16c*) habitualmente vacías en la estructura *espinela*.

4.- Se han preparado fases deficitarias en sodio a partir del material  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  empleando diversos agentes oxidantes, con la finalidad de hacer un estudio comparativo entre la *conductividad eléctrica* de dichas fases y la del producto original. Sólo ha sido posible realizar este estudio, en el caso del material  $\text{Na}_{0.9}\text{FeO}_2$ , dado que la baja estabilidad de fases con un mayor grado de extracción, no permitió la evaluación de sus propiedades eléctricas. Las medidas mediante *Espectroscopía de Impedancia Compleja* permiten deducir que el óxido  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  es un conductor iónico de sodio, cuya conductividad a  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , por ejemplo, es del orden de  $10^{-5}\text{ S.cm}^{-1}$ , comparable a la de otros materiales tales como el  $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ , de estructura *Nasicon*.

En la fase extraída los resultados indican que, su conductividad es menor que la del material de partida, habiéndose observado una disminución en torno a un orden de magnitud; lo que se puede explicar sobre la base de la reducción de volumen de la celda unidad de esta fase respecto a la original, y la distorsión que sufre la red como consecuencia de la disminución de portadores de carga.

5.- Todos los procesos llevados a cabo, pueden ser considerados de "Química Suave", dada la temperatura a la que se han realizado los mismos.



**VII**

**ANEXOS**

## I.- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA

A la hora de caracterizar un material sólido como conductor iónico pueden utilizarse dos vías, bien realizando medidas en *corriente continua (d.c)* o bien en *corriente alterna (a.c)*.

La primera vía no siempre lleva a resultados satisfactorios debido fundamentalmente al efecto de polarización que tiene lugar en la interfase electrodo-electrolito de la célula electroquímica, la cual provoca la acumulación de portadores (iones) en los electrodos y origina campos eléctricos internos que pueden neutralizar el campo aplicado.

Por otro lado, un sistema sólido policristalino frente a las células electroquímicas líquidas tradicionales, presenta desventajas en cuanto a la abundancia de interfases, inhomogeneidades, fronteras de grano... etc, que se polarizarán de acuerdo con su naturaleza y la velocidad de cambio de la región influenciada por la aplicación de un campo eléctrico.

Con el principal objeto de minimizar tales efectos de polarización los materiales policristalinos se estudian aplicando señales de corriente alterna.

Este cambio de metodología pone de manifiesto los componentes reactivos en el sistema electroquímico, sugiriendo la posibilidad de simular el mismo como circuito eléctrico o "*circuito equivalente*" constituido - en los casos más sencillos- de resistencia, inductancia y condensador. En otros casos, el simulador hay que realizarlo incluyendo elementos más complejos, como por ejemplo, el llamado *CPE (Elemento de Fase Constante, Constant Phase Element)*. No hay una interpretación física general, hasta ahora, que refleje de forma clara los fenómenos a los que se puede asociar el comportamiento CPE; no obstante, se sabe que éste describe de forma genérica un proceso de difusión observable en las interfases; su naturaleza es fractal, es decir, que refleja la geometría espacial de la rugosidad de los electrodos de dichas interfases <sup>1</sup>.

Además, las medidas en corriente alterna permiten el uso de electrodos bloqueantes para los iones y pueden incluso en este caso, determinar las propiedades de volumen del material ("bulk").

Esta técnica puede ser empleada asimismo para el análisis de cargas móviles o enlazadas en materiales sólidos o líquidos, semiconductores, conductores mixtos e incluso aislantes o dieléctricos.

Como desventaja frente a las técnicas o métodos en continua se requieren tanto equipos como teorías para interpretar las medidas mucho más complejas.

La técnica de medida, en síntesis, consiste en *generar una señal de tensión de frecuencia variable y determinar el desfase cuando la señal de respuesta atraviesa el sistema.*

Hasta aquí es un proceso general de adquisición de datos donde la diferencia estriba en como disponer estos datos para la caracterización del sistema electroquímico. La disposición de los mismos por analogía con las técnicas espectroscópicas se denomina ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA (EIC)

De una forma general, el comportamiento eléctrico de los materiales puede ser de tres tipos:

- \* aislante,
- \* conductor y
- \* aislante con pérdidas.

En el primer caso tendríamos que hacer un símil con un condensador (C), en el segundo con una resistencia (R) y en el tercero con un circuito RC en paralelo  $(RC)_p$ .

En la práctica no ocurre esto de una forma tan simple, sino que aparecen diagramas de impedancia más complicados que exigen la introducción de otros elementos como los ya mencionados CPE y/o asociaciones de ellos.

A través de la célula tiene lugar un gran número de procesos microscópicos cuando ésta es estimulada eléctricamente:

- \* transporte de electrones a través de los conductores electrónicos,
- \* transferencia electrónica en la intercara electrodo-electrolito a /o desde las especies atómicas cargadas generadas,

\* flujo de iones o aglomerados iónicos a través de los defectos reticulares del electrolito. La velocidad de este proceso dependerá de la resistencia ohmica que opongan ambos electrodos, el electrolito y de la velocidad de reacción en la interfase.

Siempre se asume que las propiedades del sistema material-electrodo son constantes en el tiempo ya que el propósito de la técnica es determinar la dependencia de estas propiedades sobre variables controlables como: temperatura, voltaje estático, polarización en continua, ... etc.

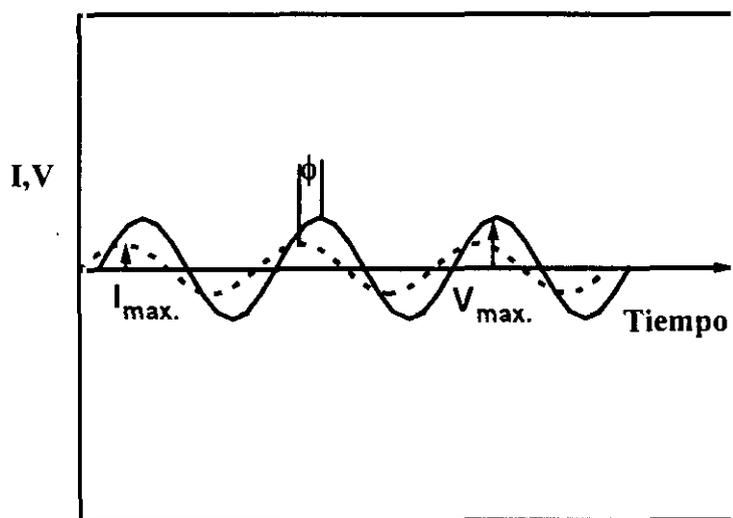
El método de impedancia proporciona información sin requerir que el sistema alcance el estado estacionario. El resultado permite deducir la constitución de la red de elementos resistivos y capacitivos del sistema electroquímico, así como ofrecer una visión completa de los fenómenos que tienen lugar, distinguiéndose entre los procesos que se desarrollan en el seno del material o en las distintas interfases, el transporte de materia por difusión, la absorción de productos, ... etc. El único requisito para que aparezcan diferenciados estos procesos es que sus *tiempos de relajación* no sean del mismo orden.

Con el concepto de tiempo de relajación se conoce al *tiempo necesario para que la carga perturbada por la señal eléctrica recupere su situación de equilibrio.*

Cuando la señal empleada es de alta frecuencia los procesos que se revelan se caracterizan por su rapidez de respuesta y se corresponden con procesos de orientación dipolar rápida o saltos de partículas cargadas. Al operar con señales de baja frecuencia se manifestarán todos los procesos, incluidos aquellos que conllevan tiempos de ejecución largos que tienen tiempo suficiente para desarrollarse antes de la inversión de la polaridad de la señal de *a.c* (difusión, transferencia de carga en las interfases, movimientos de grandes dipolos, ... etc.)

### I.-Medidas en Corriente Alterna

Como ya se ha citado anteriormente, las medidas en corriente alterna consisten en la aplicación a una célula electroquímica de un potencial dependiente del tiempo de forma sinusoidal,  $(V = V_0 \text{ sen } \omega t)$ , y la determinación de la intensidad de corriente también sinusoidal,  $(I = I_0 \text{ sen } (\omega t + \phi))$ , que pasa a través de la misma. Dicha señal de intensidad lleva un cierto desfase  $\phi$ , respecto de la señal inicial. ( Fig.1)



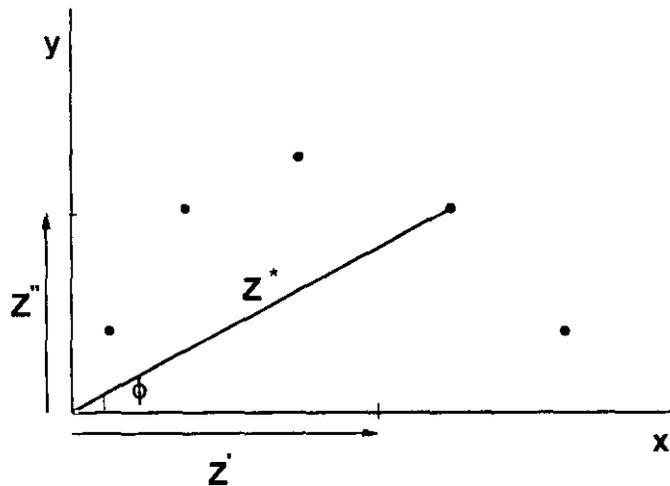
**Figura 1:** Representación del voltaje ( $V$ ) e intensidad ( $I$ ) de corriente a una frecuencia dada;  $\phi$  es la diferencia de fase entre el voltaje y la intensidad.

Y así, se define la *impedancia*  $Z$  como la magnitud dada por la relación entre el voltaje aplicado y la intensidad desfasada.

$$Z = \frac{V \text{ sen } \omega t}{I \text{ sen } \omega t + \phi} \quad (1)$$

( siendo  $\omega = 2\pi f$ , y  $f$  la frecuencia sinusoidal en Hz)

En consecuencia la impedancia del material al tener magnitud y fase puede ser considerada como un vector cantidad y como tal se puede representar en un diagrama vector (diagrama de Argand). (Fig. 2)



**Figura 2: Representación de la impedancia  $Z$ , en un diagrama vector o diagrama de Argand.  $Z'$  y  $Z''$  son las componentes real e imaginaria de la impedancia compleja:**

$$Z^* = Z' - jZ''$$

En general  $Z$  se puede representar de tres formas:

a) en términos de módulo y fase:

$$Z^* = |Z| e^{-j\phi} \quad (j = \sqrt{-1}) \quad (2)$$

b) mediante sus componentes cartesianas de un diagrama vector:

$$Z^* = |Z| (\cos \phi - j \sin \phi) \quad (3)$$

c) o como la parte real e imaginaria de un número complejo:

$$Z^* = Z' - jZ'' \quad (4)$$

por lo que frecuentemente se llama **impedancia compleja**.

En determinados casos será más fácil trabajar con la inversa de la *impedancia*  $Z$ , la *admitancia*  $Y$ , definida por:

$$Y^* = 1/Z^* \Rightarrow Y^* = |Y| e^{j\phi} \Rightarrow |Y| (\cos\phi + j \operatorname{sen}\phi) \quad (5)$$

o bien

$$Y^* = G + j\omega C \quad (6)$$

en donde  $G$  representa la *conductancia* del sistema (inverso de la resistencia) y  $C$  su capacidad.

La curva obtenida en el diagrama de impedancia constituye el lugar geométrico de las posiciones ocupadas por el extremo del vector  $Z$  en su recorrido por el plano complejo (Fig. 2). Cada punto representa la magnitud y dirección del vector impedancia a una frecuencia dada. Esta forma de visualización de la impedancia compleja en función de la frecuencia se conoce, a menudo como diagrama de *Nyquist* (o de *Cole Cole*) el cual no es más que una extensión del diagrama de Argand al que se le ha introducido la frecuencia como otra variable.

### 1.1 Funciones relacionadas con la Impedancia

Un experimento en corriente alterna generalmente consiste en la determinación de la *impedancia compleja*, sin embargo, hay otros formalismos complejos consistentes en representar funciones relacionadas con  $Z^*$  y que se denominan *inmitancias*<sup>1</sup>. Entre ellas se encuentra la *admitancia* ( $Y^*$ ), *permitividad* ( $\epsilon^*$ ) y *módulo eléctrico* ( $M^*$ ). La tabla 1, recoge las relaciones entre ellas.

**Tabla 1: Relación entre las cuatro funciones de inmitancia básicas**

	$M^*$	$Z^*$	$Y^*$	$\epsilon^*$
$M^*$	$M^*$	$j\omega C_0 Z^*$	$j\omega C_0 (Y^*)^{-1}$	$(\epsilon^*)^{-1}$
$Z^*$	$(j\omega C_0)^{-1} \cdot M^*$	$Z^*$	$(Y^*)^{-1}$	$(j\omega C_0 \epsilon^*)^{-1}$
$Y^*$	$(j\omega C_0) \cdot (M^*)^{-1}$	$(Z^*)^{-1}$	$Y^*$	$j\omega C_0 \epsilon^*$
$\epsilon^*$	$(M^*)^{-1}$	$(j\omega C_0 Z^*)^{-1}$	$Y^* \cdot (j\omega C_0)^{-1}$	$\epsilon^*$

En donde  $\omega$  es la pulsación o frecuencia angular ( $2\pi f$ ),  $C_0$  es la capacidad de la célula en vacío y que depende a su vez de  $\epsilon_0$  -que es la permitividad dieléctrica del vacío  $8.854 \cdot 10^{-12}$  F/m -, del área del electrodo  $S$  y de la longitud  $l$  de separación entre ellos, es decir del factor geométrico  $g$  de la célula electroquímica, según la relación :

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{l} = \epsilon_0 \cdot g \quad (7)$$

## *1.2 Interpretación de los Diagramas de Impedancia:*

### *Circuito Equivalente*

El problema de cualquier medida en *a.c* es la interpretación de los diagramas de impedancia o de cualquiera de las inmitancias complejas en términos que reflejen los procesos que tienen lugar en la célula electroquímica.

Habitualmente lo que se hace es elaborar el llamado “circuito equivalente” que proporciona una representación de la realidad de las propiedades eléctricas del sistema en estudio. Lo que con frecuencia se interpreta es la respuesta de la célula electroquímica como un circuito constituido por resistencias y condensadores los cuales individualmente y respectivamente representan la migración de la carga y la polarización que tienen lugar dentro de la misma.

Estos componentes son conectados de la forma en que ocurren los correspondientes procesos físicos, es decir, si los procesos ocurren en serie o en paralelo, tendrán sus componentes también conectados así.

La representación de la **impedancia compleja** como parte real e imaginaria de un número complejo, es la más empleada ya que nos permite usar el álgebra de números complejos para calcular la impedancia de circuitos conociendo la impedancia de componentes individuales como se describe a continuación:

**-Resistencia.-** Cuando la célula electroquímica (Fig.3-a) se comporta como un elemento puramente resistivo (conductor ideal), la impedancia es independiente de la frecuencia y en consecuencia el desfase es nulo. La representación en el plano complejo nos daría un único punto situado a una distancia  $R$  en el eje real.

$$Z = Z' = R \quad (8)$$

**-Condensador.-** Si el comportamiento del sistema se asemeja a una capacitancia pura  $C$  (aislante perfecto), el voltaje se retrasa con la corriente  $90^\circ$  es decir  $-\pi/2$  y por ello  $Z$  es dependiente de la frecuencia,  $|Z| = 1/\omega C$ , de manera que valores altos de capacidad o de frecuencia dan lugar a pequeños valores de impedancia. La representación en el plano complejo es una línea vertical o "spike" en el eje imaginario. (Fig.3-b)

Normalmente el comportamiento de la célula electroquímica induce a pensar en una combinación de estos componenetes individuales resistivos o capacitivos, dando lugar a asociaciones, bien en serie, bien en paralelo.

**-Resistencia y condensador en serie ( $R_s C_s$ ).**- Si la conexión está realizada en serie las impedancias individuales se suman, es decir,  $Z^*_{total} = Z_1^* + Z_2^* + Z_3^* + \dots + Z_n^*$  y en consecuencia para esta situación :

$$Z^* = R_s - j/\omega C_s \quad (9)$$

En el plano complejo se traduce por una línea vertical de puntos desplazada una distancia  $R$  del origen. (Fig.3-c)

**-Resistencia y condensador en paralelo ( $R_p C_p$ ).**- En este caso las impedancias no son aditivas, pero sí lo son las admitancias ( $Y$ ).

$$Y^*_{total} = Y_1^* + Y_2^* + Y_3^* + \dots + Y_n$$

y teniendo en cuenta que  $Z^* = 1/Y^*$ ,  $Y^* = Y' + j Y''$  y por tanto,

$$Y^* = \frac{1}{Z' - jZ''} \quad (10)$$

se puede deducir fácilmente que:

$$Y^* = 1/R_p + j\omega C_p \quad (11)$$

con lo que podemos establecer que:

$$Y' = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (12)$$

$$Y'' = \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (13)$$

$$Z^* = R_p [1 + (\omega R_p C_p)^2]^{-1} - j[\omega R_p^2 C_p / 1 + (\omega R_p C_p)^2] \quad (14)$$

siendo el primer sumando de la expresión (14), la parte real de la impedancia:

$$Z' = R_p [1 + (\omega R_p C_p)^2]^{-1} \quad (15)$$

$$\text{que puesta en función de la Conductancia } G = 1/R_p \quad (16)$$

es:

$$Z' = G / (G^2 + \omega^2 C^2) \quad (17)$$

y el segundo la parte imaginaria de la misma

$$Z'' = \omega R_p^2 C_p / 1 + (\omega R_p C_p)^2 \quad (18)$$

que igualmente en función de  $G$  es

$$Z'' = \omega C / (G^2 + \omega^2 C^2) \quad (19)$$

Despejando  $\omega$  de (15) queda:  $\omega = 1/C_p R_p \cdot [(R_p - Z')/Z']^{1/2}$  que sustituido en (18) da:

$$Z'' = [(R_p - Z')Z']^{1/2} \quad (20)$$

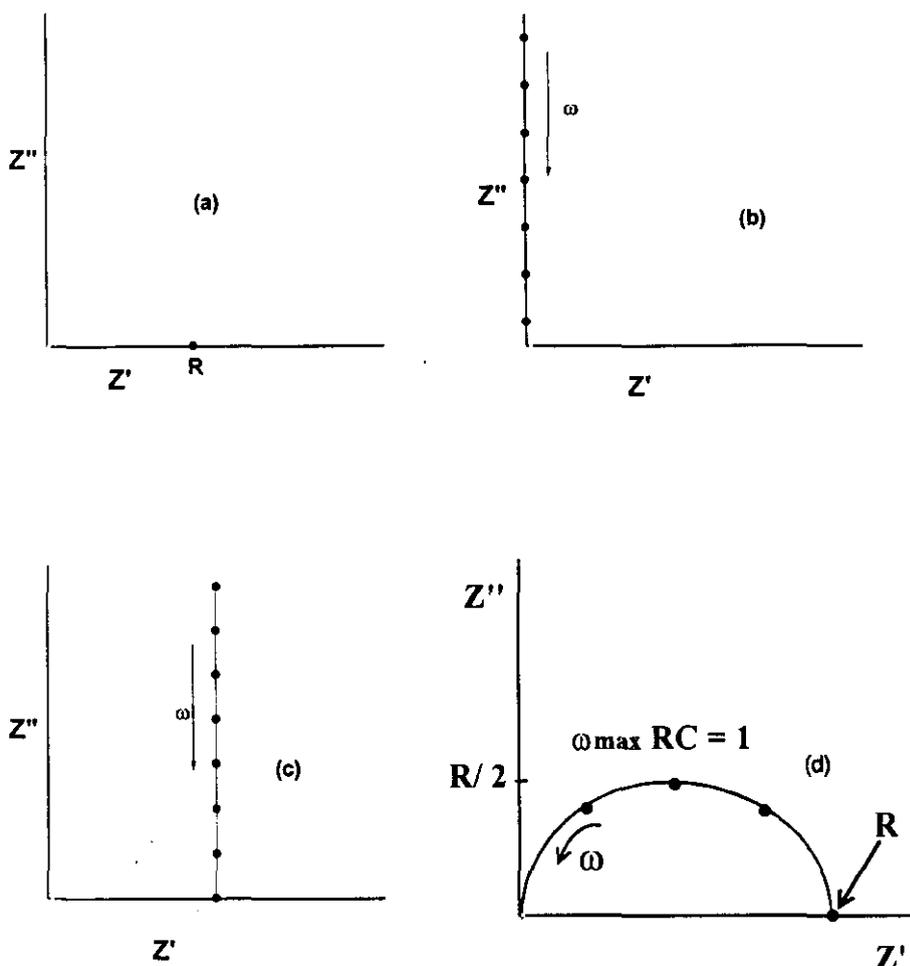
y que entendiéndola como:

$$(Z'')^2 + (Z')^2 - R_p Z' = 0 \quad (21)$$

se traduce en el plano complejo como un *semicírculo* de diámetro  $R_p$  con centro en  $(R_p/2, 0)$ . (Fig.3-d).

En la frecuencia correspondiente al máximo del semicírculo,  $\omega_{\max}$  la magnitud de la impedancia de la resistencia y del condensador son iguales, es decir,  $R = 1/\omega_{\max} C$  y por tanto  $\omega_{\max} R_p C_p = 1$ . El ángulo de desfase  $\phi$  en el punto máximo del semicírculo centrado sobre el eje real es por consiguiente de  $45^\circ$ . El circuito viene caracterizado también por una constante de tiempo o *tiempo de relajación* ( $\tau$ ) que representa la caída exponencial de la corriente que circula a través de un circuito RC en paralelo. Su valor se define como el producto de la capacidad por la resistencia ( $\tau = R_p C_p$ ) y en consecuencia

$$\omega_{\max} = 1/\tau \quad (22)$$



**Figura 3: Representación de la respuesta dieléctrica de componentes individuales y asociaciones sencillas. (a): Resistencia pura, (b): Condensador, (c): Circuito  $R_s C_p$ , (d): Circuito  $R_p C_p$ .**

La respuesta eléctrica de la mayoría de los sistemas electroquímicos se asocia a circuitos RC en paralelo: el transporte de carga que ocurre dentro del sistema es un proceso limitante del flujo de corriente equivalente al concepto de resistencia eléctrica; las interfases inevitables (electrodo- electrolito) se comportan como condensadores, ya que la agrupación de cargas sobre una de las caras genera cargas de signo opuesto en la cara contraria para conservar la electroneutralidad.

**-Circuito constituido por  $n$  mallas ( $R_p C_p$ ) unidas en serie.** Nos vamos a ceñir únicamente, dada la complejidad del cálculo que entrañaría definir todas las magnitudes

eléctricas, a la determinación de la impedancia.

La impedancia total será la suma de las impedancias de cada una de las  $n$  mallas que forman el circuito complejo, y a su vez cada una de ellas vendrá dada por una expresión similar a la (14). Si:

$$\mathbf{Z} = \sum_{k=1}^n \mathbf{Z}_k = \sum_{k=1}^n \mathbf{Z}' - j \sum_{k=1}^n \mathbf{Z}'' = \mathbf{Z}' - j \mathbf{Z}'' \quad (23)$$

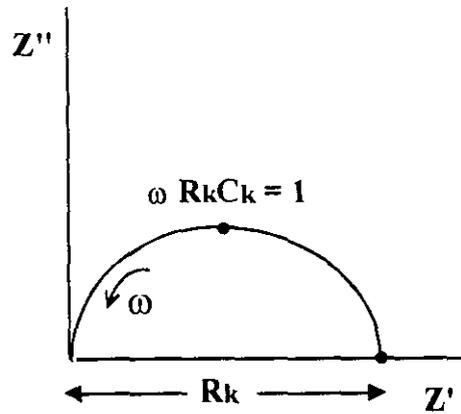
donde

$$\mathbf{Z}' = \sum_{k=1}^n \mathbf{Z}'_k \quad (24)$$

$$\mathbf{Z}'' = \sum_{k=1}^n \mathbf{Z}''_k = \sum_{k=1}^n \sqrt{(\mathbf{R}_k - \mathbf{Z}'_k) \mathbf{Z}'_k} \quad (25)$$

Comparando la ecuación (25) con la (20), parece evidente que la representación de la respuesta de un circuito con estas características en el plano  $\mathbf{Z}'\mathbf{Z}''$ , debe corresponderse con una sucesión de  $n$  *semicírculos*. Teniendo en cuenta que el radio y el centro de coordenadas del arco descrito dependen de las características intrínsecas de cada componente del circuito, se pueden esperar dos casos distintos:

A). Si son iguales, aparecerá un único semicírculo de radio  $1/2 \sum_{k=1}^n \mathbf{R}_k$  y de centro de coordenadas  $(1/2 \sum_{k=1}^n \mathbf{R}_k, 0)$  y una única constante de tiempo  $\tau$ . (Fig.4)



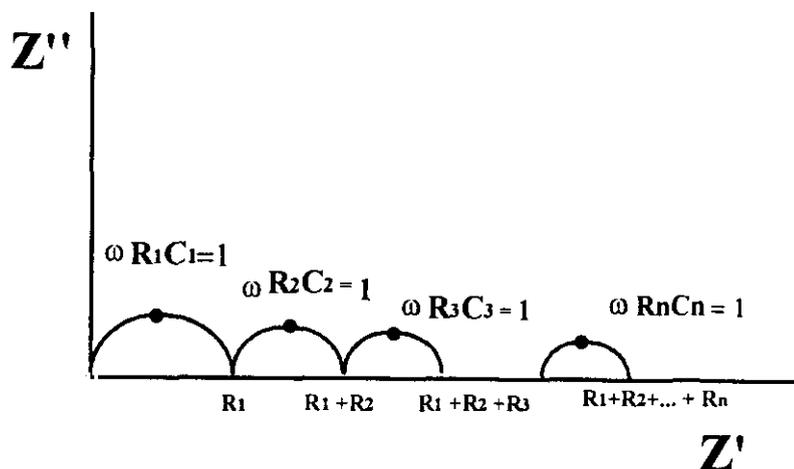
**Figura 4: Diagrama de impedancia**

B). Si por el contrario las  $n$  mallas tienen valores distintos de  $R$  y de  $C$  nos encontraremos idealmente con  $n$  *semicírculos* cada uno de radio  $R_n/2$  y cuyas coordenadas de centro serían:

$$\left( \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n R_k + R_n, 0 \right)$$

El sistema está en este caso, caracterizado por  $n$  constantes de tiempo cada una de ellas asociada a una malla  $R_p C_p$  particular (Fig. 5).

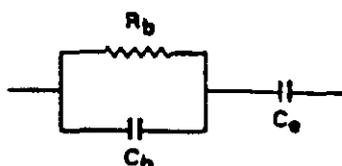
Un material policristalino está constituido por granos que forman una matriz compacta al unirse entre sí mediante una fase vítrea. El comportamiento eléctrico global debe manifestarse en una sucesión de semicírculos asociados con cada una de las partes constituyentes (fases cristalinas, interfases de borde de grano, interfase electrodo-electrolito... etc.) que a su vez equivalen a la asociación en paralelo de una resistencia y un condensador. En ellos se describe la evolución con la frecuencia de la capacidad y del tiempo de relajación de las partes eléctricamente activas de la célula en estudio <sup>2</sup>.



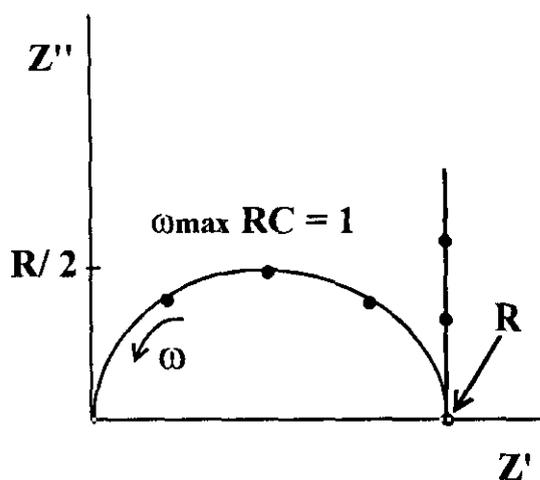
**Figura 5:** Diagrama de impedancia para un sistema constituido por  $n$  mallas distintas. Cada arco de los representados corresponde a una combinación RC en paralelo. La frecuencia crece de derecha izquierda

Supongamos ahora que estamos ante un experimento de un conductor iónico y los electrodos usados son *bloqueantes para los iones*. Al aplicar un potencial alterno a la célula y variar la frecuencia en un rango determinado, los electrodos cambian constantemente de polaridad (positiva negativa) y la acción del campo a través del electrolito provoca que los iones se muevan entre los dos electrodos desfasados con el voltaje. Cuando la frecuencia es baja, a los iones les da tiempo suficiente para llegar al electrodo de signo contrario antes de que cambie la polaridad, de tal forma que tiene lugar en los electrodos una acumulación de carga, que como ya se ha descrito anteriormente, equivale a un condensador,  $C_e$ .

La polarización “bulk” y la migración iónica están físicamente en paralelo, y por ello, los componentes que representan a dicha polarización,  $C_b$ , y la migración iónica,  $R_b$  son conectados en paralelo, y ambos están en serie con la barrera del electrodo,  $C_e$ . Por lo tanto el circuito equivalente sería del tipo:



y la respuesta en el plano complejo sería una combinación de las figuras 3-c y 3-d, es decir:

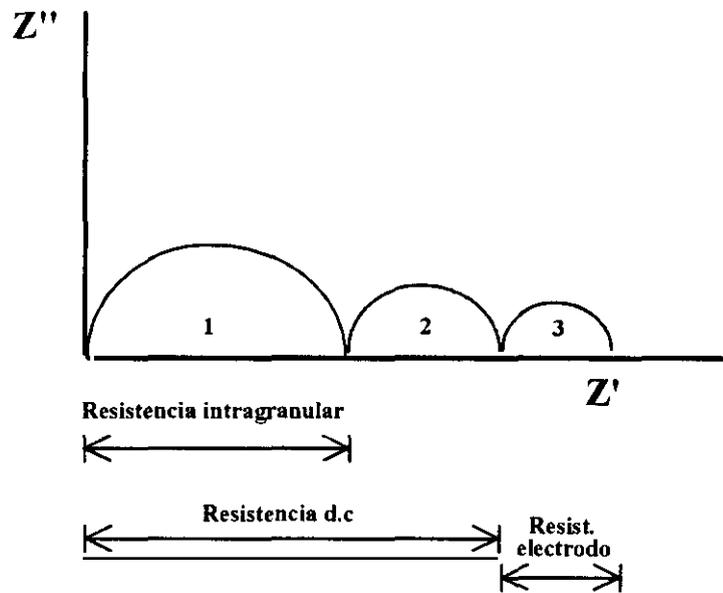


En general los sistemas electroquímicos de estado sólido muestran diagramas de impedancia de dos o más semicírculos. La información que se puede extraer de los mismos, permite relacionar los arcos de impedancia con la microestructura de material<sup>3</sup> (Fig.9).

El primero de ellos, correspondiente a altas frecuencias, se asocia con las propiedades conductoras del interior del grano "bulk". La resistencia medida en la intersección con el eje  $Z'$  del primer arco y la conductividad calculada a partir de ella, se suele llamar *conductividad de interior de grano* por corresponder a la contribución que el material que forma el grano tiene sobre el proceso total. A medida que la temperatura aumenta, este arco va desapareciendo, dependiendo sus valores característicos de capacidad y resistencia, de la longitud de la muestra sometida a estudio, de la densidad del material y del contenido de impurezas, y no presentando variación con el tamaño del mismo.

A frecuencias intermedias aparece un segundo semicírculo relacionado con el efecto bloqueante de los iones conductores al atravesar las fronteras de grano. El valor de la resistencia en la intersección de este arco con el eje  $Z'$ , y de la conductividad resultante se denomina con frecuencia en la literatura como *resistencia dc*, ya que

coincide con el valor medido en células de cuatro puntas. Ahora bien, el verdadero valor de la resistencia  $dc$ , suele estar siempre asociado a la intersección del primer semicírculo, ya que este segundo depende del sinterizado y corresponde más bien al policristal. A menudo aparece englobado en el primero. El último arco, que puede aparecer asociado a los anteriores a temperaturas y frecuencias bajas, se adscribe a los fenómenos de la interfase electrodo-electrolito.



**Fig. 9 : Diagrama de Nyquist de impedancia compleja**

En el caso de emplear *electrodos no bloqueantes* para los iones, el diagrama de impedancia es más parecido a lo que se acaba de describir de forma genérica.

Existen diversos estudios en la bibliografía que recogen esta situación <sup>4,5</sup>. A modo de ejemplo se expone el caso de una célula del tipo Li /Li X/ Li. En el diagrama de impedancia compleja, en efecto, aparecen tres semicírculos (Fig.10).

El semicírculo de más baja frecuencia no es perfecto, exhibiendo una región lineal a que está inclinada  $45^{\circ}$  con el eje real. Este ha sido atribuido a la difusión que surge de la presencia de gradientes de concentración dentro del electrolito y es

representada por  $Z_d$  en el circuito equivalente (*impedancia Warburg*).

El semicírculo de alta frecuencia está asociado con la respuesta "bulk" del material, y correspondería a la combinación paralela  $R_b C_b$  en el circuito equivalente.

El segundo semicírculo, a frecuencias intermedias, corresponde a la combinación paralela  $R_e C_e$ , estando asociada  $C_e$  con la carga y descarga en la interfase electrodo-electrolito y  $R_e$  con la reacción de los iones electroactivos (litio) en el electrodo.

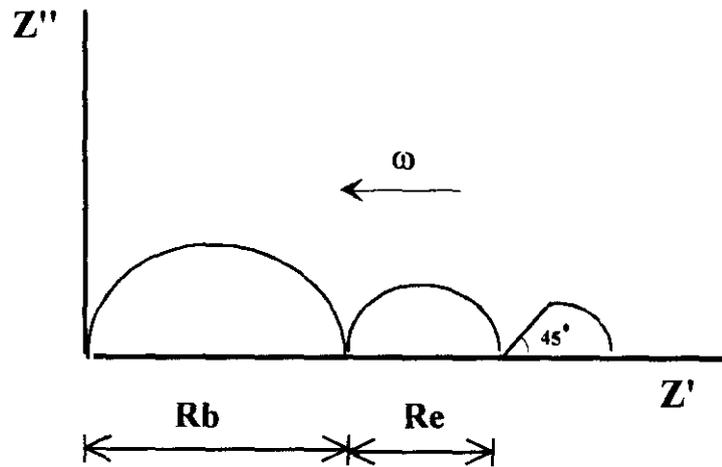
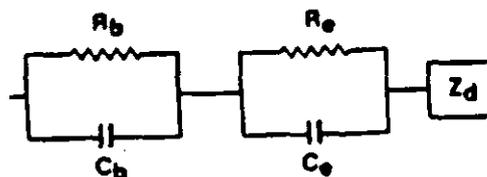


Fig. 10: Diagrama de impedancia compleja del sistema Li /LiX / Li

El circuito equivalente en este caso sería:



Los circuitos equivalentes se eligen basándose en :

-Intuición del tipo de impedancias que son esperadas en la muestra y si están conectados en serie o en paralelo.

-Observación de los datos experimentales y verificación de que la respuesta sea consistente con el circuito propuesto.

-Inspección de los valores de la resistencia y capacitancia que se obtienen y comprobación de su realidad así como de que su dependencia con la temperatura sea razonable para ambas.

En la práctica puede establecerse más de un circuito equivalente que pudiera ajustarse a los datos experimentales, pero tan sólo uno de ellos representa de una forma real el comportamiento eléctrico de la muestra <sup>6</sup>

De acuerdo con las observaciones realizadas por Irvine *et al.*<sup>7</sup>, la Tabla 2 resume los valores de capacidad y su interpretación de forma general para un material policristalino. De ella puede deducirse que el arco de interior de grano, "bulk", aparecerá a los valores más altos de frecuencias, junto con los que caracterizan a segundas fases dispersas. Como ya se ha dicho, dependiendo de la constante de tiempo ( $\tau = RC$ ), los arcos de valores muy próximos aparecerán o no diferenciados.

**Tabla 2: Interpretación de los valores de Capacidad para un material policristalino**

Capacidad (F)	Fenómeno Responsable
$10^{12}$	<i>Interior de grano</i>
$10^{11}$	<i>Segundas fases</i>
$10^{11} - 10^9$	<i>Borde de grano</i>
$10^{10} - 10^9$	<i>Interior de grano en ferroeléctricos</i>
$10^9 - 10^7$	<i>Capas superficiales</i>
$10^7 - 10^5$	<i>Interfase electrodo -muestra</i>
$10^4$	<i>Reacciones electroquímicas</i>

### 1.3 Interpretación de la respuesta dieléctrica mediante los diagramas de Permitividad Compleja.

Una vez conocido el comportamiento eléctrico del material a través de los diagramas de impedancia, es necesario averiguar el mecanismo de conducción. Para ello, se inspecciona la variación de la *permitividad compleja*  $\epsilon^*$  con la frecuencia:

Pueden tenerse tres casos ideales:

- a).- Que la conducción sea sólo por electrones.
- b).- Que la conducción sea sólo por iones.
- c).- Que la conducción sea mixta.

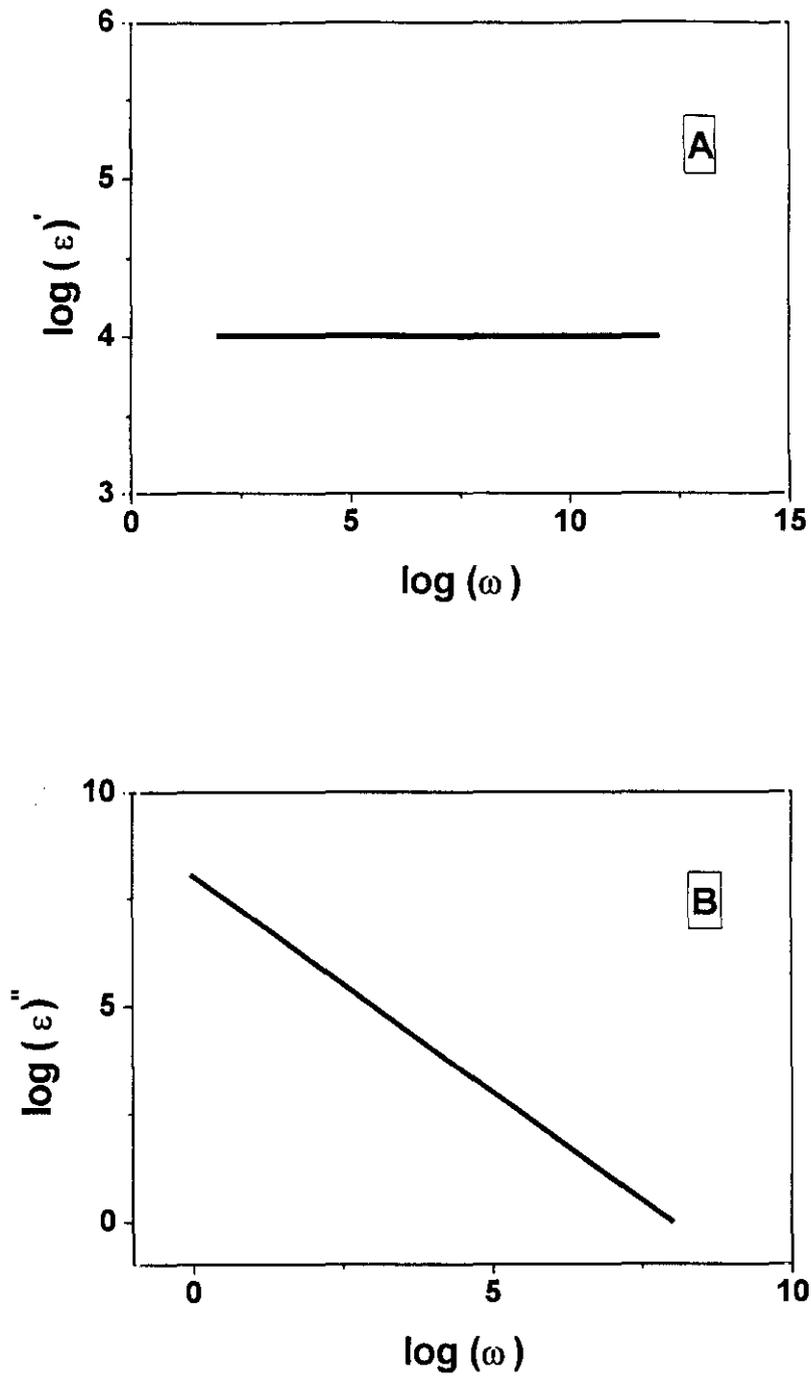
En el primer caso la parte real de la permitividad  $\epsilon'$  es independiente de la frecuencia (Fig. 8-A) mientras que la parte imaginaria  $\epsilon''$ , varía de forma inversamente proporcional a la frecuencia (Fig.8-B).

Si la conducción es sólo por iones, la Teoría Universal de la Polarización desarrollada empíricamente por Jonscher<sup>8,9</sup> y demostrada teóricamente por Hill<sup>10,11</sup> establece que:

$$\epsilon'(\omega) = A \omega^{-(1-n)} \quad \text{y} \quad \epsilon''(\omega) = B \omega^{-(1-n)} \quad (26)$$

en donde  $0 < n < 1$  y en donde los coeficientes **A** y **B** son constantes que dependen de la temperatura. (Estas dependencias se analizan con más detalle al estudiar los fenómenos de relajación dieléctrica en el apartado siguiente).

En consecuencia para saber si hay o no conductividad iónica, se tendrá que analizar la parte real de la permitividad y ver si varía como la parte imaginaria, es decir, potencialmente con la frecuencia. ( Fig 9-A y 9-B).



*Figura 8: Variación de la permitividad con la frecuencia para un conductor electrónico: A (parte real), B (parte imaginaria).*

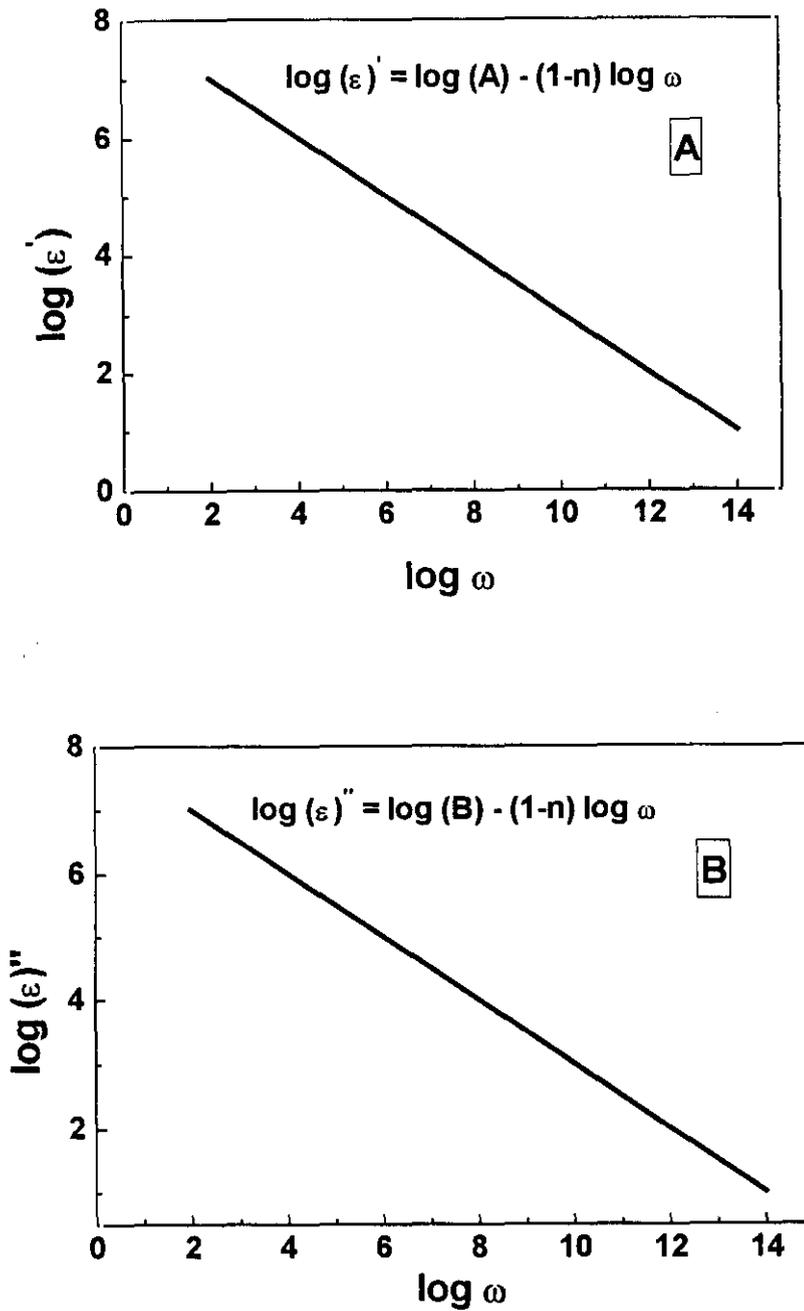


Figura 9: Variación de la permitividad con la frecuencia para un conductor iónico: A (parte real), B (parte imaginaria).

### 1.3.1 Fenómenos de Relajación Dieléctrica

Habitualmente los materiales dieléctricos presentan respuestas complejas en relación a la observación de sus diagramas de permitividad. Esta complejidad puede relacionarse con los fenómenos de *relajación dieléctrica* -que aparecen fundamentalmente en las regiones de baja frecuencia- debidos en su mayoría a procesos de *polarización orientacional* y que son consecuencia de que las cargas al desplazarse se acumulan en las regiones límite que separan las distintas interfases que componen el dieléctrico. Los fenómenos de polarización fueron estudiados originalmente por Debye<sup>12</sup>.

Al aplicar un campo eléctrico en un medio formado por un conjunto de dipolos, estos se orientan en la dirección del campo originando una polarización  $\mathbf{P}$  en el medio. Si en un instante dado, se anula el campo los dipolos se desorientan, al proceso de desorientación se le llama *relajación dipolar* y está caracterizado por una constante de tiempo denominada *tiempo de relajación* para el proceso de relajación  $\tau$ . La relajación aparece cuando el período de oscilación del campo eléctrico es menor que el tiempo de relajación de los dipolos, los cuales no pueden seguir las variaciones rápidas del campo.

Debye establece que el vector  $\mathbf{P}$  varía con el tiempo de forma:

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}_s (1 - e^{-t/\tau}) \quad (27)$$

y en donde  $\mathbf{P}_s$  es el valor final del vector polarización, es decir, el que se obtendría después de aplicar un campo eléctrico constante durante un largo tiempo (campo continuo o de baja frecuencia).

La ecuación anterior escrita en forma diferencial nos permite deducir que la disminución del vector  $\mathbf{P}$  es proporcional a la polarización existente en cualquier instante.

Es decir,

$$d\mathbf{P}/dt = -(1/\tau) \mathbf{P}(t) \quad (28)$$

Este modelo se cumple en el caso de moléculas dipolares que no interaccionan eléctricamente.

Así mismo según este modelo la permitividad compleja viene dada por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (29)$$

lo que expresado en forma de la parte real e imaginaria de la permitividad es:

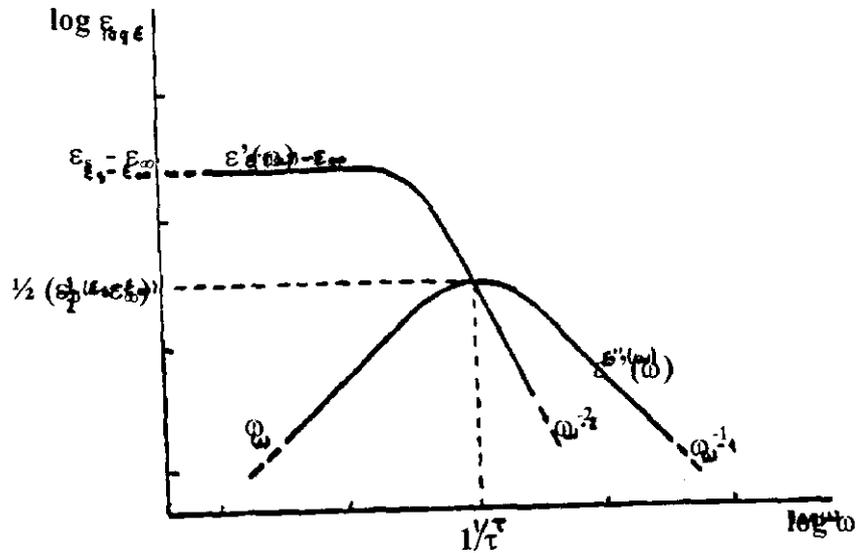
$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (30)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \quad (31)$$

y en donde  $\varepsilon_s$  y  $\varepsilon_\infty$  corresponden a la permitividad estática a muy bajas frecuencias y a altas frecuencias respectivamente.

Este comportamiento se ajusta a la forma que se representa en la figura 10, en la misma podemos observar la disminución de  $\varepsilon'(\omega)$  con la frecuencia y la presencia de un máximo en  $\varepsilon''(\omega)$  -pico de absorción- como consecuencia de la relajación dipolar. La frecuencia en este máximo corresponde justamente a la frecuencia característica  $\omega_p = 1/\tau$ .

Cuando aumenta la temperatura se produce, entre otros efectos, el desplazamiento de las curvas hacia valores de frecuencia más altos ya que la constante  $\tau$  tiene una dependencia exponencial con el mismo del tipo  $\tau = \tau_0 e^{W/KT}$  lo que provoca que disminuya ésta al aumentar la temperatura.



**Figura 10: Variación de la parte real e imaginaria de la permitividad (Modelo de Debye)**

De otra parte, es sabido que son muy pocos los materiales sólidos dieléctricos que siguen el modelo de Debye, es decir, no pueden ser simulados por combinación de condensadores y resistencias independientes de la frecuencia.

Las formas de comprobar que el sistema se aleja del comportamiento ideal según establece Jonscher<sup>8</sup>:

- Representar los diagramas Argand o Cole-Cole y comprobar si son semicírculos perfectos con el centro en el eje real o si está por debajo de éste.
- Comprobar si los diagramas de admitancia  $Y''$  vs  $Y'$  son líneas rectas perpendiculares al eje real o si son oblicuas.
- Verificar si los diagramas de impedancia  $Z''$  vs  $Z'$  son semicírculos achatados.

Una de las modificaciones al modelo de Debye fue propuesta por Cole y Cole<sup>13</sup> que establecen la respuesta dieléctrica con la expresión para la permitividad compleja en la forma:

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty \propto \frac{1}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (32)$$

donde  $\alpha$  denota la inclinación del semicírculo. Sin embargo no consigue dar una explicación física al fenómeno.

Otra modificación la establece el modelo de Davidson y Cole <sup>14</sup> para explicar en los sólidos la desviación al modelo de Debye,

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty \propto \frac{1}{[1 + (j\omega\tau)]^{1-\beta}} \quad (33)$$

en donde el ángulo de inclinación viene dado por  $(1-\beta)\pi/2$ , pero tampoco consigue dar una explicación física del problema.

Posteriormente, Havriliak y Negami <sup>15</sup> abordan de nuevo el problema obteniendo una expresión combinando las dos anteriores

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty \propto \frac{1}{[1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}]^{1-\beta}} \quad (34)$$

Finalmente, Jonscher <sup>8</sup> en 1975 observa que prácticamente todas las expresiones que describen la respuesta eléctrica de la mayoría de los sistemas dieléctricos predicen una variación similar de  $\epsilon'(\omega)$  y de  $\epsilon''(\omega)$ , postulando la ya citada Teoría Universal de la Polarización:  $\epsilon'(\omega) \propto \epsilon''(\omega) \propto \omega^{-(1-n)}$ ;  $\omega > \omega_p$  donde  $\omega_p$  es la velocidad de relajación y es identificada con la frecuencia correspondiente al máximo en el pico de absorción, y  $n$  varía entre cero y uno. Además a alta frecuencia se cumple que la relación  $\epsilon''(\omega)/\epsilon'(\omega)$  es independiente de la frecuencia e igual a :

$$\epsilon''(\omega)/[\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty] = \cot(n\pi/2) \quad (35)$$

Es de destacar que en esta ley se cumple el modelo de Debye cuando  $n = 0$ . La misma como ya se indicó anteriormente fue demostrada teóricamente por Hill<sup>10,11</sup> en 1981.

Por otro lado, al analizar la respuesta a baja frecuencia para cualquier sistema con cargas móviles, Jonscher ha identificado un segundo comportamiento en el que la dependencia con la frecuencia de  $\epsilon'$  distingue dos valores de  $n$  siendo el de baja frecuencia menor que el de alta [ *“Fuerte Dispersión Anómala a Bajas Frecuencias”* (ALFD) ]. Con lo que la expresión de la permitividad es:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + A(j\omega)^{p-1} + B(j\omega)^{n-1} \quad (36)$$

( $n$  y  $p$  toman valores entre cero y uno). El caso limite sería cuando  $p = 1$  y en consecuencia no habría dispersión a bajas frecuencias ya que en rigor,

$$\epsilon'(\omega) = \text{sen}[(1-p)\pi/2]\omega^{-(1-p)} \quad (37)$$

y

$$\epsilon''(\omega) = \text{cos}[(1-p)\pi/2]\omega^{-(1-p)} \quad (38)$$

Esta dependencia potencial de la permitividad con la frecuencia ha sido interpretada por Dissado y Hill<sup>16</sup> estableciendo el concepto de “cluster” de cargas cuasi-móviles dentro de los cuales la estructura de la red es distorsionada desde las fronteras -que son regiones de máxima distorsión- hacia el interior. Las dimensiones del “cluster” están definidas por el alcance de la interacción electrostática de un ion sobre sus vecinos.

El régimen que resulta del movimiento de los iones dentro del mismo “cluster” recibe el nombre de “intracluster” y aparece a altas frecuencias con pendiente  $(n-1)$ . A frecuencias menores, temperaturas más altas o ambas, un ion es capaz de abandonar un “cluster” y pasar al vecino, hablaremos entonces de correlación “intercluster” y aparecerá un término potencial a bajas frecuencias de pendiente  $p$ .

En consecuencia habrá dos tipos de movimientos para los iones: movimiento intercluster e intracluster. El primero de ellos -que se corresponde con el exponente  $p$  de las ecuaciones (36), (37) y (38)- domina a baja frecuencia y se hace más notorio a altas temperaturas, correspondiendo al movimiento de los iones a larga distancia y en consecuencia al movimiento de cargas cuasi libres. El movimiento intracluster (exponente  $n$ ) domina a altas frecuencias y deja de observarse a altas temperaturas, dando cuenta del movimiento de los iones en su reducido entorno, "cluster".

En el caso de una verdadera conducción en continua se cumple que :

$\epsilon'(\omega) \rightarrow$  constante

$\epsilon''(\omega) \rightarrow \sigma_{dc} / \omega$ , en donde  $\sigma_{dc}$  representa la conductividad *dc* independiente de la frecuencia.

La fuerte dispersión a bajas frecuencias (ALFD) ha sido observada en la muchos tipos de materiales distintos considerados como conductores rápidos<sup>17</sup>, tales como la holandita<sup>18</sup>, vidrios conductores iónicos<sup>19</sup> y sales con valencia mixta<sup>20</sup>.

Existe otro comportamiento en el que la parte imaginaria de la permitividad tiene una dependencia con la frecuencia de  $\epsilon''(\omega) \propto \omega^{-2}$  que es el efecto de polarización de Maxwell-Wagner<sup>21</sup>, llamado también de doble capa, debido a la acumulación de portadores de carga en el electrodo.

#### *1.4 Interpretación de los Diagramas de Conductividad Compleja.*

El siguiente paso sería extraer los valores de la conductividad y conocer las distintas contribuciones a la misma que se dan en el material.

De forma general la conductividad viene determinada por el valor de la resistencia de acuerdo con la ecuación:

$$\sigma = 1/\rho = \frac{l}{S} \frac{1}{R} \quad (39)$$

siendo  $\sigma$  la conductividad eléctrica,  $\rho$  la resistividad,  $R$  la resistencia ohmica del volumen,  $S$  el área del contacto hecho sobre la pastilla a medir y  $l$  el espesor de la misma.

Por otro lado la conductividad depende de otros factores como el número de portadores de carga, movilidad de los iones, etc... de acuerdo con la ecuación:

$$\sigma = \sum n_i e_i \mu_i \quad (40)$$

(en donde  $n_i$  es el número de portadores de la especie  $i$  por centímetro cúbico,  $e_i$  es su carga y  $\mu_i$  es su movilidad en un campo eléctrico -velocidad por unidad de campo-), y además la conductividad de cualquier material es función de la temperatura, y excepto en los materiales metálicos, aumenta siempre con ella; dicha dependencia puede deducirse a partir de la expresión del coeficiente de difusión de una especie iónica dada  $k$

$$(D_k) = K^* \exp(\Delta S/R) \exp(-E_a/RT) \quad (41)$$

(en donde  $K$  es una constante que a su vez es dependiente de otras que afectan a la geometría, al número de sitios posibles de salto, a la distancia de este salto y a su frecuencia,  $\Delta S$  es la entropía de salto,  $R$  la constante de los gases y  $E_a$  la energía de activación del proceso),

y de la relación de *Nernst-Einstein*<sup>22</sup>

$$\sigma_k = D_k z_k F^2 C_k / RT \quad (42)$$

(en la que  $z_k$  es la carga del portador,  $F$  es la constante de Faraday y  $C_k$  la concentración de la especie  $k$ ),

de modo que la conductividad vendrá dada por la ecuación de tipo Arrhenius:

$$\sigma_k = \sigma_0 \exp(-E_a/RT) \quad (43)$$

Su representación frente al inverso de la temperatura, permitirá conocer el valor de la energía de activación de los procesos de conducción a través del interior, del borde de grano y de las interfases electrodo- electrolito, y caracterizar el tipo de mecanismo que rige el transporte de carga y los procesos de relajación.

Al medir la conductividad en sólidos conductores iónicos en el dominio de frecuencias, se observa el régimen dispersivo del que se ha hablado al estudiar los diagramas de permitividad y que indicaban el alejamiento del comportamiento ideal del modelo de Debye (que sería conductividad independiente de la frecuencia); como la relación entre permitividad y conductividad es sencillamente:  $\epsilon^*(\omega) = \sigma^*/j\omega$ , se puede establecer la dependencia de la conductividad con la frecuencia fácilmente y se obtiene:

$$\sigma^*(\omega) = A (j\omega)^p + B(j\omega)^n + j\omega\epsilon_\infty \quad (44)$$

cuyas partes real e imaginaria son:

$$\sigma'(\omega) = A \cos(p\pi/2)\omega^p + B \cos(n\pi/2)\omega^n \quad (45)$$

y

$$\sigma''(\omega) = A \sin(p\pi/2)\omega^p + B \sin(n\pi/2)\omega^n + \omega\epsilon_\infty \quad (46)$$

Caracterizar la respuesta de un conductor iónico consiste en determinar los valores de los parámetros de la ecuaciones (44), (45) y (46), así como su dependencia con la temperatura.

---

*Bibliografía*

1. J.Ross MacDonald "*Impedance Spectroscopy*" John Wiley & Sons, New York, (1987).
2. M.González Viada, "*Tesis Doctoral*", Universidad Autónoma (Madrid), 1992.
3. E.P. Butler, R.K. Slotwinski, N. Bonanos J. Drennan y B.C.H. Steele. "Microstructural-electrical property relationships in high-conductivity zirconias", 572-584. en *Advances in Ceramics*, **12**: *Science and Technology of Zirconia II*. The American Ceramic Society. Ed.Clussen, Rühle y Heuer, (1984).
4. P.R. Sorensen and T. Jacobsen, *Electroch. Acta* **27**, (1982), 1671.
5. J.E. Weston and B.C.H. Steele, *Sol. St. Ionics* **7**, (1982), 81.
6. A. Várez Álvarez, "*Tesis Doctoral*", Universidad Complutense (Madrid), 1993.
7. J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, "Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy", *Adv. Mater.*, **2**, No 3, (1990), 132-138.
8. A.K. Jonscher, *Phys. St. Sol. (a)*, **32**, (1975), 665.
9. A.K. Jonscher, *Nature*, **267**, (1977), 673.
10. R.M. Hill, *J.Mater.Sci.*, **16**, (1981), 118.
11. R.M. Hill, *Phys. Status Solidi (b)*, **103**, (1981), 319.
12. P.Debye, *Physik. Z.*, **13**, (1912), 97.

13. K.S.Cole y R.H.Cole *J.Chem.Phys.* **9**, (1941),341.
14. D.W.Davidson y R.H.Cole, *J. Chem. Phys.* **18**, (1950), 1417.
15. S.Havriliak y S. Negami, *J. Polym. Sci.*, **14**, (1966), 99.
16. L.A.Dissado y R.M.Hill, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **80**, (1984), 291.
17. L.M. Navarro Oliva, "*Tesis Doctoral*", Universidad Autónoma (Madrid), 1994.
18. S.Yoshikato, T.Ohachi, Taniguchi, I.Onoda, M.Watanabe y Fujiki, *Sol. St. Ionics*, **7**, (1982), 335.
19. A.K. Jonscher y M.S. Frost, *Thin Solid Films*, **37**, (1976), 267.
20. D.R. Rosseinsky, J.A.Stephan y J.S.Tonge, *J.Chem Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, (1981), 1719.
21. J.C.Maxwell, "*A Treatise in Electricity and Magnetism*". **Vol 1**, (Dover Press, New York, (1954).
22. A. Hammou. "Introduction aux Propriétés Électriques des Céramiques", *Ingegneria Nucleare*, **4**, (1985) 3-26.

## II.-ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

### I.- Aspectos Teóricos

La espectroscopía Mössbauer (EM), está basada en el efecto del mismo nombre, que consiste en la emisión y absorción nuclear resonante de fotones  $\gamma$ , sin pérdida de energía en el sólido en el que está inmerso el núcleo implicado.

La emisión y es consecuencia de la transición entre un nivel excitado y el nivel fundamental de un núcleo fuente; si esta radiación incide sobre un núcleo del mismo isótopo en estado fundamental, el fotón es susceptible de ser absorbido pasando así el núcleo de ese nivel fundamental al nivel excitado correspondiente (fig. 1).

En un núcleo libre y en reposo que emite (o absorbe) un fotón de energía  $E_\gamma$ , puede deducirse que la absorción (o emisión) resonante no tiene lugar debido a que la energía de retroceso ( $E_R$ ) es muy grande, mucho mayor que la *anchura de línea*  $\Gamma$ , del rayo  $\gamma$  emitido.

De acuerdo con los Principios de Conservación de la Cantidad de Movimiento o Momento Lineal ( $p$ ) y de la Energía ( $E$ ), puede establecerse que:

a) Según el primero de estos principios: La cantidad de Movimiento ( $p_n$ ) antes de la emisión, si el núcleo estaba en reposo, es nula; después de ella se cumplirá:

$$p_n + p_\gamma = 0, \text{ o bien } |p_n| = |p_\gamma| \quad (1)$$

siendo  $p_\gamma$  la cantidad de movimiento del fotón y por tanto su valor estaría dado por la ecuación:

$$p_\gamma = E_\gamma / c \quad (2)$$

en la que  $E_\gamma$  es la energía del fotón emitido y  $c$  la velocidad de la luz.

b) Según el principio de Conservación de la Energía, en un proceso de emisión de fotones  $\gamma$ , se habrá de cumplir que:

$$E_\theta = E_\gamma + E_R \Rightarrow E_\gamma = E_\theta - E_R \quad (3)$$

en donde  $E_\theta$  es la energía de la transición y  $E_R$  la del retroceso del núcleo.

Si el núcleo posee una masa  $M$ , y la velocidad que gana es  $v_R$ , la energía del retroceso vendrá dada por:

$$E_R = 1/2 M \cdot v_R^2 = \frac{(M \cdot v_R)^2}{2M} = \frac{p_n^2}{2M} \quad (4)$$

que de acuerdo con (1) y con (2), daría :

$$E_R = \frac{p_\gamma^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2M \cdot c^2} \quad (5)$$

En transiciones nucleares <sup>1</sup>, la energía de retroceso es del orden de  $10^{-4}$  a  $10^{-1}$  eV.

Al igual que se ha considerado la emisión, en el caso de una absorción, la energía que debería tener un fotón para que pudiese ser absorbido por un núcleo idéntico al emisor sería:

$$E_\gamma = E_\theta + E_R \quad (6)$$

de modo que las distribuciones energéticas de fuente y absorbente se decalarán, para átomos libres, en una cantidad  $2E_R$  y dada la diferencia entre dicha cantidad y la anchura a media altura  $-\Gamma_{\text{Nat}}$  de la distribución de energía que se emite/absorbe, no se llega nunca a dar la resonancia nuclear en el caso de átomos libres (fig. 2, curvas de línea de puntos).

Para que sea posible la resonancia es necesario que la línea de emisión del fotón se solape con la de absorción y esto puede ocurrir, bien cuando la  $E_R$  del núcleo es despreciable -por ejemplo en las transiciones electrónicas- o bien cuando la  $\Gamma_\gamma$  es mayor que la  $E_R$ .

La  $\Gamma_\gamma$ , es decir la precisión con la que su energía está definida por las propiedades del núcleo, proviene del tiempo finito en el que el núcleo se encuentra en el estado excitado. La incertidumbre en la energía viene dada por la anchura  $\Gamma$  del estado nuclear y se corresponde con la anchura del rayo  $\gamma$ ,  $\Gamma_\gamma$ ; mientras que la incertidumbre en el tiempo se corresponde con la vida media  $\tau$  del estado nuclear o lo que es mismo con su periodo de semidesintegración  $t_{1/2}$ . De acuerdo con el principio de Heisenberg, se puede establecer:

$$\Gamma \cdot \tau = \hbar \Rightarrow \Gamma = \hbar / \tau = \hbar \cdot \ln 2 / t_{1/2} \quad (7)$$

Según esto, una vida media de  $10^{-7}$  s -valor típico-, implica una  $\Gamma$  para el rayo  $\gamma$  del orden de  $5 \times 10^{-9}$  eV. Vemos pues, que  $\Gamma_\gamma$  es mucho más pequeña que la energía que se pierde en el retroceso. Como resultado no se solapan la línea de emisión del rayo  $\gamma$  con la de absorción y en consecuencia no hay resonancia nuclear según ya se había previsto (fig. 2).

Además de las consideraciones realizadas sobre la anchura a media altura  $-\Gamma_{\text{Nat}}$  de la línea Mössbauer que es del orden de  $10^{-9}$  eV, la conservación del Momento y de la Energía, se debe tener en cuenta la agitación térmica de los átomos en el momento en el que se produce la emisión/absorción, al verse la energía del fotón incrementada o

disminuida por efecto Doppler, es decir:

$$E_A \sim 2 (E_K \cdot E_R)^{1/2} \quad (8)$$

en donde  $E_K$  es la energía cinética promedio debida a la agitación térmica. Los valores de  $E_A$  se determinan a partir de la teoría cinética de los gases ideales y están comprendidos entre  $10^{-3}$  eV para transiciones de 1 keV y 1 eV para transiciones de 100 MeV. Este efecto contribuye a ensanchar las distribuciones energéticas del emisor y del absorbente, pero no lo suficiente como para producir un solapamiento significativo entre ambas (fig. 2, curvas de línea continua).

Este fue el punto de partida del trabajo de Mössbauer. Sorprendentemente encontró que los procesos de resonancia eran más importantes a bajas temperaturas que a altas, lo que asoció a la existencia de procesos de emisión y absorción en los que no había retroceso nuclear, debido a que los átomos están firmemente ligados a la red cristalina y que ésta es un sistema cuantizado.

Las propiedades térmicas de la red se pueden describir, a partir de las vibraciones de los átomos en torno a sus posiciones de equilibrio. En general, a aquéllos se les puede considerar como osciladores armónicos, cuya energía está cuantizada y vendría dada por la expresión:

$$E = (n + 1/2) \hbar \omega \quad (9)$$

en la que  $\omega$  es la frecuencia angular de vibración.

En el sólido la energía de enlace de un átomo es del orden de 10 eV, si  $E_R$  fuese del mismo orden de magnitud, el átomo abandonaría la red en el momento de la emisión; si por el contrario  $E_R$  es menor que la energía de enlace, pero del mismo orden que las energías vibracionales características del sólido, el núcleo permanecerá en la red pero

disipará la energía de retroceso creando o aniquilando fonones de red, según valores discretos de energía. Si la  $E_R$  es menor que la energía del fonón, lo que ocurre cuando el rayo  $\gamma$  tiene una energía entre 5 y 150 keV, existe la posibilidad de emisión/absorción en la que no hay excitación fonónica originando procesos resonantes sin que exista cesión de energía a la red, por lo tanto sin retroceso del núcleo.

Este es el hecho que permite la observación del efecto Mössbauer. El mismo puede entenderse si se tiene en cuenta que en la ecuación (5),  $M$  representa la masa del sólido, y para una partícula de tamaño en torno a 100 Å, esta masa es del orden de  $10^{23}$  veces la masa de un átomo.

La probabilidad de que existan procesos sin retroceso del núcleo, se representa por  $f$ , llamado *factor de Lamb-Mössbauer*, y que representa la probabilidad del efecto Mössbauer; su expresión es la siguiente:

$$f = \exp(-k_0^2 \langle x^2 \rangle) \quad (10)$$

donde  $k_0 = E_0 / \hbar c$ , es la magnitud del vector de onda del fotón y  $\langle x^2 \rangle$  es el desplazamiento cuadrático medio de la amplitud del movimiento térmico del átomo Mössbauer en la dirección de la emisión.

Existen modelos sencillos de sólidos, como el de Debye caracterizado por la temperatura  $\theta_D$ , que permiten obtener expresiones analíticas para  $f$  como:

$$f_D = \exp\left(-\frac{3E_R}{2K_B \cdot \theta_D}\right) \quad (11)$$

( para  $T \ll \theta_D$  )

o bien,

$$f_D = \exp\left(-\frac{6E_R T}{K_B \cdot \theta_D^2}\right) \quad (12)$$

( para  $T \gg \theta_D$  )

expresiones en las que  $K_B$  representa la constante de Boltzmann y  $\theta_D$  la ya mencionada temperatura característica de Debye.

Por otro lado, de las expresiones (11) y (12), puede deducirse que:

-  $f$  aumenta si la temperatura disminuye (si disminuye  $\langle x^2 \rangle$ ),

-  $f$  es significativo si lo es  $\theta_D$ ,

-  $f$  disminuye rápidamente con el aumento de  $E_0$ . Las transiciones  $\gamma$  aptas para el efecto Mössbauer no deben superar una  $E_0 = 130$  keV, aún trabajando a temperaturas cercanas al cero absoluto.

El factor de *Lamb-Mössbauer* es análogo al factor de *Debye-Waller* usado en difracción de rayos X, en donde la intensidad de los picos de difracción también disminuye al aumentar la temperatura; de hecho los fotones  $\gamma$  de baja energía y los rayos X sólo son distinguibles en cuanto a la procedencia de la radiación, nuclear o electrónica, pero son del mismo orden de energía.

El efecto Mössbauer se ha podido observar con varios isótopos <sup>2</sup>, en la mayoría de los casos bajo condiciones especiales. Un caso muy favorable es el del isótopo <sup>57</sup>Fe con una  $E_0 = 14.4$  keV, que permite su observación a temperatura ambiente.

Sin embargo, para una buena observación de este efecto, no es suficiente que  $f$ , sea significativo, sino que es también preciso que la diferencia entre las energías de los estados excitado y fundamental en el núcleo del emisor, sea igual a la diferencia en el núcleo del absorbente. La resonancia puede quedar destruida, si los entornos del emisor y absorbente son distintos, ya que los niveles nucleares se ven perturbados por las interacciones eléctricas y/o magnéticas : *Interacciones Hiperfinas*.

Para compensar las perturbaciones de los niveles nucleares, en EM, se suele aplicar a la fuente o al absorbente una velocidad adecuada, que por efecto Doppler incrementa o decrementa la energía del fotón, de modo que se pueda establecer la condición de resonancia. En el caso del <sup>57</sup>Fe la velocidad Doppler  $v$ , ( $\Delta E = v E_0/c$ ), es de unos pocos mm/s; 1mm/s equivale a  $4.8 \times 10^{-8}$  eV.

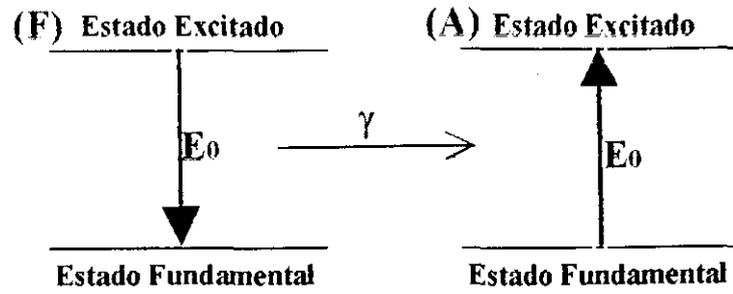


Figura 1: Esquema de las transiciones nucleares resonantes entre estados, excitado y fundamental, en dos núcleos. (F): Fuente; (A): Absorbente.

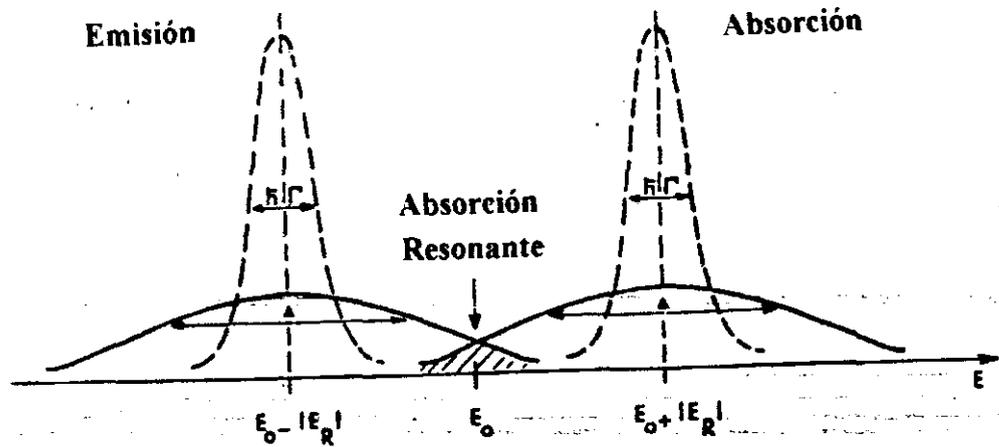


Figura 2: Recubrimiento de los espectros de emisión y absorción por efecto de la agitación térmica.

## II.-Interacciones Hiperfinas: Parámetros Hiperfinos

Las interacciones de tipo eléctrico y/o magnético entre el núcleo y su entorno químico, se conocen como *interacciones hiperfinas*. Los parámetros que las caracterizan -*parámetros hiperfinos*- son: **Desplazamiento Isomérico** ( $IS$  o  $\delta$ ), **Desdoblamiento Cuadrupolar** ( $\Delta Q$ ,  $\Delta E_Q$  o  $QS$ ) y el **Campo Magnético Hiperfino** ( $H$ ).

### II.1.- Interacciones Electrostáticas

La interacción entre la carga nuclear y las cargas que rodean al núcleo viene descrita por el hamiltoniano  $H_E$ :

$$H_E = e \int \rho_n(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\tau \quad (13)$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $\rho_n(\mathbf{r})$  la densidad de carga nuclear,  $V(\mathbf{r})$  el potencial eléctrico producido por las cargas externas al núcleo y  $d\tau$  el diferencial del volumen nuclear. Las cargas externas son debidas a los electrones de la corteza principalmente, y a las cargas de los átomos vecinos en menor medida.

La expansión de Taylor de  $V(\mathbf{r})$  permite obtener un desarrollo multipolar (monopolar, dipolar, cuadrupolar, ... etc.) de  $H_E$ . Las interacciones significativas son las de tipo monopolar ( $H_{IS}$ ) y la cuadrupolar ( $H_Q$ ) -los núcleos no poseen momento dipolar por lo que la interacción dipolar es nula-, de modo que el hamiltoniano vendrá dado por:

$$H_E = H_{IS} + H_Q \quad (14)$$

a)  $H_{IS}$ : Es la interacción -monopolar- de Coulomb entre la carga nuclear, considerada no como puntual sino distribuida sobre un volumen finito, y la distribución de cargas electrónicas (principalmente electrones "s") que penetran en el núcleo; su expresión es:

$$H_{IS} = 2\pi/3 Ze^2 \langle R^2 \rangle / \Phi(0) /^2 \quad (15)$$

donde  $Ze$  es la carga nuclear,  $\langle R^2 \rangle$  es el radio cuadrático medio del núcleo y  $|\Phi(0)|^2$  representa la densidad electrónica en el núcleo.

$H_{IS}$  al no depender del momento angular del núcleo, no produce desdoblamiento alguno en los niveles nucleares, sino sólo un desplazamiento de los mismos (figura 3).

La diferencia entre la energía de los fotones emitidos y la de los absorbidos se denomina *desplazamiento isomérico* (IS o  $\delta$ ) y su expresión es :

$$IS = 2\pi/3 Ze^2 \{ |\Phi(0)|_a^2 - |\Phi(0)|_e^2 \} (\langle R_e^2 \rangle - \langle R_g^2 \rangle) \quad (16)$$

donde  $|\Phi(0)|_a^2$  y  $|\Phi(0)|_e^2$  son las densidades electrónicas en el núcleo absorbente y emisor respectivamente, y  $\langle R_e^2 \rangle$  y  $\langle R_g^2 \rangle$  representan el radio cuadrático medio del núcleo excitado y fundamental respectivamente.

Los valores de  $|\Phi(0)|^2$ , que están determinados principalmente por la densidad de los electrones "s" en el núcleo, pueden verse afectados también por las densidades de los electrones "p", "d" y "f" (efecto apantallamiento).

De las consideraciones anteriores se deduce que el IS origina el desplazamiento del espectro Mössbauer como un todo, proporcionando así información acerca del estado de oxidación y del número de coordinación.

**b)  $H_Q$ :** La interacción cuadrupolar es la interacción del momento cuadrupolar eléctrico del núcleo,  $eq$ , con el gradiente de campo eléctrico (EFG) producido por una distribución asimétrica de cargas alrededor del núcleo (electrones, iones, dipolos, ... etc.). Los núcleos con espín  $I = 0$  ó  $1/2$ , tienen un momento cuadrupolar cero ya que presentan simetría esférica.

El hamiltoniano que expresa esta interacción estaría representado por la ecuación:

$$H_Q = \{e^2 q Q / 4\pi(2I-1)\} [3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 + I_y^2)] \quad (17)$$

en la que  $eq = |V_{zz}|$  es el EFG en la dirección  $z$ ,  $Q$  es el momento cuadrupolar del núcleo,  $I$  el espín nuclear,  $I_x$ ,  $I_y$  e  $I_z$  son los operadores del espín nuclear y  $\eta$  es el llamado parámetro de asimetría que viene dado por:

$$\eta = (V_{yy} - V_{xx}) / V_{zz} \quad (18)$$

En el caso de distribución de carga simétrica alrededor del eje  $z$ ,  $V_{xx} = V_{yy}$  con lo que  $\eta = 0$ . En el caso de simetría cúbica  $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$  y como  $\Sigma_i = V_{ii} = 0$ , cada componente es igual a cero ( $V_{ii} = 0$ ).

En general, hay dos causas que pueden contribuir al gradiente de campo eléctrico: i) la contribución ligando/red, originada por los átomos o iones que rodean al átomo Mössbauer en un entorno con simetría no-cúbica; ii) la contribución de los electrones de valencia del propio átomo Mössbauer, cuando éste presenta una distribución de carga de simetría no-cúbica en los orbitales.

Por otro lado, hay que considerar que los electrones "s" no contribuyen al EFG puesto que sus orbitales poseen simetría esférica. En cuanto a los electrones "f" su contribución es mínima por estar muy apantallados, por tanto, se suelen considerar sólo los electrones "p" y "d" como contribuyentes al EFG.

El EFG es un tensor  $\vec{E} = \nabla \vec{V}$ , que puede ser diagonalizado tomando un sistema de coordenadas adecuado, siendo sus componentes :

$V_{xx} = \partial^2 V / \partial x^2$ ,  $V_{yy} = \partial^2 V / \partial y^2$  y  $V_{zz} = \partial^2 V / \partial z^2$ . Los ejes  $x$  y  $z$  se eligen de modo que:  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$  y  $0 \geq \eta \geq 1$ .

La interacción cuadrupolar rompe parcialmente la degeneración  $2I+1$  de los niveles nucleares. Para  $I \leq 3/2$  los autovalores de  $H_Q$  se describen por la siguiente ecuación:

$$E_Q(m_I) = \{e^2 q Q / 4I(2I-1)\} [3m_I^2 - I(I+1)] (1+\eta^2/3)^{1/2} \quad (19)$$

en la que  $m_I = I, I-1, \dots, -I$ .

En el  $^{57}\text{Fe}$  el nivel fundamental con  $I_g = 1/2$  no se desdobla y el nivel excitado con  $I_e = 3/2$ , lo hace en dos subniveles con  $m_{3/2} = \pm 3/2$  y  $\pm 1/2$ ; las energías de perturbación serán:

$$E_Q (\pm 3/2) = (e^2 q Q / 4) (1 + \eta^2 / 3)^{1/2} \quad (20)$$

$$E_Q (\pm 1/2) = -(e^2 q Q / 4) (1 + \eta^2 / 3)^{1/2} \quad (21)$$

Por ello, el espectro Mössbauer de un absorbente policristalino con orientación aleatoria, consta de dos líneas denominadas *doblete cuadrupolar* (figura 4), ambas por lo general de igual intensidad, si bien cuando el factor  $f$  es anisotrópico la intensidad relativa de estas líneas puede ser distinta (Efecto "Goldanskii-Karyagin").

La separación entre estas dos líneas recibe el nombre de *desdoblamiento cuadrupolar* ( $\Delta Q$ ,  $QS$  o  $\Delta E_Q$ ) y su expresión es:

$$QS = E_Q (\pm 3/2) - E_Q (\pm 1/2) = e^2 q Q / 2 (1 + \eta^2 / 3)^{1/2} \quad (22)$$

El valor de  $QS$  proporciona información sobre el estado de oxidación, número de coordinación y la distorsión de la red cristalina.

### II.2.- Interacciones Magnéticas ( $H_m$ ): Efecto Zeeman Nuclear

Los núcleos con momento magnético nuclear  $\mu$ , es decir todos los que posean un espín nuclear  $I > 0$ , pueden interactuar con un campo magnético  $H$ , el hamiltoniano que describe esta interacción es :

$$H_m = - \mu H \quad (23)$$

$H$  puede ser un campo externo o el propio campo del sólido (campo interno). Los campos internos o *campos hiperfinos*, sobre el núcleo (campo dipolar, orbital, de contacto de Fermi), son producidos por los electrones de corteza.

Eligiendo como eje  $z$  la dirección del campo magnético ( $H = H_0 \cdot e_z$ ), la expresión (23) resulta:

$$H_m = -g_N \beta_N H_0 I_z \quad (24)$$

en donde  $g_N$  es el factor de Landé nuclear, y  $\beta_N$  es el magnetón nuclear,  $\beta_N = e\hbar/2Mc$  ( $M$  es la masa del núcleo). Los valores propios de esta interacción vienen descritos por:

$$E_m(m_I) = g_N \beta_N H_0 m_I \quad (25)$$

ecuación en la que  $m_I = I, I-1, \dots, -I$ .

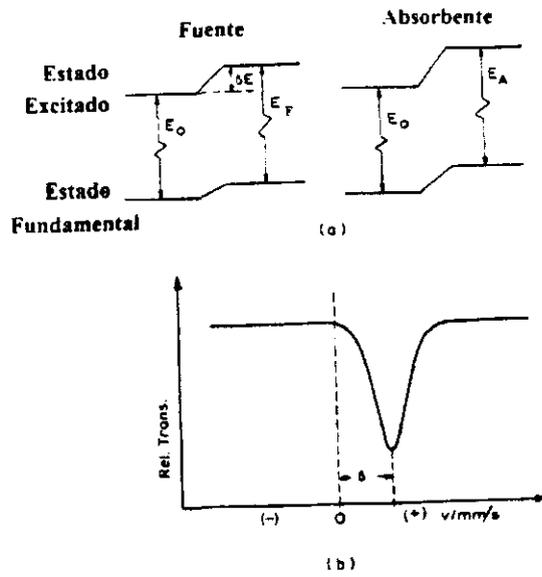
Como puede observarse, la interacción magnética rompe completamente la degeneración de los niveles nucleares de espín  $I \neq 0$ , y desdobra cada nivel en  $2I+1$  en subniveles igualmente espaciados, siendo la separación:  $\Delta E_M(m_I) = g_N \beta_N H_0$ .

Las transiciones permitidas entre estos subniveles están gobernadas por las reglas de selección,  $\Delta m_I = 0, \pm 1$  y  $\Delta I = 1$ .

A partir de la distancia entre las líneas del espectro puede determinarse el campo magnético que actúa sobre el núcleo.

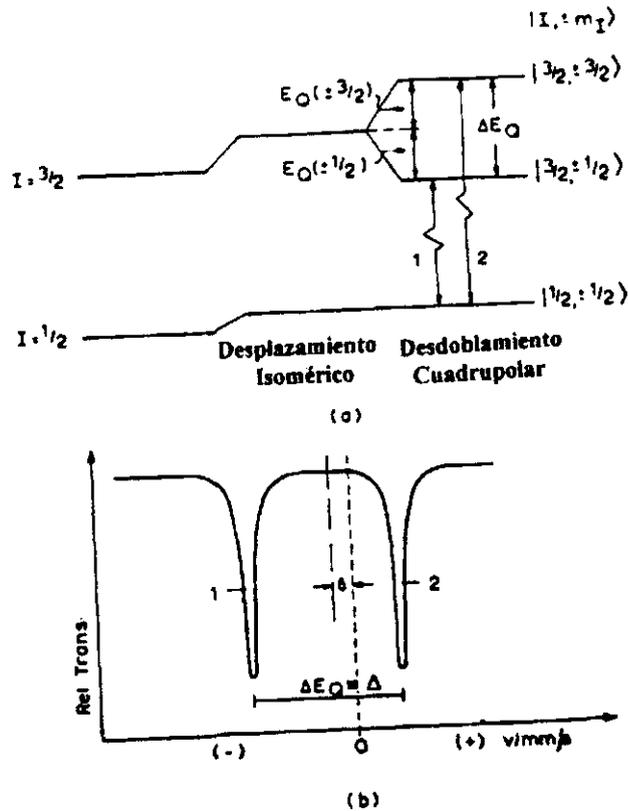
En el  $^{57}\text{Fe}$ , el nivel fundamental con  $I_g = 1/2$  se desdobra en dos subniveles, y el nivel excitado  $I_e = 3/2$  en cuatro subniveles, de modo que existen seis transiciones permitidas que aparecen como seis líneas en el espectro Mössbauer correspondiente (*sextete*) (figura 5, zona central). Para espectros sencillos, la intensidad de las líneas del sextete guarda la relación:  $3: x: 1: 1: x: 3$ , con  $x = 4 \sin^2 \theta / (1 + \cos^2 \theta)$  y en donde  $\theta$  es el ángulo entre la dirección de los fotones  $\gamma$  y el eje  $z$  de cuantización. En una muestra policristalina orientada aleatoriamente esta relación es:  $3: 2: 1: 1: 2: 3$ .

Cuando la interacción cuadrupolar eléctrica y la dipolar magnética actúan simultáneamente, el análisis del espectro puede ser mucho más complicado (figura 5, zona derecha).



**Figura 3: Origen del Desplazamiento Isomérico (IS)**

(a): desplazamiento de los niveles nucleares sin desdoblamiento; (b): Espectro Mössbauer resultante



**Figura 4: Origen del Desdoblamiento Cuadrupolar (ΔQ)**

(a): Desdoblamiento de niveles para un núcleo de espín  $I = 3/2$ ; (b): Espectro Mössbauer resultante

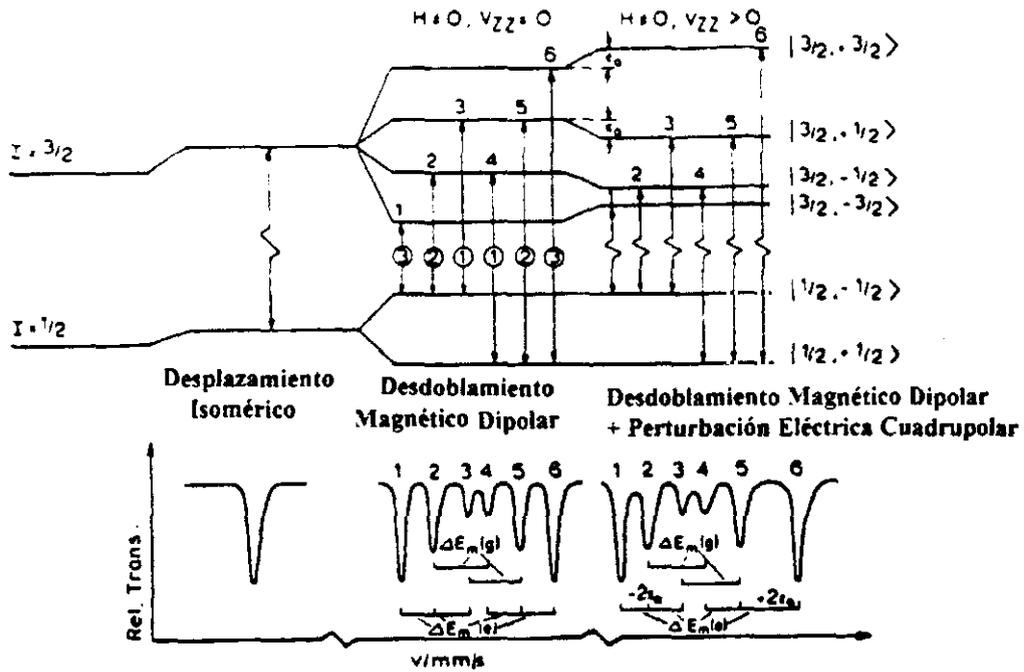


Figura 5: Desdoblamiento Magnético Dipolar: Campo Magnético Hiperfino (H) zona central, sin perturbación eléctrica; zona derecha, con perturbación eléctrica cuadrupolar. Parte inferior: Espectros Mössbauer resultantes

### III.- Otros Parámetros Mössbauer

La forma y anchura de la línea suministran también información adicional sobre el entorno nuclear estudiado. En el  $^{57}\text{Fe}$ , la anchura natural es  $\Gamma_0 = 0.19 \text{ mm/s}$  y la función que describe la forma es una Lorentziana. Bajo condiciones experimentales óptimas, anchuras de línea mayores de  $0.35 \text{ mm/s}$  y/o desviaciones importantes de la forma de Lorentziana, estarían indicando especies mal cristalizadas, productos microcristalinos, amorfos, estados superparamagnéticos, etc.

Finalmente, y a modo de resumen, en la tabla I se recogen las *interacciones hiperfinas* y los efectos a que dan lugar.

<i>Interacción</i>	<i>Nuclear</i>	<i>Atómico</i>	<i>Efecto</i>	<i>Información</i>
$E_0$ (Monopolar Eléctrica)	Radio de la distribución de la carga nuclear	Densidad de electrones en el núcleo	Desplazamiento Isomérico $IS$	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Estados de oxidación</li> <li>* Número de coordinación</li> <li>* Deslocalización de electrones “<math>d</math>”</li> <li>* Efectos de apantallamiento</li> </ul>
$E_2$ (Cuadrupolar Eléctrica)	Momento Eléctrico Cuadrupolar	Gradiente del campo Eléctrico	Desdoblamiento Cuadrupolar $\Delta Q$	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Simetría Molecular (Distorsión de la red cristalina)</li> <li>* Estados de oxidación</li> <li>* Número de coordinación</li> </ul>
$M_1$ (Dipolar Magnética)	Momento Magnético Dipolar	Campo Magnético de electrones	Campo Magnético Hiperfino $H$ (Efecto Zeeman Nuclear)	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Estructura Electrónica</li> <li>* Comportamiento Magnético</li> </ul>

*Tabla 1: Interacciones Hiperfinas, Efectos e Información que suministran*

---

*Bibliografia*

1. U. Gonser, "Mössbauer Spectroscopy", *Topics in Applied Physics*, **5**, Springer-Verlag, (1975).
2. R. L. Cohen, "Elements of Mössbauer Spectroscopy" en *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, **1**, 32, R. L. Cohen (editor), Academic Press, N.York, (1976).