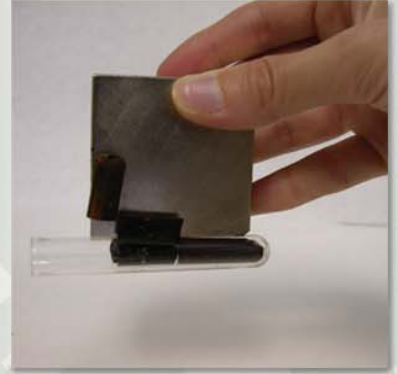
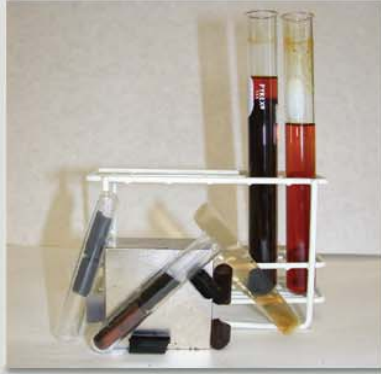


aerogels nanocomposats un nou material



m micromössbauer, una nova eina de caracterització



Autor:
Lluís Casas Duocastella



Universitat
Autònoma
de Barcelona



Resum

En el marc de la investigació en ciència de materials s'ha dut a terme un doble estudi. Per una banda, s'han explorat diverses vies de síntesi d'aerogels de sílice nanocomposats amb partícules d'òxids de ferro, emprant per llur caracterització tècniques diverses. Per altra banda s'ha desenvolupat un espectròmetre Mössbauer utilitzant un transductor piezoelèctric i un detector d'estat sòlid en comptes dels components habituals (transductor electromagnètic i detector proporcional de gas).

Els aerogels nanocomposats s'han sintetitzat principalment a través de reaccions de formació d'òxids de ferro paral·leles a reaccions de gelificació a partir d'alcòxids de silici en un medi alcohòlic. Les tècniques de caracterització més útils han demostrat ésser la porosimetria BET i la difracció de raigs X a angles petits (SAXS) per a la matriu d'aerogel i la microscòpia electrònica de transmissió (TEM), les magnetometries SQUID i VSM i l'espectroscòpia Mössbauer per a la caracterització de les nanopartícules.

S'han establert vies de síntesi d'aerogels de sílice amb nanopartícules de ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) amb interessants propietats de catàlisi i amb nanopartícules de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) amb propietats ferromagnètiques.

El nou espectròmetre desenvolupat és de dimensions decimètriques, l'anomenem MicroMössbauer i s'ha integrat en un criostat de flux. Idealment, el nou disseny hauria de permetre realitzar mesures Mössbauer a ultrabaixa temperatura. Això no obstant, en aquesta tesi s'ha simplement iniciat el camí cap a la fita ideal. S'ha assolit la realització d'espectres fins a 130K i amb dos importants aspectes a millorar: l'augment de l'estabilitat del detector estenent-ne la operabilitat a temperatures més baixes i l'augment del control de la temperatura amb el criostat de flux.

En el desenvolupament del nou prototip, s'ha caracteritzat el comportament del transductor piezoelèctric utilitzant el propi efecte Mössbauer. El transductor piezoelèctric presenta histèresi en el seu moviment. Aquesta histèresi és mesurable i s'ha analitzat en funció de la freqüència de treball i el voltatge aplicat. Això a banda, un simple model d'oscil·lador forçat és capaç de descriure'n el comportament.

S'ha realitzat un programa de gestió de les dades experimentals obtingudes amb el nou prototip que en permet el posterior tractament amb el programari habitual d'anàlisi i ajust d'espectres Mössbauer.

Resumen

En el marco de la investigación en ciencia de materiales se ha llevado a cabo un doble estudio. Por un lado, se han explorado diversas vías de síntesis de aerogeles de sílice nanocompuestos con partículas de óxidos de hierro, empleando para su caracterización técnicas diversas. Por otro lado se ha desarrollado un espectrómetro Mössbauer utilizando un transductor piezoeléctrico y un detector de estado sólido en vez de los componentes habituales (transductor electromagnético y detector proporcional de gas).

Los aerogeles nanocompuestos se han sintetizado principalmente a través de reacciones de formación de óxidos de hierro paralelas a reacciones de gelificación a partir de alcóxidos de silicio en un medio alcohólico. Las técnicas de caracterización más útiles han demostrado ser la porosimetría BET y la difracción de rayos X a ángulos pequeños (SAXS) por lo que respecta a la matriz de aerogel y la microscopía electrónica de transmisión (TEM), las magnetometrías SQUID y VSM y la espectroscopía Mössbauer en lo concerniente a la caracterización de las nanopartículas.

Se han establecido vías de síntesis de aerogeles de sílice con nanopartículas de ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) con interesantes propiedades de catálisis y con nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) con propiedades ferromagnéticas.

El nuevo espectrómetro desarrollado es de dimensiones decimétricas, lo denominamos MicroMössbauer y se ha implementado en un criostato de flujo. Idealmente, el nuevo diseño debería permitir realizar medidas Mössbauer a ultrabaja temperatura. En esta tesis sin embargo, se ha simplemente iniciado el camino hacia la meta ideal. Se ha conseguido la realización de espectros hasta 130K y con dos importantes aspectos a mejorar: el aumento de la estabilidad del detector extendiendo su operabilidad a temperaturas más bajas y el aumento del control de la temperatura con el criostato de flujo.

En el desarrollo del nuevo prototipo, se ha caracterizado el comportamiento del transductor piezoeléctrico utilizando el propio efecto Mössbauer. El transductor piezoeléctrico presenta histéresis en su movimiento. Esta histéresis es medible y se ha analizado en función de la frecuencia de trabajo y el voltaje aplicado. Aparte de esto, un simple modelo de oscilador forzado es capaz de describir su comportamiento.

Se ha realizado un programa de gestión de los datos experimentales obtenidos con el nuevo prototipo que permite su tratamiento posterior con el equipo lógico habitual de análisis y ajuste de espectros Mössbauer.

Resumit

Dins l'encastre de la recèrca en sciéncia dels materials s'es portat a tèrme un doble estudi. D'un costat, se son explorat diversas vias de sintèsi d'aerogèls de silici nanocompausats amb de particulas d'òxids de fèrre, en emplegant per lor caracterizacion diferentas tecnicas. D'un autre costat s'es desenvolopat un espectrometre Mössbauer en utilizant un transductor piezoelectric e un detector d'estat solide al lòc dels compausants abituals (transductor electromagnetic e detector proporcional de gas).

Los aerogèls nanocompausats se son sintetizat principalament a través de reaccions de formacion d'òxids de fèrre parallèlas a de reaccions de gelificacion a partir d'alcoxids de silici dins un mitan alcolic. Las tecnicas de caracterizacion mai utilas se son averat estre la porosimetria BET e la difraccion de rais X a angles pichons (SAXS) per la matritz d'aerogèl e la microscopia electronica de transmission (TEM), las magnetometrias SQUID e VSM e l'espectroscopia Mössbauer per la caracterizacion de las nanoparticulas.

Se son establitz de vias de sintèsi d'aerogèls de silice amb de nanoparticulas de ferriidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) amb d'interessantas propietats de catalisi e amb de nanoparticulas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) amb de propietats ferromagneticas.

Lo nòu espectrometre desenvolopat a de dimensions decimetricas, l'apelam MicroMössbauer e s'es mes en òbra dins un criostat de flus. D'un biais ideal, lo nòu dessenh deuriá permetre de realizar de mesuras Mössbauer a ultrabaissa temperatura. Ça que là, dins aquesta tèsi, lo camin cap a la tòca ideala s'es simplament començat. S'es arribat a la realizacion d'espèctres ducas a 130K mas amb dos importants aspèctes de melhorar: l'augmentacion de l'estabilitat del detector en estendent l'operabilitat a de temperatures mai bassas e l'augmentacion del contraròtle de la temperatura amb lo criostat de flus.

Dins lo desenvolopament del nòu prototipe, s'es caracterizat lo comportament del transductor piezoelectric en utilizant lo pròpi efècte Mössbauer. Lo transductor piezoelectric presenta una isterèsi dins son moviment. Aquesta isterèsi es mesurable e s'es analizat en foncion de la frequéncia de trabalh e del voltage aplicat. A part d'aquò, un simple modèl d'oscillador forçat es capable de ne descriure lo comportament.

S'es fait un programa de gestion de las donadas experimentalas obtengudas amb lo nòu prototipe que ne permet lo tractament posterior amb lo logicial abitual d'analisi e ajust d'espèctres Mössbauer.

Resumé

Dans le cadre de la recherche dans le domaine de la science des matériaux on a mené une double étude. D'un coté, on a exploré divers chemins de synthèse d'aérogels de silice nanocomposés avec des particules d'oxydes de fer, en employant pour leurs caractérisations des techniques diverses. D'un autre coté, on a développé un spectromètre Mössbauer en remplaçant les éléments habituels (transducteur électromagnétique et détecteur proportionnel de gaz) pour un transducteur piézoélectrique et un détecteur d'état solide.

Les aérogels nanocomposés ont été synthétisés principalement à travers des réactions de formation d'oxydes de fer qui se passent simultanément à des réactions de gélification à partir d'alcoxydes de silicium dans un milieu d'alcool. Les techniques de caractérisation les plus utiles sont, en ce qui concerne la matrice d'aérogels, la porosimétrie BET et la diffraction des rayons X à petits angles (SAXS); tandis que pour la caractérisation des nanoparticules les meilleures techniques sont la microscopie électronique à transmission (TEM), les magnétométries SQUID et VSM et la spectroscopie Mössbauer.

On a établi des chemins de synthèse d'aérogels de silice avec nanoparticules de ferrihydrite ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) qui ont d'intéressantes propriétés de catalyse, et avec des nanoparticules de maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) possédant des propriétés ferromagnétiques.

Le nouveau spectromètre développé à des dimensions décimétriques, nous l'appelons MicroMössbauer et il a été intégré dans un cryostat de flux. Dans le cas idéal, la nouvelle configuration devrait permettre de faire des mesures Mössbauer à ultra basse température. Cependant, dans cette thèse, on a simplement commencé le travail que d'autres personnes pourront éventuellement achever. On a réussi à réaliser des spectres jusqu'à 130K et avec deux aspects importants à améliorer: l'augmentation de la stabilité du détecteur en étendant la fonctionnalité à des températures plus froides et l'augmentation du contrôle de la température avec le cryostat de flux.

Dans le développement du nouveau prototype, on a caractérisé le comportement du transducteur piézoélectrique en utilisant l'effet Mössbauer. Le transducteur piézoélectrique présente de l'hystérésis dans son mouvement. Cette hystérésis peut être mesurée : on l'a analysée en fonction de la fréquence de travail et du voltage appliqué. En mettant de côté l'hystérésis, un simple modèle d'oscillateur forcé est capable de décrire son comportement.

On a fait un programme de gestion des données expérimentales obtenues avec le nouveau prototype. Après son exécution, on peut travailler avec le logiciel habituel d'analyse et d'ajustement de spectres Mössbauer.

Abstract

In the frame of material science research, a dual study has been done. On the one hand, several synthetic paths have been explored to prepare silica aerogels nanocomposed with iron oxide particles, using different techniques to carry out their characterization. On the other hand, a new Mössbauer spectrometer has been developed using a piezoelectric transducer and a solid-state detector instead of the conventional components (electromagnetic transducer and proportional gas detector).

The nanocomposite aerogels have been synthesized mainly through iron oxide producing reactions parallel to gelification reactions from silicon alkoxides in an alcoholic medium. Regarding the aerogel matrix, the most useful characterization techniques have proved to be BET porosimetry and small angle X-ray scattering (SAXS). Transmission Electron Microscopy (TEM), SQUID and VSM magnetometries and Mössbauer spectroscopy were the most successful techniques to look into the nanoparticles.

Synthetic routes have been established for silica aerogels with ferrihydrite ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) nanoparticles with interesting catalytic properties and with maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles with ferromagnetic properties.

The new spectrometer developed has decimetric dimensions; we call it MicroMössbauer and it has been implemented into a flux cryostat. Ideally, the new design should allow the achievement of ultra-low temperature Mössbauer measurements. However, in this thesis it has just been started the road to the ideal goal. Spectra to 130K have been achieved and two important aspects remain to be improved: the increase of the detection-system stability spreading their operability to lower temperatures and the increase of the temperature control working with the flux cryostat.

In the development of the new prototype, the behaviour of the piezoelectric transducer has been characterized using the Mössbauer effect itself. The piezoelectric transducer shows hysteresis in its movement. This hysteresis can be measured and it has been analysed as a function of the operation frequency and the applied voltage. Apart from that, a simple forced oscillator model is able to describe its behaviour.

A program of data management has been done for the experimental data yielded by the new prototype. This program allows the subsequent data treatment with conventional Mössbauer analysis and fitting software.

Rezumat

În cadrul cercetării întreprinse în domeniul științei materialelor, s-a realizat un dublu studiu. Pe de o parte, s-au explorat diferite căi de sinteză pentru aerogelurile de silice nanocompozite cu particule de oxid de fer, utilizând pentru caracterizarea lor diverse tehnici. Pe de altă parte, s-a pus la punct un spectrometru Mössbauer utilizând un traductor piezoelectric și un detector de stare solidă în locul componentelor obișnuite (traductor electromagnetic și detector proporțional de gaze).

Aerogelurile nanocompozite s-au sintetizat, în principal, prin intermediul reacțiilor de formare a oxizilor de fer, paralele cu reacțiile de gelificare, plecând de la alcooxizi de siliciu în mediu alcoolic. Tehnicile de caracterizare cele mai utile s-au dovedit a fi porozimetria BET și difracția de raze X la unghiuri mici (SAXS), în ceea ce privește matricea de aerogel, și microscopia electronică de transmisie (TEM), metodele magnetometrice SQUID și VSM și spectroscopia Mössbauer pentru caracterizarea nanoparticulelor.

S-au stabilit căile de sinteză pentru aerogelurile de silice cu nanoparticule de ferhidrită ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ce posedă proprietăți catalitice interesante și cu particule de maghemită ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ce posedă proprietăți feromagnetice.

Noul spectrometru perfecționat are dimensiuni decimetrice; poate fi denumit MicroMössbauer și a fost integrat într-un criostat de flux. În cazul ideal, noua configurație trebuia să permită efectuarea măsurătorilor Mössbauer la o temperatură foarte scăzută. Totuși, în această teză, s-a deschis doar o cale spre realizarea metodei ideale. S-a reușit realizarea unor spectre până la 130 K și două aspecte importante urmând a fi ameliorate: creșterea stabilității sistemului de detecție cu extinderea funcționării la temperaturi mai scăzute și îmbunătățirea controlului temperaturii de lucru cu criostatul de flux.

În perfecționarea noului prototip, s-a caracterizat comportamentul traductorului piezoelectric utilizând efectul Mössbauer propriu-zis. Traductorul piezoelectric prezintă un histerezis în mișcarea lui. Acest histerezis poate fi măsurat și a fost analizat în funcție de frecvența de lucru și de tensiunea aplicată. Pe lângă asta, un simplu model oscilator forțat este capabil de a descrie comportamentul său.

Am făcut un program de gestiune a datelor experimentale obținute cu noul prototip, care permite tratarea lor ulterioară, cu programul obișnuit de analiză și fitare a spectrelor Mössbauer.

Agraïments

Primerament vull agrair molt sincerament el recolzament i l'assistència que m'han ofert en tot moment els directors d'aquesta tesi. Els doctors Molins i Roig, és a dir l'Elies i l'Anna, m'han procurat tot el que calia per a tirar endavant la gegantina tasca que representa dur a terme una tesi doctoral. Al començar la tesi un no és conscient de l'alçada de la torre que cal escalar i quan ja va essent hora d'anar tancant els temes començats per donar la forma de tesi al treball realitzat, moltes vegades l'últim pis s'intueix molt feblement o no es veu en absolut. Finalment però, amb l'ajut de tots, hom pot arribar al capdamunt de la torre. De mode de funcionament força diferent, l'Anna i l'Elies s'han complementat de manera decisiva a formar la torre, fer-la ben alta i escalar-la fins a dalt de tot. L'Elies, sempre ocurrent, sempre amb idees i projectes interessantíssims per a dur a terme, m'ha encomanat la seva manera de treballar i m'ha ensenyat a gaudir de la ciència i l'Anna, més pràctica, sempre és a punt per a donar un cop de mà, m'ha facilitat moltíssim la feina i ha sabut guiar-me pel laberint immens i fascinant en que pot convertir-se la recerca per a arribar a la cloenda del treball de tesi.

També agraeixo de bon grat a la doctora Eugènia Estop, és a dir la Geneta, el fet d'ésser la culpable d'anar a parar a l'Institut de Ciència de Materials (ICMAB). Primer com a professora de Cristal·lografia, més endavant com a directora del treball de recerca, i ara com a tutora d'aquesta tesi, la Geneta ha demostrat sempre que ho dona tot per als qui com jo, hem començat sota el seu paraigües. Al Carles Miravittles, director de l'ICMAB, li agraeixo la possibilitat d'entrar a formar part de la gran família que és l'Institut, on sempre m'he trobat molt a gust per a treballar, tant per l'ambient que s'hi respira com per la organització i disponibilitat dels recursos existents.

En relació directa a les meves tasques d'investigació és totalment de justícia agrair a en Jean-Marc Grenèche la seva tutela en les dues profitoses estades al Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé de la ciutat de LeMans, deixant de banda la magnífica acollida que vaig rebre per part d'ell i de tot el personal del Laboratori Mössbauer (sobretot l'Yvan Labaye i el Nirina Randrianantoandro). Les estades a LeMans m'han permès de veure de prop aspectes de la tècnica espectroscòpica que d'altra manera només són accessibles des de tedioses lectures en llibres de text.

Com a companys de treball amb qui he compartir nombroses jornades de treball comú, he de citar al Ramon Ramió, junts vam aprendre a sintetitzar gels nanocomposats. I, ja més recentment, el Martí Gich, molt benvingut al

nostre grup d'investigació, sempre molt interessat a seguir el treball amb el MicroMössbauer, a participar-hi i a escoltar tots els problemes que van anar sorgint.

L'Ives Maniette, a l'inici del treball ubicat al servei de TEM dels serveis científico-tècnics de la Universitat de Barcelona; el doctor José Asenjo, que va fer les mesures amb l'SQUID quan era membre del grup de magnetisme d'en Javier Tejada de la Universitat de Barcelona i el doctor Jordi Sort al departament de física de la Universitat Autònoma de Barcelona, abans de marxar a Grenoble, sempre a punt per fer un VSM; la doctora Marcela Fernández van Raap, de la Universidad Nacional de la Plata, a l'Argentina que va enregistrar i interpretar les mesures de SAXS i els de l'ICMAB: el Jordi Gil, fins fa ben poc al capdavant dels difractòmetres de pols, el Julio Fraile, responsable de l'equip BET; la Mercè Font, que va enregistrar les mesures amb els monocristalls de magnetita i el Joaquim Torres i el Raül Solanas, responsables de la planta d'assecat supercrític. A tots ells, tècnics o investigadors, els he d'agrair la seva contribució i ajut en l'ús d'aquells aparells que ja inevitablement s'associen amb els seus propis noms.

El Lluís Galindo, del taller mecànic de la Universitat Autònoma de Barcelona, el John Pantazis d'Amptek Inc. a Bedford, Massachusetts i el Thomas Hertz Korn, representant a València de Owis i PiezoSystem Jena GmbH m'han ajudat en més d'una ocasió a solucionar problemes tècnics en la construcció del MicroMössbauer. També agraeixo al doctor Alexander Kamzin de Sant Petersburg, investigador de l'Acadèmia Russa de Ciències per subministrar-me les làmines de monocristalls de magnetita.

Vull agrair també la disposició del doctor Tomás Gómez de l'Instituto de Acústica del CSIC a Madrid per revisar la part dedicada a la caracterització del comportament del transductor piezoelèctric, i als membres de l'ICMAB: doctor Benjamín Martínez, el Benja, per revisar la part referida a la caracterització de les propietats magnètiques dels aerogels i a la descripció dels aparells de mesura. El doctor Xavier Granados, per revisar la part dedicada a la descripció del sistema de detecció del MicroMössbauer i a la doctora Magda Moner, la Magda per revisar la part dedicada a la síntesi d'aerogels. Tots ells m'han fet importants apreciacions i propostes que m'han permès augmentar la qualitat del text i corregir-ne errors.

Als membres del tribunal, els doctors Joan Francesc Piniella, Fernando Plazaola, Jean-Marc Grenèche, Josep Nogués i Rosa Palacín, i als suplents Joan Manel Hernández, Ángel Álvarez-Larena, Javier Rodríguez-Viejo, Juan Muñoz i Benjamín Martínez, per la seva disposició a formar-ne part amb

l'esforç que representa haver de participar activament en la lectura, discussió i crítica del treball realitzat.

Regracio i reconec també la correcció dels resums que es troben a l'inici de la tesi, a David Amabilino (per la versió anglesa), a Damien Gautier (per la versió francesa) i a Rafèu Sichel (per la versió occitana). I finalment a Corina Tăbăcaru i Cezar Catrinescu per la redacció de la versió romanesa.

Gràcies a tots els companys; companys de grup a l'ICMAB, amb qui he tingut o encara tinc el plaer de compartir jornades de treball, interessants converses a voltes científiques i de vegades no tant, sortides i sopars, alguns d'ells ja prèviament esmentats, per ordre d'aparició: l'Ignasi Mata, la Magda Moner, el Ramon Ramió, el Raül Solanas, l'Elena Lago, l'Elisenda Rodríguez, la Mònica Benito, el Martí Gich i la nostra romanesa Mihaela Popovici. La sempre atenta i ja imprescindible secretària, primer la Rebeca Herrera i més endavant la Joana Martínez. Els companys del departament de Geologia, entre altres i per no esmentar tot el departament citaré el David Parcerisa, el Fidel Grandia, l'Albert Griera i el Joan Farran, sempre interessats en l'evolució del treball. Durant l'estada a LeMans i més enllà d'ella també, l'Hugues Guérault, la Claudia González, Klaus, l'Ovidiu Crisan i sobretot la Jarmila Degmová, Jarka; sense ells LeMans només hauria estat un indret d'elevat interès científic.

Tornant, a l'ICMAB, a part dels companys de grup, la llista podria eternitzar-se, són molts els companys que m'han donat suport al llarg dels 4 anys que he freqüentat l'Institut, a tots ells els agraeixo també l'amistat i l'interès demostrat en l'evolució del treball, em disculpo per aquells que no esmento però que mereixen igualment l'agraïment, els més propïncs o que han mostrat més interès són potser l'equip de fútbol de l'Icmab en ple, la Gloria Garcia, el Manuel Bibes, l'Emily Lesizza, el Jaume Gázquez, la Llibertat Abad, l'Anna Laromaine, l'Eduardo Machado, la Maria Muntó, el Gervasi Herranz, la Mariona Coll, l'Andrea Cavallaro, l'Elba Gomar, la Simona Iliescu, el Gibo Teobaldi, la Karina Cuentas, el Cezar Catrinescu, la María Jesús Polo i com no podia ser d'altra manera la Lluïsa Nadal, que ha portat un seguiment molt rigorós del tram final d'aquesta tesi, sempre disposada a ajudar, constituint com a mínim un membre adoptat del nostre grup d'investigació.

Agraeixo també a tots els amics que malgrat no tenir vinculació amb el món dels materials han demostrat simpatia per aquesta dama de nom tesi, la Olympia, la Judit, la Pachi, el Marc, el Pere, el Josep, la Isa, l'Albert, l'Elena i la Noemí entre d'altres. També és inexcusable agrair a la meva família tot el suport que m'han donat i que jo l'he ben aprofitat.

Finalment només em resta agrair a tots els integrants del recent viatge a Navarra on es van projectar aquestsagraïments, inabordables sense la inspiració de tots ells: la Lluïsa, el Martí, l'Edu, el Jordi, el Jaume, la Sara, el Lluç, la Miha, l'Eduardo, l'Ester i la Marta Moreno, responsable del magnífic disseny de la portada d'aquesta tesi.

Continguts

Resums (català, castellano, occitan, français, english, româna)	i
Agraïments	vii
Continguts.....	xi
Llistat de figures	xiv
Llistat de taules	xviii
1.-Introducció.....	1
1.1.-Context de la tesi.....	2
1.2.-Objectius	5
2.-Aerogels Nanocomposats.....	7
2.1.-Els aerogels: un nou material.....	8
2.2.-Síntesi d'aerogels nanocomposats	11
2.3.-Tècniques de caracterització emprades.....	14
2.3.1.-Porosimetria BET	14
2.3.2.-Espectroscòpia d'infraroig	16
2.3.3.-Difracció de raigs X	19
2.3.4.-Difusió de raigs X a baixos angles (SAXS)	21
2.3.5.-Microscòpia electrònica	24
2.3.5.1.-Microscòpia electrònica d'escandellatge	24
2.3.5.2.-Microscòpia electrònica de transmissió	25
2.3.6.-Magnetometries SQUID	27
2.3.7.-Magnetometria VSM	29
2.3.7.-Espectroscòpia Mössbauer	30
2.4.- Articles publicats sobre el tema.....	34
2.4.1.- <i>Silica Aerogel-Iron Oxide Nanocomposites: Structural and Magnetic Properties</i>	35
2.4.2.- <i>Magnetic Aerogels</i>	42
2.4.3.- <i>Iron oxide nanoparticles hosted in silica aerogels</i>	46
2.4.4.- <i>Silica Aerogel-Iron Oxide Nanocomposites: Recoverable Catalysts in Conjugate Additions and in the Biginelli Reaction</i>	53
2.5.-Síntesi dels resultats obtinguts	57
2.5.1.-Conjunt de resultats i correlacions establertes.....	57
2.5.2.- Aplicacions dels productes sintetitzats.....	60
Bibliografia del capítol 2.....	63
3.-L'Espectroscòpia Mössbauer, l'Espectròmetre Convencional	67
3.1.-L'espectroscòpia Mössbauer	68
3.1.1.-Conceptes bàsics.....	68
3.1.2.-L'efecte Mössbauer	68
3.1.3.-L'amplada natural de la transició	69
3.1.4.-Física nuclear del ^{57}Fe	70

3.1.5.-Observació de l'efecte	71
3.1.6.-Interpretació de l'espectre Mössbauer, els paràmetres hiperfins	72
3.1.6.1.-El desplaçament isomèric o <i>isomer shift</i>	73
3.1.6.2.-El trencament quadrupolar o <i>quadrupolar splitting</i> ...	74
3.1.6.3.-La interacció magnètica hiperfina	75
3.1.6.4.-El desplaçament quadrupolar o <i>quadrupolar shift</i>	78
3.1.7.- L'espectre registrat sota camp magnètic.....	78
3.1.7.1.-Ferromagnets	79
3.1.7.2.-Antiferromagnets	79
3.1.7.3.-Ferrimagnets.....	80
3.1.7.4.-Paramagnets	81
3.1.7.5.-Superparamagnets	82
3.1.8.-Altres dades que poden extreure's de l'espectre	83
3.2.-L'espectròmetre convencional.....	84
3.2.1.-L'esquema bàsic	84
3.2.2.-El transductor.....	85
3.2.3.-La unitat de control.....	86
3.2.4.-La font radioactiva	88
3.2.5.-La mostra.....	89
3.2.6.-El sistema de detecció, amplificació i detecció de senyal.....	89
3.2.7.-L'analitzador multicanal	90
3.2.8.-L'ús de criostats	91
Bibliografia del capítol 3.....	94

4.-El Nou Disseny d'Espectròmetre 97

4.1.-Desavantatges del disseny convencional i possibles millores	98
4.2.-Els precedents	100
4.2.1.-Patents	100
4.2.2.-Investigació marciana.....	101
4.2.3.-Espectroscòpia Mössbauer amb ⁶⁷ Zn	102
4.3.-El transductor piezoelèctric.....	103
4.3.1.-L'efecte piezoelèctric	103
4.3.2.-Relació diferència de potencial – expansió.....	104
4.3.3.-Histèresi	105
4.3.4.-Relació temperatura – expansió	106
4.3.5.-Comportament dinàmic	107
4.3.6.-Freqüència de treball.....	108
4.4.-El detector d'estat sòlid	109
4.4.1.-Física de la detecció	109
4.4.2.-Descripció dels components del sistema de detecció.....	110
4.4.2.1.-Refrigerador Peltier.....	110
4.4.2.2.-Transistor d'efecte camp (FET).....	111
4.4.3.-Selecció del pic Mössbauer i eficiència de la detecció.....	114
4.5.-Integració dins d'un criostat de flux	116
Bibliografia del capítol 4.....	119

5.-Mesures Experimentals.....	121
5.1.-Mesures a temperatura ambient	122
5.1.1.-La histèresi	122
5.1.1.1.-Calibratge preliminar del piezoelèctric en unes condicions determinades	123
5.1.1.2.-Establiment de les condicions de treball òptimes ...	127
5.1.2.-El moviment del transductor com a oscil·lador forçat	133
5.2.-Influència de la temperatura en el comportament de l'equip	139
5.2.1.-Evolució de l'efecte piezoelèctric amb la temperatura	140
5.2.2.-Evolució de la histèresi amb la temperatura.....	141
5.3.-Mesures sota camp magnètic	143
5.3.1.-Efecte del camp en materials magnètics tous i durs	143
5.3.1.1.- Espectres de Fe.....	144
5.3.1.2.- Espectres de magnetita	145
5.3.1.3.- Espectres de NdFeB	147
5.3.2.-Efecte del camp en una mostra superparamagnètica	149
5.4.-Mesures de caire particular.....	151
5.4.1.-Mesures en imants transparents d'alta coercitivitat.....	151
5.4.2.-Mesures en monocristalls de Fe8	153
5.4.3.-Mesures en monocristalls d'eritrosiderita	155
5.4.4.-Mesures en monocristalls de magnetita.....	156
5.5.-Publicació relacionada amb el tema.....	160
5.5.1.- <i>Miniaturisation of a Mössbauer spectrometer using a piezotransducer and a solid state detector</i>	161
Bibliografia del capítol 5.....	166
6.-Conclusions	169
6.1.-Síntesi i caracterització d'aerogels	170
6.2.-Desenvolupament del MicroMössbauer.....	173
6.2.1.-Sobre el prototipus actual	174
6.2.2.-Sobre les millores possibles en el disseny actual	175
6.2.3.-Perspectives de futur	177
Annexos.....	179
Annex A.-Descripció de Compostos	180
A1.-Hematites.....	180
A2.-Magnetita.....	183
A3.-Maghemita	184
A4.-Ferrihidrita.....	185
A5.-Goethita	186
A6.-NdFeB.....	187
A7.-Fe8	188
A8.-Eritrosiderita.....	189
Bibliografia de l'annex A	191
Annex B.-Codi del Programa Mininter	193
B1.-El programa Mininter	193
B2.-El codi del programa	195

Llistat de les figures

2.1. Fotografia d'aerogels de sílice.....	8
2.2. Diagrama Pressió-Temperatura de l'assecat supercrític típic	9
2.3. Gràfic circular de les aplicacions dels aerogels	10
2.4. Esquema de la formació per solvatació de complexos de Fe^{3+} en funció del pH del medi.....	11
2.5. Esquema del mètode general de síntesi d'aerogels nanocomposats	12
2.6. Principals tipus d'isotermes d'absorció/desorció en materials porosos	14
2.7. Isoterma experimental d'un aerogel de sílice	15
2.8. Isoterma experimental d'un aerogel nanocomposat	15
2.9. Fotografia d'un aerogel nanocomposat, en la síntesi del qual s'ha emprat $\text{FeNa(EDTA)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com a precursor de l'òxid de ferro	16
2.10 Espectres d'IR per a diverses mostres d'aerogels	18
2.11 Difractogrames de diversos aerogels nanocomposats.....	21
2.12 Diagrames de SAXS de diversos aerogels nanocomposats.....	22
2.13 Imatge de SEM d'un aerogel nanocomposat	24
2.14 Imatges de TEM d'aerogels nanocomposats i histogrames de freqüència de mida de partícula que se'n dedueixen.....	27
2.15 Cicle d'histeresi d'un aerogel nanocomposat superparamagnètic.....	28
2.16 Corbes ZFC-FC per un aerogel nanocomposat.....	29
2.17 Corbes de magnetització per a un aerogel paramagnètic i un de superparamagnètic.....	30
2.18 Gràfic dels paràmetres hiperfins típics (Δ i δ_{Fe}) per compostos fèrrics i ferrosos en configuracions d'spin elevat	31
2.19 Evidències de superparamagnetisme a partir d'espectres Mössbauer en aerogels nanocomposats	32
2.20 Espectres Mössbauer per a un aerogel nanocomposat superomagnètic.....	33
2.21 Espectres Mössbauer de goethita.....	59
2.22 Fotografia d'aerogels nanocomposats amb partícules de maghemita.....	61
2.23 Fotografia d'un aerogel nanocomposat amb partícules de ferrihidrita ...	61
2.24 Fotografia d'aerogels nanocomposats amb transparència òptica	62
2.25 Fotografia d'aerogels nanocomposats amb partícules d'hematites.....	62
3.1 Esquema de la descomposició radioactiva de l'isòtop ^{57}Co	70
3.2 Esquema de la disminució d'intensitat de radiació mesurada al produir-se l'efecte Mössbauer	72
3.3 Esquema de la variació energètica deguda a l'efecte Doppler	72
3.4 Esquema de la relació entre el desplaçament isomèric mesurat en l'espectre Mössbauer i l'estructura de nivells nuclears	73
3.5 Esquema de la relació entre el trencament quadrupolar mesurat en l'espectre Mössbauer i l'estructura de nivells nuclears	75
3.6 Esquema de la relació entre el sextet mesurat en l'espectre Mössbauer i l'estructura de nivells nuclears	76
3.7 Representació de la relació entre la orientació de la magnetització respecte del feix gamma i l'espectre Mössbauer resultant.....	77
3.8 Variacions en l'espectre Mössbauer a causa d'un camp aplicat segons la naturalesa de la mostra.....	80

3.9	Esquema dels components dels primers espectròmetres Mössbauer	84
3.10	Esquema dels components d'un espectròmetre Mössbauer convencional	84
3.11	Esquema d'un transductor electromagnètic	85
3.12	Esquema dels <i>outputs</i> de la unitat de control d'un espectròmetre Mössbauer	86
3.13	Espectre Mössbauer abans i després d'èsser plegat	87
3.14	Esquema de la relació entre l'efecte geomètric i el moviment del transductor	87
3.15	Evolució de l'activitat radioactiva per a una font de ^{57}Co	88
3.16	Regions de treball dels detectors proporcionals de gas	90
3.17	Funcions Velocitat-Temps i Canal-Temps que determinen la fesomia de l'espectre Mössbauer	91
3.18	Fotografia de la part inferior d'un criostat per a mesures Mössbauer	92
4.1	Fotografia del transductor i detectors convencionals i els introduïts en el MicroMössbauer	99
4.2	Fotografia de la superfície del planeta Mart	101
4.3	Fotografia d'un transductor piezoelèctric i esquema del seu interior ...	105
4.4	Cicles d'histeresi bipolar i unipolar d'un transductor piezoelèctric de PiezoSystem Jena	105
4.5	Cicles d'histeresi unipolars a 300K i 4.2K per un transductor de PiezoSystem Jena	106
4.6	Esquema dels tres fenòmens d'ionització de la matèria per irradiació .	109
4.7	Fotografia i esquema del capçal de detecció del detector d'estat sòlid d'Amptek	110
4.8	Esquema d'un transistor npn	112
4.9	Configuració d'un transistor npn per actuar com amplificador	112
4.10	Esquema d'un transistor d'efecte camp (FET)	113
4.11	Esquema de connexions en el detector d'estat sòlid d'Amptek	114
4.12	Variació de l'eficiència de detecció en funció de la taxa d'entrada pel detector d'Amptek	115
4.13	Fotografia i esquema del criostat de flux original	116
4.14	Fotografia del cilindre intern i el transductor piezoelèctric en el MicroMössbauer	117
4.15	Fotografia de la canya del MicroMössbauer	117
4.16	Fotografia del MicroMössbauer les seves parts	118
5.1	Fotografia de transductors piezoelèctrics de PiezoSystem Jena	122
5.2	Primers espectres enregistrats amb el MicroMössbauer comparats amb els obtinguts en un espectròmetre convencional	123
5.3	Esquema indicatiu de l'ús de patrons per a la caracterització del comportament del transductor piezoelèctric	123
5.4	Gràfic Velocitat-Temps del transductor construït a partir del conjunt de mesures de calibratge	124
5.5	Cicles d'histeresi dels transductors de PiezoSystem Jena	125
5.6	Cicle d'histeresis experimental obtingut a partir de les dades de calibratge	126
5.7	Espectres Mössbauer abans i després de plegar-los aplicant la correcció de la histeresi	126

5.8	Ajust d'un sextet a l'espectre d' α -Fe registrat amb el MicroMössbauer.....	127
5.9	Espectres Mössbauer d' α -Fe en diverses condicions de freqüència i voltatge emprant el transductor PA35/12V.....	127
5.10	Ajust de diversos models polinomials de la funció Velocitat-Temps a les dades experimentals.....	128
5.11	a) Cicles d'histèresi oberts obtinguts per minimització sense restriccions. b) ajust i cicle d'histèresi tancat obtingut per minimització amb restriccions	129
5.12	Cicles d'histèresi experimentals obtinguts per a diversos valors de freqüència i voltatge aplicat	129
5.13	Evolució de la histèresi del transductor en funció de la freqüència de treball.....	130
5.14	Evolució de la histèresi del transductor en funció del seu desplaçament.....	130
5.15	Espectre enregistrat a 85 Hz abans i després de corregir-ne la deformació per histèresi	131
5.16	Plegament de l'espectre enregistrat a 85Hz segons una interpolació seguint una funció triangular i sinusoidal.....	132
5.17	Ajustos als espectres interpolats segons la funció triangular i sinusoidal	132
5.18	Indicació del desfasament entre la funció de voltatge i el moviment del transductor que s'evidencia en els espectres del MicroMössbauer .	134
5.19	Evolució el desfasament amb la freqüència de treball.....	134
5.20	Valors d'esmoreïment deduïts a partir de les dades experimentals ...	135
5.21	Simulació dels valors d'amplitud de moviment i velocitat per una força sinusoidal d'amplitud igual a 10 N	135
5.22	Valors de desfasament elèctric en funció de la freqüència de treball ...	136
5.23	Relació entre el voltatge aplicat i l'expansió del transductor	136
5.24	Simulació del comportament del transductor d'acord amb el model d'oscil·lador forçat i comparació amb els valors experimentals.....	138
5.25	Simulació dels valors de constant de força en funció de la freqüència i comparació amb els valors experimentals.....	138
5.26	Espectres Mössbauer evidenciant la disminució de l'efecte piezoelèctric al disminuir la temperatura	140
5.27	Cicles d'histèresi obtinguts per a 3 freqüències de treball diferents a 310K i a baixa temperatura	141
5.28	Fotografia de l'accessori que s'utilitza per a realitzar mesures sota camp magnètic amb el MicroMössbauer.....	143
5.29	Espectres d' α -Fe realitzats amb el MicroMössbauer amb i sense camp extern	144
5.30	Espectres de magnetita realitzats amb el MicroMössbauer amb i sense camp extern.....	146
5.31	Difractograma de NdFeB.....	147
5.32	Espectre Mössbauer de NdFeB enregistrat amb un espectròmetre convencional	148
5.33	Espectres Mössbauer de NdFeB realitzats amb el MicroMössbauer amb i sense camp extern	148

5.34	Espectres Mössbauer realitzats amb el MicroMössbauer d'aerogels nanocomposats amb partícules de maghemita en el llindar del superparamagnetisme amb i sense camp extern	150
5.35	Fotografies de <i>composites</i> d'aerogel de sílice i partícules de NdFeB.....	152
5.36	Espectres realitzats amb el MicroMössbauer d'aerogels composts amb partícules de NdFeB.....	153
5.37	Fotografies dels <i>composites</i> d'aerogel de sílice i partícules orientades de NdFeB	153
5.38	Espectres Mössbauer d'un monocristall de Fe ₈ i representació de la molècula de Fe ₈	154
5.39	Fotografia d'un monocristall d'eritrosiderita i de com es va muntar al portamostres del MicroMössbauer.....	155
5.40	Espectres Mössbauer realitzats amb el MicroMössbauer de làmines monocristal·lines de magnetita amb i sense camp extern.....	157
5.41	Representació estereogràfica de l'anisotropia magnetocristal·lina i indicació de les mesures realitzades sota camp amb una de les làmines de magnetita	158
6.1	Detall de la connexió entre el preamplificador i l'entrada al criostat en el MicroMössbauer.....	177
A.1	Esquema d'una capa d'octàedres en l'estructura de l'hematites.....	181
A.2	Esquema dels tipus d'arestes en els octàedres d'oxígens de l'estructura de l'hematites	181
A.3	Representació de la cel·la hexagonal de l'hematites vista segons la direcció [001].....	181
A.4	Representació de la cel·la fonamental de l'hematites i el seu ordenament magnètic per sobre i per sota de la transició de Morin.....	172
A.5	Representació de la cel·la fonamental de la magnetita	184
A.6	Representació de la cel·la de la goethita vista segons la direcció [100]	187
A.7	Representació de la cel·la fonamental del NdFeB detallant els 6 entorns de ferro.....	187
A.8	Representació de la molècula de Fe ₈ i la cel·la fonamental del [(tacn) ₆ Fe ₈ O ₂ (OH) ₁₂]·Br ₈ ·9H ₂ O.....	188
A.9	Representació de la cel·la fonamental de l'eritrosiderita.....	189
B.1	Format dels fitxers *.min per a executar amb el programa Mininter....	193

Llistat de les taules

2.1	Principals propietats dels aerogels	10
2.2	Característiques de les principals síntesis assajades d'aerogels nanocomposats	13
2.3	Principals bandes d'absorció presents en els espectres IR d'aerogels	19
2.4	Paràmetres estructurals derivats de l'ajust teòric a les corbes de SAXS d'aerogels nanocomposats.....	23
2.5	Resultats de la caracterització de les nanopartícules dels diversos aerogels nanocomposats.....	57
3.1	Valors de desplaçament isomèric pels estats més comuns del Fe.....	74
5.1	Resultats del primer ajust a les dades experimentals del moviment del transductor d'acord amb un model teòric	125
5.2	Valors de χ^2 dels diversos models polinomials de la funció Velocitat-Temps ajustats a les dades experimentals.....	128
5.3	Desplaçaments necessaris per assolir els 7mm/s de velocitat en un moviment sinusoidal a diverses freqüències	130
5.4	Valors d'amplada de línia a mitja alçada dels pics Mössbauer pels espectres enregistrats a diverses freqüències	131
5.5	Valors de força aplicada al transductor deduïts a partir dels valors de velocitat i posició extrets dels espectres del MicroMössbauer	137
5.6	Condicions de freqüència, temperatura i voltatge aplicat per al conjunt de mesures realitzades per a avaluar el comportament de l'equip amb la temperatura.....	139
5.7	Valors de variació de l'elongació del transductor per unitat de temperatura.....	141
5.8	Valors dels ajustos Mössbauer de la mostra de NdFeB comparats amb els publicats	148
5.9	Valors de l'ajust Mössbauer d'un monocristall de Fe ₈ comparats amb els publicats	155
5.10	Valors de camp efectiu per a les mesures en làmines monocristal·lines de magnetita	158
6.1	Valoració de la idoneïtat de les tècniques de caracterització emprades per als aerogels nanocomposats.....	171
A.1	Característiques cristal·logràfiques i ordenament magnètic propis de les fases tractades a la tesi	180

1

i ntroducció

1.-Introducció.....	1
1.1.-Context de la tesi.....	2
1.2.-Objectius.....	5

1.1. Context de la tesi

El meu projecte de tesi doctoral i bona part de la meva producció científica s'han desenvolupat en el si del grup de recerca del Prof. Elies Molins de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB). Ell, així com la Dra. Anna Roig han estat els directors d'aquest treball.

Des de la fundació de l'ICMAB, l'any 1987, l'Institut acull les activitats de diversos grups de recerca amb l'activitat consagrada a la ciència de materials. Les activitats del centre s'organitzen a grans trets en tasques de síntesi i caracterització d'un ampli ventall de materials. El grup de recerca encapçalat pel Prof. Elies Molins nasqué amb la creació del propi Institut. Les activitats del grup s'engloben dins del laboratori de Cristal·lografia i Difracció de Raigs X en el qual també es treballa en aerogels i espectroscòpia Mössbauer.

La meva tasca inicial a l'Institut consistí en la síntesi d'aerogels nanocomposats amb partícules d'òxid de ferro. Aquesta tasca cal emmarcar-la dins del projecte europeu *Nano Free-Rotor Magnets for Electronic Components* (Programa CRAFT-BRITE EURAM, projecte: BES2-2806). L'objectiu d'aquest projecte, per part del nostre grup, era la síntesi d'un material compostat format per una matriu porosa i partícules magnètiques monodomini en el seu interior sense lligam químic important entre ambdós components. El projecte es va desenvolupar durant els anys 1998 i 1999. En formaren part 5 centres de recerca de diverses ciutats europees (Barcelona, Roma, Atenes, Bellaterra i Madrid) i amb el suport de 4 empreses. El pla de treball del projecte va comportar l'aprofitament dels recursos de cadascun dels participants en el projecte, tant a nivell de síntesi com de caracterització. Els resultats del meu treball en el marc del citat projecte europeu són part integrant d'aquesta tesi per bé que bona part de la mateixa està dedicada a un tema en certa manera distant: el desenvolupament d'un espectròmetre Mössbauer miniaturitzat.

La caracterització dels aerogels em portà al coneixement i ús de l'espectroscòpia Mössbauer. Aquesta, és una interessant tècnica analítica d'aplicació directa en estudis metal·lúrgics, de catàlisi, de corrosió, en caracterització de materials magnètics, minerals, mostres arqueològiques, etc. Malgrat aquest fet, la Mössbauer encara es troba lluny de ser una tècnica generalitzada i rutinària per a la caracterització de materials (com ho són les tècniques de difracció de raigs X). L'espectròmetre convencional és susceptible de ser millorat i amb aquesta intenció s'ha desenvolupat l'anomenat MicroMössbauer. Es tracta d'un nou disseny per a l'espectròmetre que ha d'augmentar-ne les prestacions i l'ha de convertir en una tècnica més

assequible per a la comunitat científica, particularment entre aquells que treballen en laboratoris de magnetisme.

El projecte de desenvolupament del MicroMössbauer va partir de l'idea inicial del Prof. Elies Molins. La construcció dels primers prototips del MicroMössbauer ha estat el meu treball a l'Institut dels darrers dos anys i és una part fonamental de la present tesi. Els prototips han estat provats amb diverses mostres que han actuat com a patró. Entre aquestes, s'han emprat també mostres d'aerogel nanocomposat amb partícules de ferro. D'aquesta manera les meves dues activitats principals desenvolupades a l'Institut han quedat lligades de forma consistent, donant cos a la tesi.

La tesi s'estructura en 6 capítols i 2 annexos, els continguts de cadascun d'aquests 6 capítols breument descrits són:

- i) el primer, del qual forma part aquesta introducció, contextualitza el treball desenvolupat i fixa els objectius inicials que es van plantejar.
- ii) el segon està dedicat íntegrament als aerogels nanocomposats amb partícules d'òxid de ferro i té una certa estructura independent de la resta de la tesi. Inicialment es presenten els aerogels, a continuació s'expliquen detalls de caire general comuns a les diverses síntesis d'aerogels nanocomposats que han estat estudiades en aquesta tesi. A continuació, s'expliquen molt breument els fonaments de les diverses tècniques de caracterització emprades i de quina manera ajuden a determinar certs aspectes de les mostres d'aerogels. S'adjunten 4 articles relacionats amb aquesta temàtica, tres que tracten purament la síntesi i caracterització de diverses mostres i un quart que es pren com a exemple de les aplicacions dels materials sintetitzats. Finalment es fa un resum global dels resultats obtinguts i les aplicacions dels productes sintetitzats.
- iii) el tercer capítol és una descripció breu però força completa dels fonaments de l'espectroscòpia Mössbauer, parant especial esment en el tipus de mostres que s'hi estudien i en quina informació pot aportar-hi la tècnica. La darrera part d'aquest capítol està dedicada a la descripció dels components que conformen l'espectròmetre Mössbauer convencional.
- iv) el quart capítol comença especulant sobre les limitacions del disseny convencional de l'espectròmetre Mössbauer i sobre quines modificacions poden aportar-hi millores, representa el punt de partida de la consecució del nou prototipus presentat en aquesta tesi. A continuació es repassen els precedents existents sobre les modificacions que es pretenen introduir. Els tres apartats restants donen detalladament les característiques dels nous elements introduïts (transductor piezoelèctric i detector d'estat sòlid) i la seva integració en un criostat de flux.

v) el cinquè capítol està dedicat a les mesures experimentals realitzades amb el nou prototipus. La primera part consisteix en dos apartats i tracta la caracterització del comportament del transductor piezoelèctric per a diverses condicions de treball, dedicant un apartat sencer a la influència de la temperatura. La segona part consta també de 2 apartats i mostra l'ús de l'espectròmetre com a exemple de funcionament per a diversos casos concrets. Finalment s'adjunta un article relacionat amb el desenvolupament del nou prototipus.

vi) el darrer capítol conté les conclusions de la tesi. Primer es donen les conclusions de la part d'aerogels nanocomposats en connexió amb els darrers apartats del segon capítol. A continuació es tracten les conclusions extretes del treball amb el nou prototipus i s'especula sobre les possibles vies de continuació del treball.

Els 2 annexos que s'adjunten al final de la tesi corresponen a:

- i) un annex on es detalla la cristal·lografia i les propietats magnètiques de les diverses fases que protagonitzen la tesi, ja sigui en la primera part relacionades amb els aerogels nanocomposats o bé de la darrera part de mesures experimentals realitzades amb el nou espectròmetre.
- ii) el codi del programa Mininter escrit en llenguatge Qbasic per a la gestió de les dades experimentals obtingudes amb el nou espectròmetre permetent-ne el posterior ajust amb programari estàndard.

L'ordre dels capítols correspon a l'ordre cronològic de les activitats desenvolupades a l'ICMAB. El lector pot opcionalment recórrer al capítol 3 per aprofundir en els fonaments de la tècnica Mössbauer ja que pot ésser útil per a la comprensió dels resultats que aquesta tècnica aporta en la caracterització dels aerogels nanocomposats que formen part del segon capítol. Això no obstant, s'ha cregut més escaient introduir aquests fonaments just abans del quart capítol, dedicat al nou espectròmetre.

1.2. Objectius de la tesi

Aquest treball pretén ser una aportació a l'avenç en el coneixement i desenvolupament en l'àrea de les tecnologies industrials. Es presenta un nou material, els aerogels nanocomposats amb partícules d'òxids de ferro i un nou aparell, l'espectròmetre Mössbauer miniaturitzat. En el camp dels aerogels, recentment s'ha presentat la primera tesi doctoral¹ elaborada a l'ICMAB relacionada amb aquest tema. En certa manera, la part dedicada als aerogels nanocomposats complementa el treball de M. Moner, ampliant les possibilitats que ofereix aquest nou material. La part dedicada al nou espectròmetre és un treball pioner en el desenvolupament del MicroMössbauer i cal esperar que nous avenços puguin generar treballs que continuïn el treball encetat aquí.

Cadascuna de les parts de la tesi té els seus objectius plantejats a l'inici del treball, sintèticament:

- Adaptació dels mètodes de síntesi de gels nanocomposats amb partícules d'òxids de ferro a la síntesi d'aerogels nanocomposats.
- Síntesi d'aerogels nanocomposats amb partícules d'òxids de ferro, optimització dels mètodes i cerca d'aplicacions
- Valoració de les tècniques de caracterització dels materials sintetitzats i establiment d'un protocol bàsic de caracterització
- Desenvolupament d'un espectròmetre Mössbauer basat en tecnologia de transductors piezoelèctrics i detectors d'estat sòlid.
- Integració d'un espectròmetre Mössbauer en un criostat per a realitzar mesures a baixa temperatura.
- Valoració de les possibilitats que ofereix el nou disseny de cara a futurs prototips amb l'objectiu final de realitzar Mössbauer a ultrabaixa temperatura.

¹ M. Moner, a *Silica Aerogels: Synthesis and Characterization*, Tesi doctoral, Universitat de Barcelona, 2002, 295pp (inèdit).

2

aerogels

nanocomposats

2.-Aerogels Nanocomposats.....	7
2.1.-Els aerogels: un nou material.....	8
2.2.-Síntesi d'aerogels nanocomposats	11
2.3.-Tècniques de caracterització emprades.....	14
2.3.1.-Porosimetria BET	14
2.3.2.-Espectroscòpia d'infraroig	16
2.3.3.-Difracció de raigs X	19
2.3.4.-Difusió de raigs X a baixos angles (SAXS)	21
2.3.5.-Microscòpia electrònica	24
2.3.5.1.-Microscòpia electrònica d'escandellatge	24
2.3.5.2.-Microscòpia electrònica de transmissió	25
2.3.6.-Magnetometries SQUID	27
2.3.7.-Magnetometria VSM	29
2.3.7.-Espectroscòpia Mössbauer	30
2.4.- Articles publicats sobre el tema.....	34
2.4.1.- <i>Silica Aerogel-Iron Oxide Nanocomposites: Structural and Magnetic Properties</i>	35
2.4.2.- <i>Magnetic Aerogels</i>	42
2.4.3.- <i>Iron oxide nanoparticles hosted in silica aerogels</i>	46
2.4.4.- <i>Silica Aerogel-Iron Oxide Nanocomposites: Recoverable Catalysts in Conjugate Additions and in the Biginelli Reaction</i>	53
2.5.-Síntesi dels resultats obtinguts	57
2.5.1.-Conjunt de resultats i correlacions establertes.....	57
2.5.2.- Aplicacions dels productes sintetitzats.....	60
Bibliografia del capítol 2.....	63

2.1. Els aerogels: un nou material

Els aerogels (fig. 2.1) són materials extremadament lleugers i porosos. Estan formats per multitud de porus, en bona part d'escala nanomètrica, plens d'aire i limitats per un esquelet sòlid d'estructura complexa i amorfa (polimèrica i/o col·loïdal) [1].

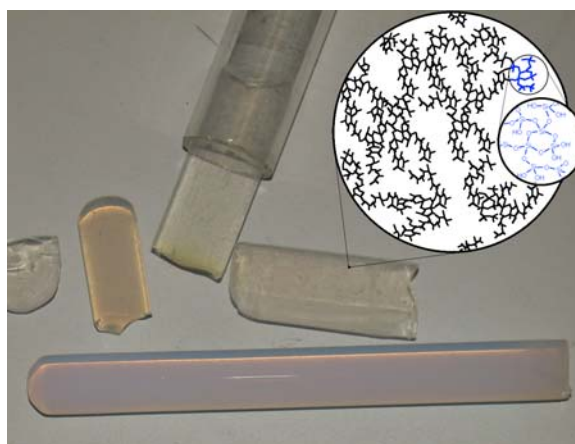


Fig. 2.1. Aerogels de sílice sintetitzats a l'ICMAB amb indicació esquemàtica de la seva microestructura.

La composició de l'esquelet sòlid pot ser molt diversa: inorgànica (òxids metàl·lics o semi-metàl·lics) o orgànica. Els més estudiats són els de sílice (SiO_2). La formació de l'esquelet sòlid s'esdevé en un medi líquid a través d'un procés sol-gel. En un solvent s'hi promouen reaccions de condensació i polimerització, aquestes reaccions formen col·loïds que progressivament són de mida cada cop major, entrellaçant-se entre ells fins que a la fi es crea una xarxa tridimensional, sòlida i contínua que s'estén per tot el medi líquid on s'han esdevingut les reaccions. En aquest punt ja es parla de gel i la reacció en conjunt s'anomena gelificació. El pas de gel a aerogel consisteix a substituir el líquid que omple els porus del gel per un gas (en general aire) tot mantenint-ne pràcticament intacte l'estructura sòlida.

Si l'intercanvi líquid-gas es realitza per simple evaporació, les forces de tensió superficial provoquen el trencament de l'estructura sòlida i el gel es contrau notablement (>50 %) i en molts casos es fragmenta, aquest producte s'anomena xerogel. L'any 1931, Kistler [2] ja va introduir l'assecat supercrític com a mètode per evitar aquest procés de contracció que és acompanyat per una pèrdua de porositat i sovint de consistència. El procés d'assecat supercrític s'inicia portant el gel a les condicions supercrítiques del líquid que conté augmentant primer la pressió i posteriorment la temperatura. En condicions supercrítiques la densitat del líquid i el gas d'una mateixa

composició són idèntiques de manera que la interfície que els separa desapareix (de fet es diu que ambdós es transformen en una nova fase: el fluid supercrític). Des de l'estat supercrític es torna a condicions normals disminuint la pressió i posteriorment la temperatura, d'aquesta manera el líquid que conté el gel es converteix en un gas sense que la interfase líquid-gas hagi destruït l'estructura del gel (fig. 2.2). El 1968 Nicholaon i Teichner [3] van donar un pas important en la producció d'aerogels de sílice introduint en la síntesi l'ús d'alcòxids de silici com a precursors en un medi alcohol·lic. Fins aleshores les reaccions s'havien fet en medi aquós i calia passar per un llarg procés de rentat i substitució de solvent abans de realitzar l'assecat supercrític. Actualment els precursors alcòxids més utilitzats són el tetraetoxisilà (TEOS) i el tetrametoxisilà (TMOS), així com els anomenats prehidrolitzats que consisteixen en derivats de TEOS o TMOS en els quals s'ha promogut la formació d'agregats de mida controlada sense que encara s'assoleixi la gelificació [4].

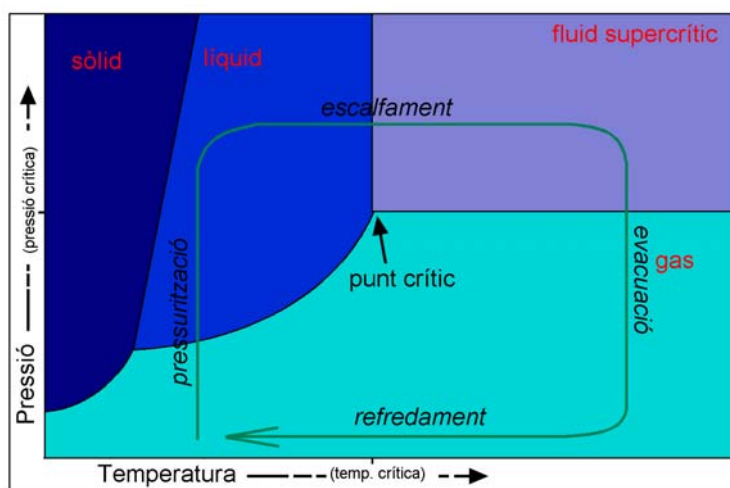


Fig. 2.2. El procés d'assecat supercrític consisteix en portar el solvent a la regió supercrítica des de la regió líquida (augmentant primer P i després T) i per a sortir-ne per la regió gas (disminuint P i després T).

Les diverses variacions en la síntesi donen lloc a un ampli rang de propietats. De forma general però, es poden assignar com a propietats típiques dels aerogels de sílice: una elevada porositat oberta (>95%) i una elevada àrea superficial, a més a més es tracta d'un material de molt baixa conductivitat tèrmica, elèctrica i acústica, i presenta una relativament bona transparència òptica (taula 2.1).

Taula 2.1. Principals propietats dels aerogels

Propietat	Rang	Valor típic
densitat (g/cm ³)	0.003 – 0.500	0.1
porositat (%)	80 – 99.8	
diàmetre mig de porus (nm)	20 – 150	
àrea superficial (m ² /g)	100 – 1600	600
índex de refracció	1.007 – 1.24	1.02
conductivitat tèrmica (W/ m K)*	0.017 – 0.021	
mòdul d'elasticitat (MPa)	0.002 – 100	1
velocitat del so (m/s)	<20 – 800	100

*mesurada a l'aire a 300 K

El conjunt de propietats esmentat fan de l'aerogel un material idoni per determinades aplicacions. Una cerca sobre patents d'arreu del món relacionades amb aerogels feta a finals de 2002 a través del servei espacenet (<http://ep.espacenet.com/>) de la oficina de patents europea (EPO) ens condueix a un total de 831 patents. Entre les aplicacions més destacades (fig.2.3) cal citar: additiu en la fabricació de lubricants, abrasius i pastes, suport de catalitzadors, aïllant tèrmic, acústic o elèctric, material de baixa impedància per a transductors i aplicacions òptiques.

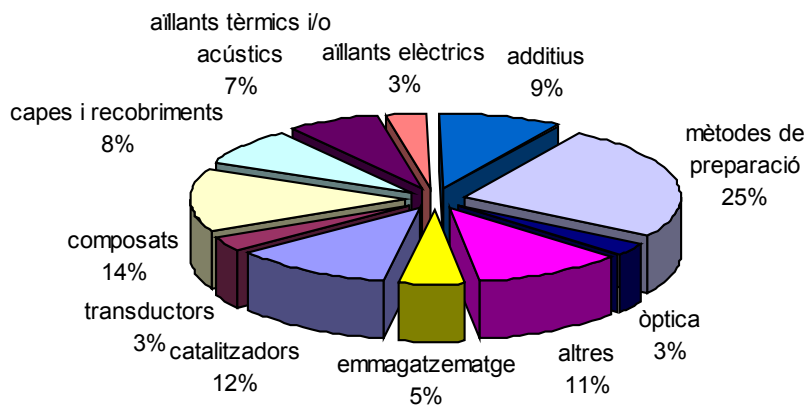


Fig. 2.3. Les particulars propietats dels aerogels es tradueixen en un bon nombre d'aplicacions ben diverses, així ho reflecteix una cerca sobre les patents relacionades amb aquests materials.

A part de les aplicacions directes, un gran nombre de patents tracten simplement diversos mètodes de síntesi o de fabricació de capes primes d'aerogel. Així mateix, un 14 % de les patents es refereixen a l'ús d'aerogels per a la fabricació de materials compostos. Per addició d'una o més fases a l'aerogel podem modificar-lo formant un compost. L'aerogel fa la funció de matriu a la qual se li afegixen components addicionals en forma de partícules de mida diversa. Aquests materials s'anomenen aerogels compostos, són materials híbrids que presenten propietats intermèdies i mixtes entre les de l'aerogel i les del component addicional [5].

2.2. Síntesi d'aerogels nanocomposats

Sota la direcció del professor Elies Molins, l'any 1996 es va iniciar la investigació en aerogels a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona [6]. L'any 1998 es van obrir noves línies de recerca en el camp dels aerogels, destacant-hi els aerogels nanocomposats (amb partícules d'òxid de ferro i de carboni). La meua tasca inicial a l'Institut consistí en la síntesi i caracterització d'aerogels nanocomposats amb partícules de ferro. Aquesta tasca formà part de la participació del nostre grup de recerca en el projecte europeu *Nano Free-Rotor Magnets for Electronic Components*.

Principalment he treballat en la síntesi de nanopartícules en l'aerogel a través de reaccions químiques paral·leles a la reacció sol-gel. La pròpia formació de partícules d'òxid de ferro pot visualitzar-se com un procés sol-gel [7]. En solució aquosa els ions de Fe^{3+} s'envolten de molècules d'aigua per un procés de solvatació, generalment coordinant octàedricament el catió. Les molècules d'aigua coordinades o lligants aquo poden convertir-se en lligants hidroxilo (-OH) i ocasionalment en lligants oxo (=O) alliberant protons al medi. En un medi rigorosament àcid els lligants tendeixen a romandre en estat aquo $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, mentre que en un medi rigorosament bàsic predominen els lligants hidroxilo i el Fe^{3+} es troba formant ions hidroxilo $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ o complexos hidroxilo-oxo $[\text{FeO}_x(\text{OH})_{6-x}]^{(3+x)-}$ (fig. 2.4). En condicions de pH menys extremes hi haurà coexistència entre diversos tipus d'ions amb lligants de tipus aquo o hidroxilo.

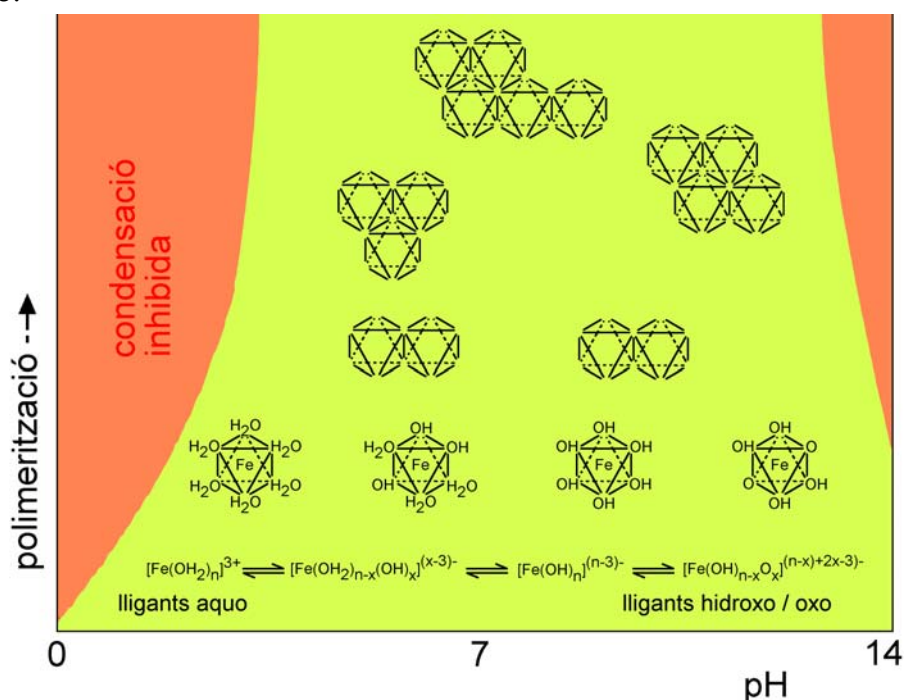


Fig. 2.4. La solvatació dels ions de Fe^{3+} dona lloc a la formació de complexos i agregats moleculars amb centre metàl·lic i lligands de naturalesa diversa en funció del pH.

En altres solvents polars (com ara els alcohols) es produeixen fenòmens similars. Aquesta mena de complexos tenen tendència variable a formar agregats de més d'un centre metàl·lic, és a dir a polimeritzar. Molts paràmetres influencien en la manera com es produeixen les reaccions de polimerització: densitat de complexos, condicions de pH, estat de saturació dels complexos, naturalesa dels anions presents, temperatura, etc. A grans trets es pot afirmar que les reaccions que donen lloc a precipitats involucren complexos amb lligants dels diversos tipus possibles (aquo, hidrox i oxo), pel cas del Fe^{3+} aquesta situació s'esdevé per un bast rang de pHs però és especialment inhibida per pHs rigorosament àcids.

La figura 2.5 mostra de manera esquemàtica les principals síntesis assajades, les dades específiques de cada síntesi es mostren a la taula 2.2. Els resultats d'aquestes síntesis i d'altres de no publicades es comentaran al darrer apartat d'aquest capítol.

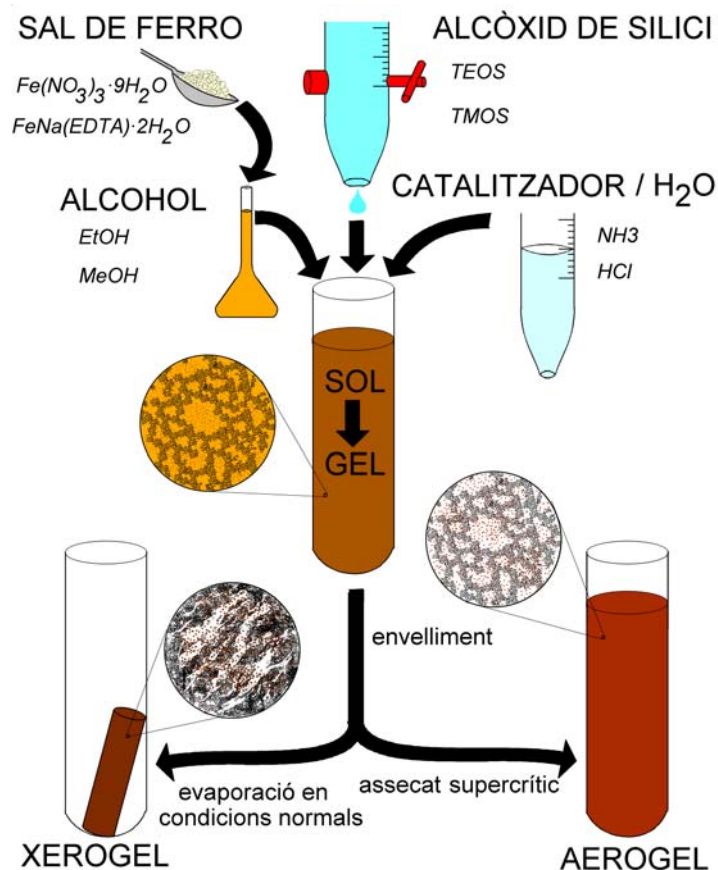


Fig. 2.5. Esquema del mètode general de síntesi dels aerogels nanocomposats, en cursiva s'indiquen els diversos reactius emprats.

Taula 2.2. Característiques de les principals síntesis assajades, l'acrònim que acompanya l'identificador de cada síntesi fa referència als articles adjuntats a l'apartat 2.4. d'aquesta memòria, JNCS (Journal of non-Crystalline Solids), NATO (NATO Science Series) i APA (Applied Physics A).

Identificador	Precursor de SiO ₂	[Solvent]	[H ₂ O]	precursor d'òxid de Fe	Fe/Si (en pes)	Catalitzador	Temps de gelificació (dies)	Tractament post-assecat
A1-JNCS	TEOS	EtOH, 2.3	1.8	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.4	-	11	-
A2-JNCS	TEOS	EtOH, 2.3	4.6	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.4	-	11	-
A3-JNCS	TMOS	MeOH, 2.3	1.8	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.4	NH ₃	9	-
B1-JNCS	TEOS	EtOH, 6.4	7.5	FeNa(EDTA)·2H ₂ O	0.06	HCl	2	-
B2-JNCS	TMOS	MeOH, 3.3	1.8	FeNa(EDTA)·2H ₂ O + Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.4	NH ₃	8	-
20%NT-NATO	TEOS	EtOH, 1.1	0.9	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.2	-	19	-
20%T-NATO	TEOS	EtOH, 1.1	0.9	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.2	-	19	350°C, 20h
40%NT-NATO	TEOS	EtOH, 2.3	1.8	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.4	-	9	-
40%T-NATO	TEOS	EtOH, 2.3	1.8	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.4	-	9	350°C, 20h
50%NT-NATO	TEOS	EtOH, 2.9	2.3	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.5	-	9	-
50%T-NATO	TEOS	EtOH, 2.9	2.3	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.5	-	9	350°C, 20h
60%NT-NATO	TEOS	EtOH, 3.4	2.7	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.6	-	4	-
60%T-NATO	TEOS	EtOH, 3.4	2.7	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.6	-	4	350°C, 20h
A1-APA	TEOS	EtOH, 7.0	5.0	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	*	-	9	-
A400/10-APA	TEOS	EtOH, 7.0	5.0	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	*	-	9	400°C, 10h
B1-APA	TEOS	EtOH, 2.9	2.3	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.5	-	9	-
B400/10-APA	TEOS	EtOH, 2.9	2.3	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.5	-	9	400°C, 10h
B600/20-APA	TEOS	EtOH, 2.9	2.3	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.5	-	9	600°C, 20h
C1-APA**	TEOS	EtOH, 2.9	2.3	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.5	-	4	-
C400/10-APA**	TEOS	EtOH, 2.9	2.3	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.5	-	4	400°C, 10h
C600/20-APA**	TEOS	EtOH, 2.9	2.3	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.5	-	4	600°C, 20h

* sense quantificar

** aquestes mostres es van assecat en condicions normals i són per tant xerogels

Les diverses síntesis segueixen un patró similar: en un solvent polar (etanol o metanol) s'hi dissol una o varies sals de ferro que actuen com a precursor de les partícules d'òxid de ferro (la més utilitzada ha estat Fe(NO₃)₃·9H₂O). La quantitat de sal que s'hi dissol determinarà en gran mesura el producte final. A l'hora de decidir aquesta quantitat cal tenir present la solubilitat de la sal en el medi alcohòlic, d'altra banda també és important tenir en compte la quantitat d'aigua molecular que aporta la sal (sempre que es tracti de sals hidratades). A la dissolució s'hi afegeix gota a gota una certa quantitat d'un alcòxid de silici (TEOS o TMOS). Les condicions de pH inicial s'han condicionat amb la introducció d'un catalitzador àcid o bàsic que a més accelera la reacció. En algunes síntesis s'hi afegeix també aigua per facilitar el procés de gelificació que per defecte provoca la pròpia aigua molecular que contenen les sals hidratades que s'han dissolt. Esdevinguda la gelificació, els gels es mantenen a una temperatura fixa i s'evita que s'assequin durant un cert període (en general entre una i dues setmanes) anomenat temps d'envelliment. El temps d'envelliment és necessari per a finalitzar la polimerització del precursor alcòxid més enllà de la mera formació del gel, en aquest procés el gel adquireix una major consistència i homogeneïtat. Finalment s'asseca el gel en condicions supercrítiques obtenint els aerogels nanocomposats.

2.3. Tècniques de caracterització emprades

2.3.1. Porosimetria BET

La porosimetria Brunauer, Emmet i Tellet (BET) és una tècnica sensible a la mesoporositat d'un material (porus de diàmetre comprès entre 2 i 50 nm). Permet obtenir les magnituds que defineixen la textura del material: superfície específica, distribució de mides dels porus, diàmetre mig de porus i porositat. El mètode BET es basa en l'anàlisi de la corba d'absorció d'un gas (generalment nitrogen) dins d'un material porós [8]. Les mesures es realitzen a una determinada temperatura (normalment 77K quan es treballa amb nitrogen), raó per la qual es parla d'isotermes d'absorció.

Quan un gas s'introdueix en un material porós prèviament desgasificat, els seus constituents (àtoms o molècules) tendeixen a recobrir la superfície del material mitjançant capes monoatòmiques o monomoleculares. Segons la textura de cada material i depenent de l'afinitat de la seva superfície amb el gas absorbit es defineixen 6 categories diferents d'isotermes (fig. 2.6).

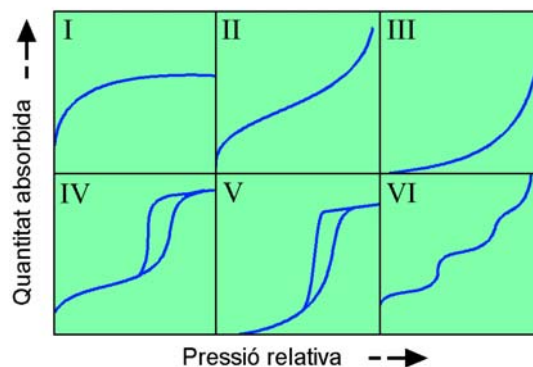


Fig. 2.6. Diversos tipus d'isotermes d'absorció/desorció que s'obtenen en els materials porosos [8]. I: sòlids microporosos; II: materials no porosos o macroporosos; III: materials no porosos amb poca interacció gas absorbit-absorbent; IV: materials mesoporosos; V: materials mesoporosos amb poca interacció gas absorbit-absorbent; VI: absorció multicapa esglaonada en material no porós.

L'estructura (entesa com a textura) dels aerogels s'acostuma a caracteritzar amb el mètode BET. Típicament els aerogels presenten una isoterma d'absorció (fig. 2.7) diferent de l'isoterma de desorció (és a dir amb histèresi) de tipus IV. El tipus IV és indicatiu d'un material amb heterogeneïtat superficial i presència de mesoporositat. En general la histèresi s'atribueix a fenòmens de compactació en el procés absorció/desorció de manera que l'anàlisi es limita a la isoterma d'absorció. La presència d'un únic punt d'inflexió en aquesta

isoterma en comptes de dos és indicativa de poca interactivitat entre el gas absorbit i l'absorbent.

El mètode BET consisteix en la determinació del nombre d'espècies absorbides (generalment molècules de N₂) que completen una monocapa a la superfície del material porós (n_m^a) en mol/g. Aquest valor s'obté indirectament a partir de l'ajust d'un model matemàtic amb les dades experimentals que defineixen l'isoterma d'absorció. L'àrea superficial (A_s) es relaciona amb n_m^a a través de la relació:

$$A_s = n_m^a \cdot N_A \cdot a_m \quad (\text{eq. 2.1})$$

on N_A és el nombre d'Avogadro i a_m és l'àrea que ocupa l'espècie atòmica o molecular absorbida, aquest paràmetre es determina a partir de la densitat del líquid.

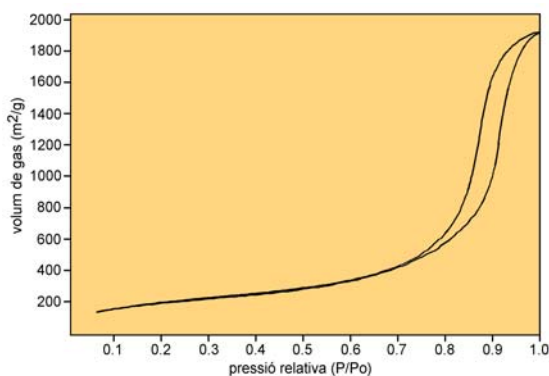


Fig. 2.7. Isoterma experimental d'un aerogel de sílice, M1 de la ref. [6]. Característicament pels aerogels s'obtenen isotermes de tipus IV.

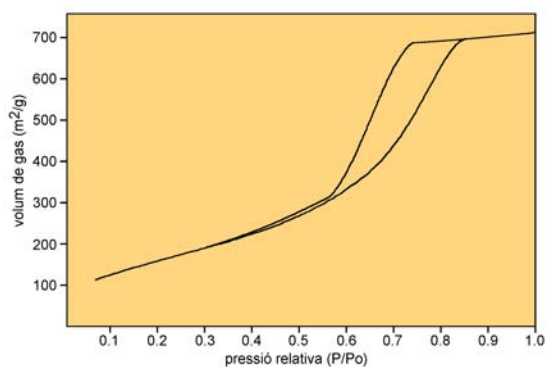


Fig. 2.8. Isoterma experimental de l'aerogel nanocomposat A1-JNCS.

Les propietats característiques que s'obtenen de l'anàlisi BET pels aerogels de sílice són: àrea superficial: 600-1300 m²/g, porositat: 95% (alguns fins a 99.87%) i diàmetre mig dels porus: ~20 nm. Aquestes propietats però, depenen molt del tipus de síntesi química que s'utilitza (tant pel que fa a reactius com a les proporcions emprades).

Els aerogels nanocomposats també poden caracteritzar-se mitjançant l'anàlisi de porosimetria BET, les corbes d'absorció/desorció continuen essent del tipus IV (fig. 2.8) com en els aerogels no nanocomposats. Com és lògic, el creixement de nanopartícules dins de l'aerogel en fa disminuir el valor de porositat i àrea superficial, per bé que en alguns nanocomposats van obtenir-se mesures de l'ordre de 600 m²/g, valor habitual en els aerogels de sílice convencionals. Pel que fa al diàmetre mig de porus, els valors que es registren estan d'acord amb els valors habituals que s'admeten pels aerogels,

tot i que la tècnica BET no és la més idònia per a calcular aquest paràmetre [9].

Per contrastar les dades obtingudes mitjançant l'anàlisi BET s'ha fet un càlcul alternatiu de la porositat (P) a partir de les mesures de densitat de l'aerogel nanocomposat (típicament $\rho_{\text{aerogel}}=0.1 \text{ g/cm}^3$) combinades amb les dades corresponents a les masses de SiO_2 (m_{SiO_2}) i de Fe_2O_3 ($m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$). Aquestes masses es dedueixen a partir de les dels seus precursors (alcòxid de silici i sal de ferro respectivament) :

$$P = 1 - \left(\frac{m_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}} + \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \right) \cdot \left(\frac{\rho_{\text{aerogel}}}{m_{\text{aerogel}}} \right) \quad (\text{eq. 2.2})$$

En general aquest càlcul alternatiu està molt d'acord amb les dades obtingudes a través del model BET. Quan hi ha desacord, sempre es troba un valor de porositat major mitjançant aquest càlcul alternatiu. On s'ha trobat un major desacord és en aquelles síntesis que incorporen $\text{FeNa(EDTA)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com a precursor de Fe_2O_3 (fig 2.9). Se sap que aquest complex metàl·lic interacciona amb el procés sol-gel donant lloc a agregats o *clusters* orgànics [10] que molt probablement són destruïts durant l'assecat supercrític donant lloc, per tant, a porositat. La porositat originada a partir de l'EDTA fóra ja de l'interval de macroporositat (diàmetre de porus major de 50 nm) i per tant no seria comptabilitzada amb la tècnica BET. D'aquesta manera quedaria explicat l'important desacord que hi ha per aquestes particulars mostres.



Fig. 2.9. S'ha deduït l'existència de macroporositat en els aerogels en que s'empra $\text{FeNa(EDTA)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com a precursor de l'òxid de ferro, la fotografia correspon a la síntesi B1-JNCS.

2.3.2. Espectroscòpia Infraroja

L'espectroscòpia infraroja (IR) és una tècnica que mesura la capacitat de la matèria d'absorbir radiació infraroja, l'absorció selectiva de radiació de determinades longituds d'ona es pot relacionar amb la presència de grups

funcionals. La tècnica generalment s'utilitza per a la identificació dels grups funcionals com a part de la caracterització de compostos orgànics [11].

La tècnica consisteix en enviar a la mostra radiacions de longitud d'ona de la regió infraroja ($12500\text{-}30\text{ cm}^{-1}$) i observar la taxa d'absorció de radiació per part de la mostra en funció de la longitud d'ona. Generalment l'espectre mostra diversos pics d'absorció que són deguts a l'excitació dels diversos modes de vibració dels enllaços interatòmics del compost. En un sòlid molecular hi haurà bandes degudes a vibracions intramoleculares i intermoleculares.

La major aplicació de la tècnica a compostos orgànics és deguda al fet que aquests compostos presenten els modes de vibració a la regió infraroja de tal manera que en general la presència de determinats enllaços o grups funcionals hi és fàcilment detectable. Pel que fa als aerogels, i en concret als de sílice, cal dir que l'àtom de silici no és pas massa diferent de l'àtom de carboni. Les respectives capes electròniques més externes són idèntiques i en conseqüència tenen en comú la facilitat de formar macromolècules. D'altra banda, com ja s'ha vist, la síntesi d'aerogels de sílice involucra compostos organosilícis, la detecció de grups orgànics provinents de la síntesi serà per tant possible mitjançant IR.

Per tal de valorar la influència de la reacció de formació de partícules d'òxid de ferro en la reacció sol-gel que origina l'esquelet silícic de l'aerogel s'enregistraren diversos espectres d'aerogels de sílice purs i nanocomposats. Les mostres es van reduir a pols i se'n va prendre una petita part que es va barrejar amb KBr. La barreja es va moldre finament en un morter d'àngata. La proporció idònia de mostra respecte KBr va ser d'aproximadament 1% en pes. Un cop mòlta, la barreja es va compactar en una premsa aplicant-hi pressions de l'ordre de 1000 kg/cm^2 , d'aquesta manera s'obtingueren pastilles homogènies útils per a la obtenció de l'espectre.

Els espectres es van enregistrar en el rang de nombre d'ones $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (~ 0.05 a 0.5 eV). Prèviament a l'enregistrament de l'espectre se'n va fer un sense mostra que fou sostret a l'espectre amb mostra per eliminar-ne els efectes aliens a la transmissió a través de la mostra.

Els espectres IR d'aerogels de sílice ja han estat estudiats per diversos autors, la seva interpretació s'ha fet per comparació amb l'estructura i espectre del vidre silícic convencional. A partir de dades bibliogràfiques [12, 13] ha estat possible d'identificar la majoria de les bandes d'absorció dels espectres.

Els espectres obtinguts són molt similars entre ells (fig. 2.10) quedant palès que l'estructura de l'aerogel domina el senyal registrat i que els efectes de la presència de Fe_2O_3 són pràcticament imperceptibles tant des del punt de vista de l'existència de bandes característiques d'aquest compost com pel que fa a influència sobre l'estructura de SiO_2 de l'aerogel.

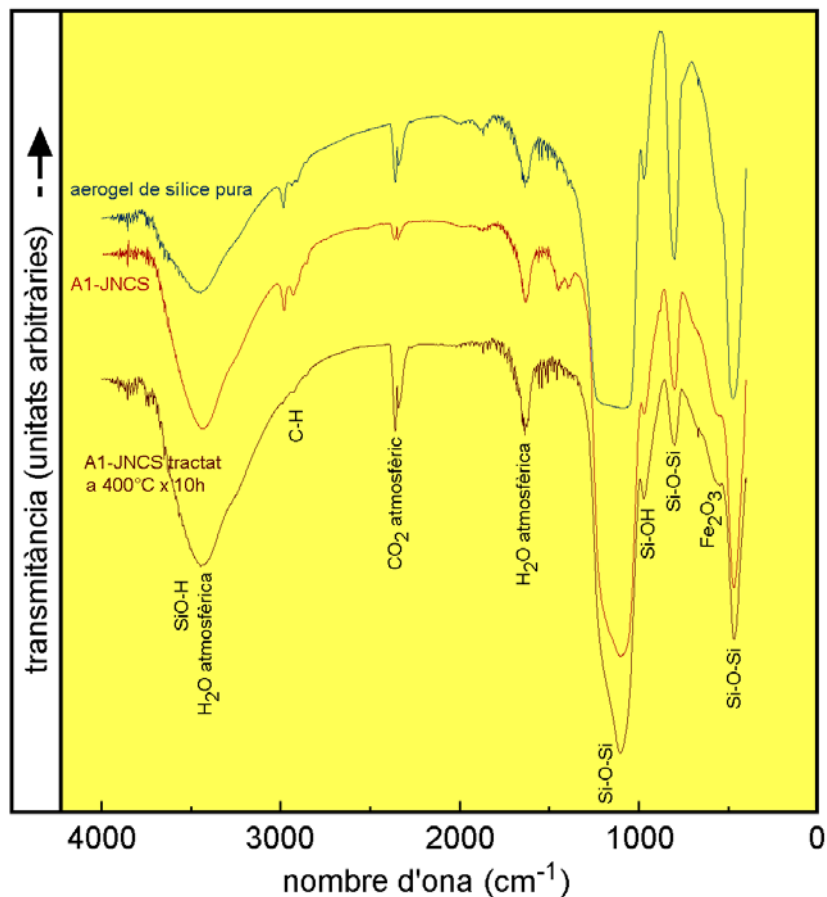


Fig. 2.10. Els espectres IR dels aerogels de sílice sempre mostren patrons molt similars, fins i tot en el cas dels nanocomposats.

La taula 2.3 mostra el conjunt de resultats comuns a totes les mostres. La presència de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hauria de donar diverses bandes d'absorció especialment a 560 i 640 cm^{-1} [14]. En aquesta regió que és annexa a una estreta banda corresponent a Si-O-Si s'hi observa un colze que podria pertànyer a Fe_2O_3 . Malgrat això, l'existència del colze (tot i que molt més suau) en l'espectre de l'aerogel convencional posa en dubte l'assignació d'aquesta banda a Fe_2O_3 .

D'altra banda les mostres que no s'han sotmès a tractament tèrmic mostren una sèrie de bandes d'absorció ben definides en el rang 2840-2975 cm^{-1} que molt probablement corresponen a enllaços tipus C-H tals com O- CH_2 i O- CH_3 que són grups orgànics residuals, aquests grups probablement desapareixerien per combustió en les mostres tractades.

Taula 2.3. Identificació de les principals bandes d'absorció presents en els espectres IR dels aerogels

nombre d'ona	origen	grup de vibració	modes*
3400	estructura de l'aerogel	SiO-H	estirament
1200-1000		Si-O-Si	estirament asimètric
972		Si-OH	estirament
800		Si-O-Si	estirament simètric
472		Si-O-Si	deformació
3446	atmosfèric o absorbit en l'aerogel	H ₂ O	
2360		CO ₂	
2342		CO ₂	
1636		H ₂ O	
668		CO ₂	

*estirament és el català per *stretch* i deformació per *bend* o *deformation*

2.3.3. Difracció de raigs X

La difracció de raigs X (XRD) és un mètode d'anàlisi de l'estructura cristal·lina dels sòlids [15]. Un dels fenòmens d'interacció entre els raigs X i la matèria és la dispersió o difusió elàstica. Aquest fenomen consisteix en la reemissió de radiació per part de la matèria irradiada amb la particularitat que la radiació és d'exactament la mateixa longitud d'ona que la que es fa incidir en la mostra. La dispersió elàstica és un fenomen d'interacció entre la radiació i els electrons de la matèria. Els electrons (i com a bona aproximació els mateixos àtoms) es comporten com a focus de radiació, en un sòlid desordenat els diversos feixos dispersats tindran relacions de fase aleatòries de manera que en una determinada direcció la intensitat dels feixos dispersats serà simplement la suma de les intensitats de tots els feixos dispersats en dita direcció. Ara bé, quan els àtoms difusors estan ordenats a l'espai, en algunes direccions hi ha interferències constructives entre els diversos feixos dispersats en dita direcció, aquesta situació es coneix com difracció. La intensitat dels feixos difractats serà molt major que la dels purament dispersats.

L'anomenada llei de Bragg relaciona matemàticament l'estructura ordenada d'un sòlid cristal·lí amb les orientacions d'incidència de radiació segons les quals hi haurà difracció.

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = \lambda \quad (\text{eq. 2.3})$$

on d_{hkl} és l'espaiat reticular entre dos plans d'índex de Miller hkl , θ_{hkl} és l'angle d'incidència del feix sobre el pla reticular (2θ és l'angle entre els feixos incident i difractat) i λ és la longitud d'ona de la radiació.

La difracció de pols és una de les variants de la tècnica de difracció de raigs X, generalment s'utilitza per a la identificació de fases cristal·lines tot i que també pot emprar-se per a determinar-ne. Consisteix en fer incidir radiació monocromàtica a la mostra, prèviament reduïda a pols, de cristalls d'escala micromètrica. Assumint que totes les orientacions cristal·lines són representades a la mostra, en tot moment s'acomplirà per a una fracció dels cristalls i per a cadascun dels plans reticulars la llei de Bragg independentment de l'angle d'incidència del feix sobre la mostra. El sistema de detecció recull la intensitat de la radiació difractada registrant l'angle entre el feix incident i el feixos difractats. Aquesta operació pot realitzar-se seqüencialment mitjançant un escombrat d'angle 2θ o bé de cop a partir d'un sistema de detecció multicanal. El gràfic resultant presenta pics d'intensitat de radiació al llarg d'un eix proporcional a l'angle 2θ . Per a una determinada longitud d'ona, cada fase cristal·lina presenta pics estrets a angles característics. Si la mostra conté més d'una fase, el difractograma mostrarà la superposició dels pics corresponents a cada fase.

Les mostres d'aerogel nanocomposat foren analitzades mitjançant un difractòmetre Siemens D-5000 de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona, es va utilitzar radiació X corresponent a la transició K_{α} del coure (1.542 \AA^{-1}). En tots els casos va enregistrar-se la intensitat difractada en el rang d'angle 2θ de 4° a 70° . Cal tenir present que els aerogels són materials amorfs i per tant no donen lloc a pics de difracció estrets. De tota manera, també hi ha una certa regularitat en l'estructura amorfa dels aerogels ja que les distàncies d'enllaç Si-O són relativament constants, i en general es formen partícules de SiO_2 que s'organitzen seguint models caracteritzables [16]. Aquest fet produeix l'aparició d'un ample pic situat en el rang 23° - 27° . Més interessant que aquest ample pic són els pics menys intensos i també més estrets que apareixen a valors majors d'angle 2θ . Aquests pics corresponen a les nanopartícules que conté l'aerogel nanocomposat (fig 2.11).

La relativament baixa cristal·linitat de les nanopartícules, lligada al fet que la seva mida és d'ordre nanomètric dóna lloc a aquests pics tan poc intensos i encara relativament amples. La fórmula de Scherer [17] permet donar una estimació de la mida dels cristalls. La identificació de la fase és difícil i en molts casos ambigua a causa de les similituds estructurals entre els diversos òxids de ferro. Malgrat això, la tècnica és útil per a fer un seguiment del procés de formació de partícules i els canvis de fase que s'esdevenen aplicant diversos tractaments tèrmics a l'aerogel.

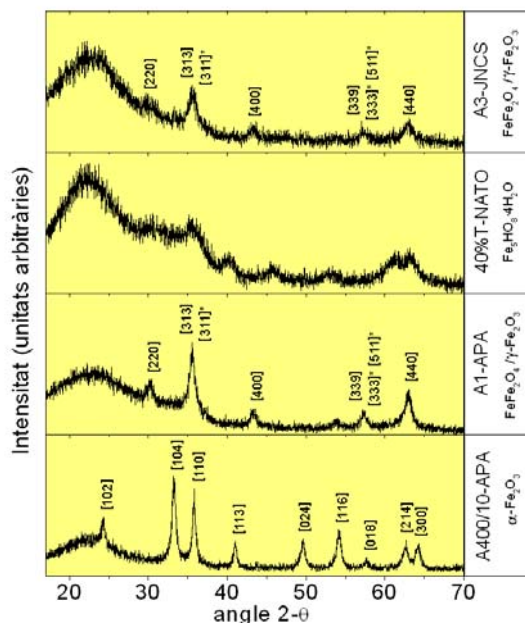


Fig. 2.11. Els difractogrames d'aerogels nanocomposats mostren un pic ample en el rang 23° - 27° que correspon a la sílice i pics més estrets a angles majors, la indexació dels quals permet la identificació de la fase portadora del ferro. Pels pics amb més d'un índex s'indica amb un asterisc l'indexació corresponent a magnetita.

2.3.4. Difusió de raigs X a angles petits (SAXS)

D'acord amb la llei de Bragg (eq. 2.3) no es poden mesurar espaiats reticulars de valor inferior a $\lambda/2$ i de manera general no únicament els espaiats reticulars, si no tampoc qualsevol organització d'elements de mida inferior a aquest llindar. Per l'altre extrem però no hi ha cap limitació, per bé que cristal·logràficament no hi hagi espaiats de mida major al més gran del eixos cristal·lins (a, b o c) sí que en alguns materials hi poden haver elements estructurals més o menys periòdics d'escala molt superior. Segons la llei de Bragg, la informació corresponent a aquests elements es concentraria a angles de difracció petits, més propers a 0° com majors siguin els elements estructurals. Una diferència fonamental és el grau d'ordre d'aquests elements estructurals grans que mai arribarà als nivells d'ordre dels àtoms en els cristalls, és a dir no s'obtiniran pics estrets de difracció si no diagrames en els quals la informació es troba molt més difosa [18].

La intensitat difosa és proporcional al nombre de 'partícules' difusores i al quadrat del nombre d'electrons de la 'partícula' difusora. Per aquesta raó, a la zona d'*small angle X-ray scattering*, SAXS (de $7 \cdot 10^{-4}$ a 7°) tots els diagrames mostren un decreixement de la intensitat difosa ja que disminuint l'escala investigada (és a dir augmentant l'angle de Bragg) disminueix també el nombre

d'electrons per 'partícula' estructural. Els diagrames SAXS es presenten com gràfics del logaritme de la intensitat de radiació difosa en ordenades i el logaritme del vector d'ona (q) en abscesses, on q és l'invers de l'espaiat de Bragg ($q=2\pi/d$) [19]. Típicament el decreixement observat obeeix a lleis de decreixement potencial (rectes en el diagrama SAXS) que comencen i acaben amb règims exponencials (colzes en el diagrama SAXS). S'han anat desenvolupant diferents expressions matemàtiques o lleis assignades a categories estructurals diverses (superfícies, superfícies fractals, interfases difoses, objectes fractals...) que descriuen les dependències experimentals observades per a cada rang d'angles estudiat, de manera que segons la llei o lleis que s'ajusten més a les dades es pot classificar el material sota estudi i extreure'n alguns paràmetres corresponents a la categoria estructural. Finalment també s'han desenvolupat expressions que unifiquen diversos règims estructurals.

Arran de la publicació del nostre primer article sobre els aerogels nanocomposats (vegeu l'apartat 2.4), la Dra. Marcela Fernández de la Universitat Nacional de La Plata a l'Argentina, va mostrar el seu interès a estudiar els nanocomposats mitjançant SAXS. A continuació es presenten els resultats de les primeres investigacions amb dites mostres. L'adquisició de les dades es va realitzar a l'estació SAXS D11A [20] del *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron* de Campinas al Brasil.

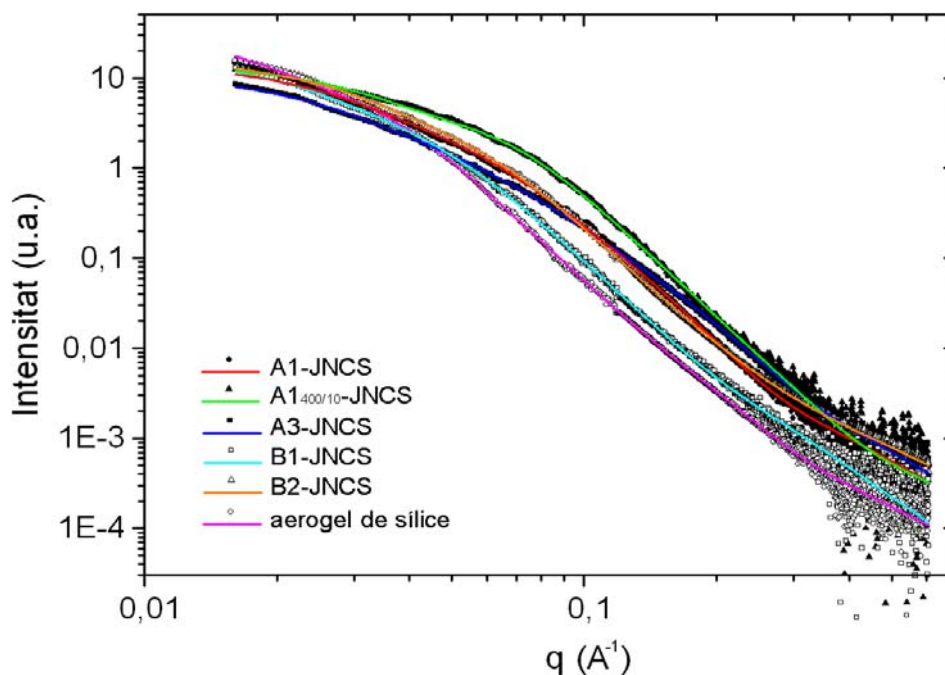


Fig. 2.12. Diagrames de SAXS de les mostres d'aerogels nanocomposats del *Journal of non-Crystalline Solids*, Vol. 285 (2001) 37-43, també hi ha les corbes corresponents a la mostra A1 tractada tèrmicament i a un aerogel sense partícules d'òxid de ferro. Els punts corresponen a les dades experimentals i les línies als ajustos teòrics.

La finalitat de l'estudi era la caracterització de les partícules d'òxid de ferro de manera que es van enregistrar diagrames SAXS en el rang d'angles 2θ de $2 \cdot 10^{-3}$ a 0.1° que cobreix el rang de diàmetres d'uns 15 nm a 0.2 nm. La figura 2.12 mostra el conjunt de mesures realitzades, totes les corbes són del mateix tipus, fins i tot la feta per una mostra d'aerogel no nanocomposat. Així doncs el senyal que domina la difusió és la porositat de l'aerogel i no la diferència de densitat electrònica entre la sílice i l'òxid de ferro. Les corbes experimentals es van ajustar mitjançant un model (*unified function* de Beaucage, [21]) que té en compte dues mides de partícula i unifica dues de les lleis més comunes: la de Porod, que permet avaluar la morfologia i estructura d'interfases a partir de l'exponent d de la funció intensitat ($I(q) \propto 1/q^d$) i la de Guinier que introdueix el concepte de radi de girament o *gyration* que està relacionat amb la distribució de les mides i formes de les partícules al voltant de la partícula mitjana.

Els paràmetres dels ajustos a les corbes experimentals d'acord amb el model de la *unified function* donen lloc a dos radis de partícula diferents (assumint partícules de geometria esfèrica) amb els seus corresponents paràmetres relacionats amb els exponents de la llei de Porod (p i p_s). La taula 2.4 mostra els valors dels ajustos per a cadascuna de les mostres.

Taula 2.4. Paràmetres estructurals derivats de l'ajust teòric a les corbes de SAXS

mostra	radi primari (Å)	P	radi secundari (Å)	P_s
A1-JNCS	65	4.0	13	2.5
A1-JNCS _{400/10}	80	3.2	17	2.9
A3-JNCS	84	2.8	15	3.0
B1-JNCS	96	3.6	26	3.4
B2-JNCS	75	4.1	12	2.9
aerogel pur	126	4.2	21	3.0

Les diferències entre les diverses mostres són relativament febles, la necessitat d'un radi secundari per a la mostres sense partícules d'òxid de ferro fa pensar que ambdós radis fan referència a partícules de sílice, els paràmetres p indiquen en general superfícies fractals [19] és a dir que els elements de radi secundari estarien envoltant elements de radi primari, els valors de p superiors a 4 són de difícil interpretació en el context dels aerogels ja que típicament indiquen interfases difoses. Pel que fa a les partícules de radi secundari els valors de p_s suggereixen un fractal de massa típic de col·loïds entrellaçats. Aquests resultats són completament preliminars, és previsible la continuació d'aquests estudis ampliant el rang d'angles investigat estenent-lo a altres mostres.

2.3.5. Microscòpia electrònica

Hi ha diversos instruments i tècniques de microscòpia electrònica, tots ells dirigeixen un feix d'electrons a la mostra i permeten obtenir-ne una imatge [22]. Per a la caracterització d'aerogels nanocomposats se n'han emprat dues, la microscòpia d'escandellatge o rastreig (SEM) i la de transmissió (TEM).

2.3.5.1. La microscòpia electrònica d'escandellatge (SEM)

La SEM fóra l'equivalent electrònic al microscopi òptic de reflexió i s'empra fonamentalment per mostres massisses (*bulk*), un feix d'electrons d'entre 0.5 i 10 nm de diàmetre es dirigeix a la mostra escombrant-ne una certa regió, els electrons que reflecteix la mostra són els que s'utilitzen per a construir la imatge. Les principals fonts de contrast són la topografia (en relació als canvis de l'angle d'incidència del feix amb la mostra), la orientació cristal·logràfica i els camps magnètics i electrostàtics propers a la superfície de la mostra. La resolució que pot obtenir-se amb aquesta tècnica es situa a l'ordre submicromètric.

Van fer-se diversos assajos de visualització d'aerogels amb la tècnica SEM a través del servei de microscòpia electrònica de la Universitat Autònoma de Barcelona. Els aerogels són aïllants de manera que per tal d'evitar la generació de càrregues electrostàtiques es van recobrir les mostres amb una fina capa d'or. La resolució de la tècnica no és suficient per a poder obtenir bones imatges, la distinció entre partícules i matriu d'aerogel no fou possible i únicament en algunes imatges va detectar-se la microestructura dels aerogels (fig. 2.13).

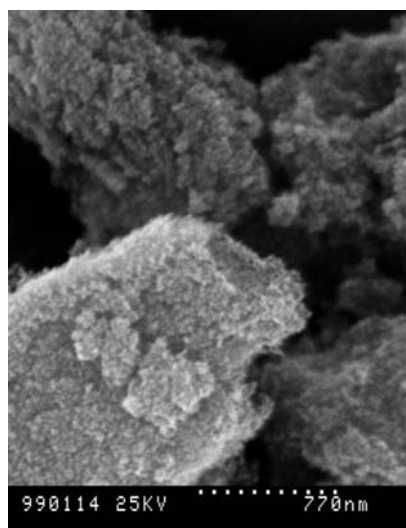


Fig. 2.13. Imatge de SEM d'un aerogel segons la síntesi B400/10-APA. La superfície de l'aerogel mostra una certa rugositat a l'escala de desenes de nanòmetres

2.3.5.2. La microscòpia electrònica de transmissió (TEM)

La TEM és un tipus de microscòpia en la qual la mostra és irradiada amb un feix uniforme d'electrons d'una certa energia (100 keV-3 MeV) que travessa la mostra, així doncs és adient per mostres en forma de capes primes. El seu funcionament es basa en els microscopis òptics convencionals, hi ha el mateix tipus d'elements: font lluminosa (electrònica) d'intensitat variable i lents (magnètiques) que transformen el feix de la font, primer convertint-lo en convergent i després concentrant-lo en un punt quan ja ha travessat la mostra per a la posterior ampliació i visualització de la imatge. La imatge consisteix en un mapa de distribució electrònica i és visualitzada a través d'una pantalla fluorescent.

Els electrons són partícules que pel fet de tenir càrrega interaccionen fortament amb la matèria. Aquesta interacció és la font de contrast però també per aquesta raó la mostra ha de ser molt prima (5nm-0.5µm per electrons de 100 keV). Hi ha tres tipus d'interaccions fonamentals entre els electrons i la mostra:

- i) la dispersió elàstica, que només comporta un canvi de direcció dels electrons però sense pèrdua energètica, segons l'angle de canvi de direcció es parla de dispersió de baixos angles en que la interacció electró-àtom és mínima i de retrodispersió en que hi ha un important interacció amb el nucli atòmic.
- ii) la difracció d'electrons, de manera similar a la difracció de raigs X (vegeu l'apartat 2.3.3) quan un feix d'electrons travessa un medi periòdic, l'ona electrònica dels electrons dispersats interfereix constructivament amb l'ona del feix primari generant feixos electrònics en determinades direccions d'acord amb la llei de Bragg (eq. 2.3).
- iii) la dispersió inelàstica, fonamentalment es tracta d'una interacció entre els electrons del feix amb els electrons dels àtoms de la mostra. Entre aquests electrons es produeix un intercanvi d'energia que comporta excitació electrònica amb generació de parells electró-forat i raigs X per reorganització dels electrons dels àtoms.

Depenent del mode d'operació es dóna major protagonisme a un o altre mecanisme generador de contrast, els microscopis de transmissió electrònica tenen 2 modes de visualització d'imatge bàsics: i) l'anomenat mode de camp clar (*bright field*) en el qual la obertura de l'objectiu és molt petita recollint únicament els electrons del feix primari o els que han estat dispersats un angle molt petit. ii) l'anomenat mode de camp fosc (*dark field*) en el qual la imatge es forma a partir d'un dels feixos d'electrons difractats, aquest mode d'operació permet la separació entre fases de diferent estructura o orientació cristal·lina. Focalitzant sobre una única fase policristal·lina també poden

obtenir-se imatges que recullen tots els feixos difractats formant imatges de l'espai recíproc molt útils per a la identificació de la fase, les imatges d'interferència entre electrons primaris i difractats s'utilitzen per crear imatges d'alta resolució (on s'arriben a veure els àtoms), és l'anomenat mode d'alta resolució. Finalment alguns microscopis inclouen el mode de microanàlisi o microsonda que permet establir diferències composicionals i que recull la informació a partir de la radiació i els electrons emesos per interacció inelàstica.

Diverses mostres d'aerogels nanocomposats van ser visualitzades a través d'un microscopi elèctronic de transmissió Phillips CM30 dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona, que té un voltatge màxim de treball de 300 kV. Una de les principals dificultats en la realització de micrografies TEM en aerogels és la preparació de la mostra. Davant de la impossibilitat de tallar l'aerogel en làmines de mida submicromètrica es va optar per situar pols d'aerogel en suspensió en un líquid no reactiu i una gota d'aquest tipus de suspensió fou situada en una micrograella revestida de carboni (per tal que condueixi l'electricitat). La utilitat de la microscòpia TEM per a la caracterització dels aerogels és relativa, ja que al ser materials amorfs l'objectiu hauria de ser la visualització de la morfologia que com ja s'ha dit és d'escala nanomètrica. Només en casos excepcionals serà possible obtenir bones imatges d'aquesta morfologia [23], a més cal tenir present que el mètode de preparació emprat (immersió en un líquid) destruirà en part aquesta estructura. Per aquestes mostres, l'objectiu de la microscopia TEM no serà doncs l'accés a aquesta morfologia, si no la detecció i caracterització de les partícules d'òxid de ferro. Per aquest propòsit el mode de camp fosc és el més indicat ja que les partícules tenen una cristal·linitat que tot i ésser baixa, és molt superior a la de la matriu d'aerogel. Així, en el mode de camp fosc les partícules d'òxid de ferro apareixen molt més brillants que la matriu d'aerogel ja que per aquesta només contribueixen a la intensitat total els electrons que han estat dispersats angles molt grans (electrons retrodispersats) mentre que les partícules amb òxid de ferro tenen a més, la contribució d'electrons difractats.

Les imatges permeten per tant fer una estimació força fiable de la mida de les partícules establint-ne la distribució de mides i la mitjana, i verificant-ne la seva naturalesa nanomètrica, en alguns casos també poden obtenir-se bons diagrames de difracció d'electrons que permeten la identificació de la fase cristal·lina de les partícules (fig. 2.14). D'altra banda també es pot tenir accés al grau d'homogeneïtat del compost, el grau de cristal·linitat i la morfologia dels nanocristalls.

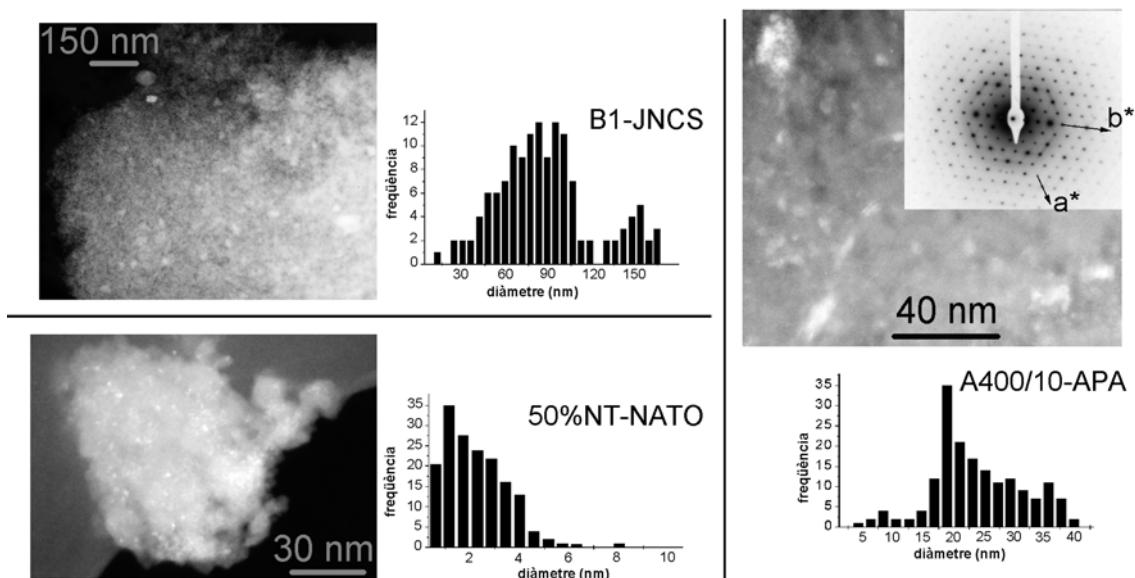


Fig. 2.14. El mode camp fosc permet obtenir imatges d'aerogels nanocomposats en que s'aprecien clarament les partícules d'òxid de ferro incloses en la matriu d'aerogel. Això permet fer-ne el comptatge i en algun cas la difracció d'electrons.

2.3.6. Magnetometria SQUID

El magnetòmetre SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) és un aparell que permet detectar valors de magnetització extremadament petits, el seu component fonamental és un interferòmetre quàntic que és format per un anell superconductor amb una o dues unions Josephson acoblat inductivament amb un circuit on al seu torn s'indueixen corrents a causa del moviment de la mostra [24].

A causa de les propietats dels materials superconductors (resistivitat nula i diamagnetisme perfecte), la quantitat de flux de camp magnètic que travessa un anell superconductor tendeix a romandre constant. Mitjançant les unions febles o Josephson (zones de l'anell on el corrent crític és menor que a la resta de l'anell) és possible fer entrar flux a dins de l'anell sense fer transitar tot l'anell. La quantitat de flux que pot entrar està quantitzada i cada cop que hi entra una unitat de flux (o fluxó) el corrent que circula per l'anell cau sobtadament. Mesurant les oscil·lacions del corrent que circula dins de l'anell es pot mesurar la quantitat de fluxons que han entrat i que són proporcionals a la magnetització de la mostra.

La mostra és situada i desplaçada a través d'un sistema de 3 bobines concèntriques configurades d'una forma determinada. El corrent induït en les

bobines causat pel moviment de la mostra és transformat i enviat en forma de flux magnètic cap a una de les unions Josephson de l'interferòmetre quàntic. Part de les mostres d'aerogels nanocomposats foren caracteritzades magnèticament mitjançant un magnetòmetre SQUID (Quantum Design MPM-2) del Laboratori UB-Xerox per a la recerca en magnetisme situat a la Universitat de Barcelona (UBX).

Van realitzar-se dos tipus de mesures:

-Cicles d'histèresi: són mesures de la magnetització de la mostra en funció del camp magnètic extern. Aquestes mesures permeten fer una estimació del moment magnètic de saturació per unitat de massa de ferro, la qual cosa ens permetria deduir-ne l'estat d'oxidació i la fase cristal·lina. Malgrat això, es comprova que part del ferro es perd al realitzar l'assecat supercrític de manera que és difícil saber amb fiabilitat la quantitat real de ferro a la mostra. Això, afegit al fet que pot haver-hi més d'una fase d'òxid de ferro en un determinat aerogel, fa que els cicles d'histèresi no permetin, per aquestes mostres, determinar la fase magnètica. D'altra banda, sí que permeten distingir entre un comportament sense pèrdues per histèresi ((super)paramagnètic) (fig. 2.15) i un comportament amb pèrdues².

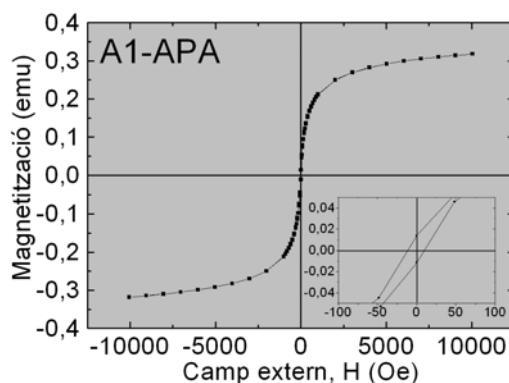


Fig. 2.15. Cicle d'histèresi característic d'un material superparamagnètic: sense pèrdues per histèresi

-Corbes de ZFC-FC: aquest tipus de mesures són també mesures de magnetització però en aquest cas en funció de la temperatura i sota un camp extern fix [25]. La branca ZFC (Zero Field Cooled) es registra havent refredat la mostra des d'una temperatura superior a la temperatura de transició magnètica de la mostra, mentre que la branca FC (Field Cooled) es registra havent refredat la mostra en presència de camp magnètic extern. Les mostres

² Els materials amb pèrdues per histèresi s'anomenen de vegades ferromagnètics en sentit general, tot i que en realitat poden ser ferromagnètics, ferrimagnètics, speromagnètics o sperimagnètics.

amb interaccions magnètiques mostren divergència entre les branques ZFC i FC per sota de la seva temperatura de transició. Pel cas de sistemes de nanopartícules magnètiques tals com els aerogels nanocomposats encara pot extreure's més informació: d'una banda la branca ZFC acostuma a tenir un màxim de magnetització (fig. 2.16), aquest màxim està relacionat amb la temperatura mitjana de bloqueig magnètic que al seu torn està relacionada amb la mitjana de la distribució de grandàries de partícula [26]. A través del gràfic $1/M$ vs. T i ajustant una recta als punts d'alta temperatura de la branca FC poden fer-se consideracions sobre el tipus d'interacció magnètica entre les partícules. Si la recta passa per l'origen el sistema no té interacció interpartícula, si la recta talla l'eix de temperatures en valors positius el règim d'interacció entre les partícules és ferromagnètic, mentre que si talla l'eix a valors negatius, el règim d'interacció és antiferromagnètic [25].

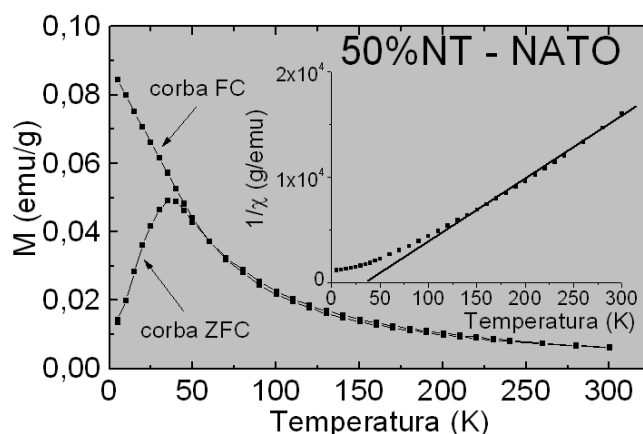


Fig. 2.16. Corbes ZFC i FC obtingudes en una mostra d'aerogel nanocompostat, la divergència entre ambdues corbes permet deduir la presència d'una fase ferromagnètica de mida nanomètrica. El règim d'interacció entre les partícules pot extreure's de la corba FC, en aquest cas és ferromagnètic.

2.3.7. Magnetometria VSM

El magnetòmetre VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*), de manera similar a l'SQUID, és un dispositiu capaç de mesurar la magnetització de la mostra en funció d'un camp magnètic extern. Es tracta d'un mètode clàssic d'inducció magnètica que aprofita la llei de Faraday [27], aquesta llei estableix que les variacions de flux magnètic ($d\Phi/dt$) a través de la superfície que tanca un circuit elèctric creen una diferència de potencial (ΔV) que genera un corrent que s'oposa a la variació del flux:

$$\Delta V = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (\text{eq. 2.4})$$

En el VSM la mostra es situa al centre d'un solenoide sota l'acció d'un camp magnetitzant, la mostra es fa vibrar perpendicularment al camp a una freqüència d'uns 80 Hz, i es mesura la diferència d'inducció entre una regió amb i sense mostra.

Diverses mostres d'aerogel nanocomposat van ser analitzades amb un magnetòmetre VSM (Oxford Instruments 1.2T) del departament de Física de la Universitat Autònoma de Barcelona. Van obtenir-se corbes d'histèresi a temperatura ambient que van permetre de caracteritzar les mostres i distingir entre els diversos comportaments magnètics (fig. 2.17).

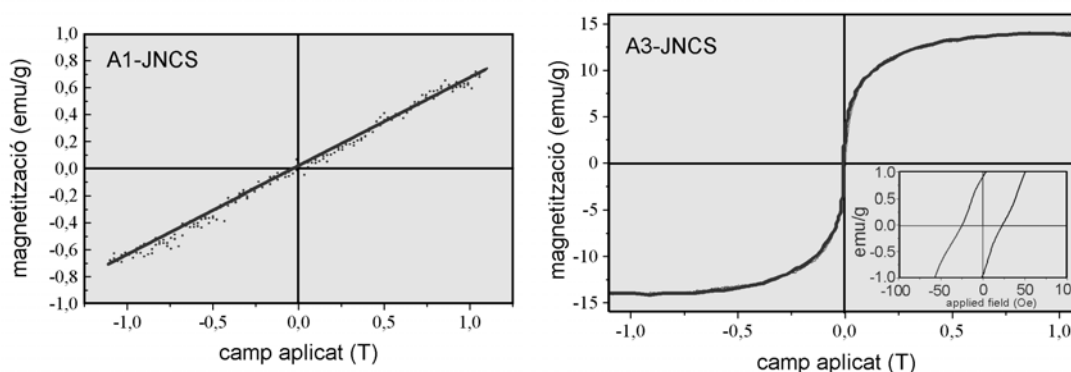


Fig. 2.17. Corbes de magnetització enregistrades amb un VSM. La mostra A1-JNCS mostra un comportament paramagnètic mentre que la A3-JNCS mostra un comportament superparamagnètic.

2.3.8. Espectroscòpia Mössbauer

L'espectroscòpia Mössbauer (MS) és un mètode d'anàlisi que es fonamenta en l'efecte ressonant homònim. De forma general, es podria dir que permet visualitzar les energies de transició nuclear de determinats àtoms (en particular de l'isòtop ^{57}Fe). El valor d'aquestes energies, així com el nombre de nivells existents està relacionat amb l'entorn cristal·loquímic i el règim d'interacció magnètic de l'àtom ressonant. La seva anàlisi permet deduir propietats estructurals, químiques i magnètiques de la mostra sota estudi [28].

Els fonaments d'aquesta tècnica són tractats en profunditat en el tercer capítol d'aquesta tesi. En el cas particular de les mostres d'aerogel nanocomposat amb partícules amb ferro, la tècnica permet caracteritzar la fase portadora dels àtoms de ferro.

Les mostres d'aerogel nanocomposat foren analitzades sistemàticament a un mínim de dues temperatures (300K i 80K) amb un espectròmetre convencional amb geometria de transmissió, localitzat a l'Institut de Ciència de Materials de

Barcelona. Per algunes mostres van realitzar-se espectres addicionals a 4.2K. Finalment, per algunes mostres es va realitzar una caracterització més exhaustiva amb un espectròmetre equipat amb un parell de bobines de material superconductor que permeten l'aplicació d'un camp extern de fins a 6 tesles. Aquest espectròmetre es troba al *Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé* de la Universitat del Maine a LeMans. Les mesures en aquesta universitat van realitzar-se en el marc d'una col·laboració amb el Dr. Jean Marc Grenèche que es va concretar en un parell d'estades bimensuals al citat laboratori; mercès a dues beques d'estades a l'estranger de la Generalitat de Catalunya.

Les mesures fetes han permès establir sense dubtes que tots els àtoms de ferro dels aerogels nanocomposats (incloent-hi totes les síntesis assajades) es troben en l'estat d'oxidació 3+ al qual, en estats $\text{Fe}^{3+}(\text{IV})$ i $\text{Fe}^{3+}(\text{VI})$ en configuració *high-spin* corresponen valors de desplaçament isomèric d'entre 0.1 i 0.9 [29] (fig. 2.18).

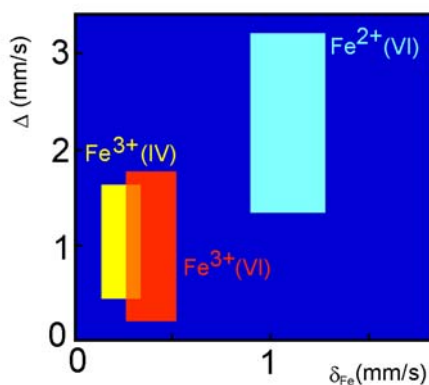


Fig. 2.18. El desplaçament isomèric (δ_{Fe}) i el trencament quadrupolar (Δ) permeten la distinció entre compostos d'*spin* elevat fèrrics i ferrosos [29].

La relaxació superparamagnètica, que està lligada a la naturalesa nanomètrica de les partícules amb ordenament magnètic, s'ha detectat en la majoria de mostres. Aquest fenomen consisteix en la fluctuació de la magnetització de partícules monodomini entre les diverses orientacions de fàcil magnetització, separades per barreres energètiques [30]. En relació a les mesures Mössbauer el fenomen produeix que per a un conjunt de mesures a temperatures cada cop menors, el doblet d'alta temperatura vagi desapareixent i transformant-se en un sextet [31], (fig. 2.19). Sobre aquest fenomen es donaran més detalls a l'apartat corresponent (3.1.7.5), aquí es vol simplement remarcar que per una mostra formada per nanopartícules d'una determinada fase amb ordenament magnètic, pot definir-se una temperatura anomenada de bloqueig en la qual

l'espectre presenta una relació 1:1 entre el sextet característic de la fase magnètica i un doblet (o singlet) de naturalesa dinàmica (degut a la relaxació superparamagnètica).

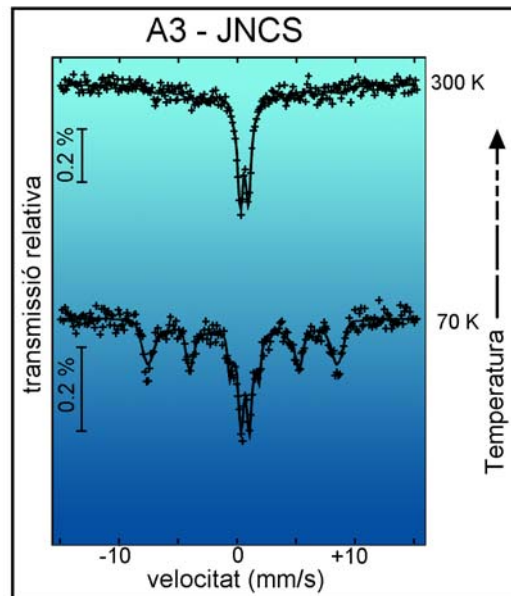


Fig. 2.19. La relaxació superparamagnètica és un fenomen dinàmic que produeix canvis en l'espectre Mössbauer, característicament l'aparició a baixa temperatura d'un sextet a costa d'un doblet d'alta temperatura

La temperatura de bloqueig depèn de l'energia de la barrera, aquesta és funció de l'anisotropia magnètica de la partícula i del seu volum. D'altra banda les interaccions entre les partícules també actuen sobre la temperatura de bloqueig. Si es té present que a les mostres reals:

- i) sempre existeix una distribució de volum de partícula i que aquesta distribució actua sobre l'energia de la barrera tant pel que fa al volum com a l'anisotropia (pensem en l'anisotropia de forma i de superfície),
- ii) pot haver-hi interaccions entre les diverses partícules,
- iii) pot haver-hi més d'una fase amb ordenament magnètic,

l'anàlisi rigorosa dels espectres esdevé complicada i la relació quantitativa entre mida de partícula i temperatura de bloqueig no és evident. De tota manera la distribució de camps hiperfins associada a la distribució de mides permet analitzar-la en termes de modalitat i dispersió i permet la comparació de mostres similars.

Els estudis amb camp extern han posat de manifest l'increment de resolució que introdueix l'aplicació del camp permetent determinar de forma precisa quines fases hi ha a la mostra i en quines proporcions. Així, per exemple a l'article aparegut al volum *Magnetic Storage Systems Beyond 2000* de les *NATO Science Series* la fase de les nanopartícules que s'hi descriuen era controvertida i es dubtava entre maghemita, hematites i ferrihidrita, al final s'apuntava la maghemita com a fase més probable. Mesures Mössbauer posteriors amb camp magnètic extern han permès veure que en realitat la fase d'aquestes partícules és ferrihidrita (fig. 2.20).

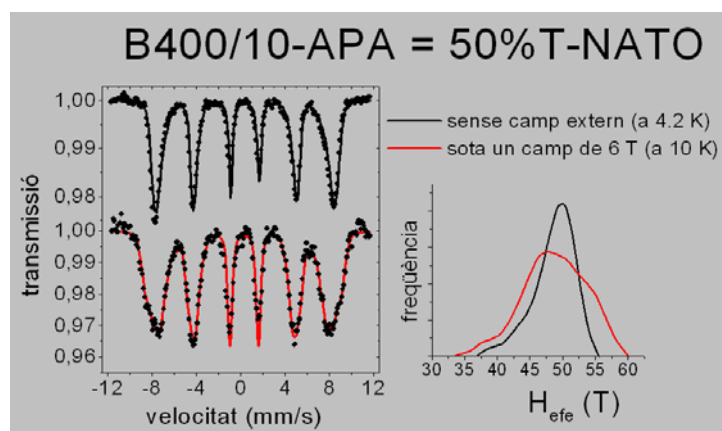


Fig. 2.20. L'espectroscòpia Mössbauer amb camp extern permet distingir fàcilment entre els diversos comportaments magnètics. En aquest cas la mostra B400/10 – APA mostra un comportament speromagnètic

2.4. Articles publicats sobre aquest tema

A continuació s'adjunten en ordre cronològic un total de 4 articles relacionats amb els aerogels nanocomposats amb partícules d'òxid de ferro:

Silica Aerogel-Iron Oxide Nanocomposites: Structural and Magnetic Properties
Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 285 (2001) 37-43
Ll. Casas, A. Roig, E. Rodríguez, E. Molins, J. Tejada i J. Sort

Magnetic Aerogels

Magnetic Storage Systems Beyond 2000. Nato Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry Vol. 41, pp 391-394, (2001). Kluwer Academic Publishers, George C. Hadjipanayis (editor).
Ll. Casas, A. Roig, M. Moner-Girona, E. Molins, J. Asenjo, J. Tejada i J.M. Grenèche.

Iron oxide nanoparticles hosted in silica aerogels.

Applied Physics A, 74, 591-597 (2002)
Ll. Casas, A. Roig, E. Molins, J.M. Grenèche, J. Asenjo i J. Tejada.

Silica Aerogel-Iron Oxide Nanocomposites: Recoverable Catalysts in Conjugate Additions and in the Biginelli Reaction

Tetrahedron 59 (2003) 1553-1556
S. Martínez, M. Meseguer, E. Rodríguez, Ll. Casas, E. Molins, M. Moreno-Mañas, A. Roig, R.M. Sebastián i A. Vallribera.

D'aquests 4 articles, els tres primers tracten purament la síntesi i caracterització d'aerogels nanocomposats amb partícules d'òxid de ferro. En ells s'han assajat les diverses síntesis i tècniques de caracterització que s'han explicat a l'apartat anterior. En contraposició amb el citat apartat, als articles s'hi poden trobar els detalls i la discussió sobre cada tipus particular de mostra mentre que s'ometen molts detalls sobre les tècniques de caracterització emprades ja que per qüestions de brevetat i assumptió d'un cert coneixement de base per part del lector, en els articles els fonaments de les tècniques són explicats molt escadusserament o no ho són en absolut.

El quart i darrer article és el fruit d'una col·laboració entre l'Institut de Ciència de Materials i el Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, és un exemple del desenvolupament d'aplicacions per als productes sintetitzats. La cerca de propietats de catàlisi per als aerogels de ferrihidrita ha estat una tasca realitzada pel grup de recerca de la UAB encapçalat per en Marcial Moreno i n'Adelina Vallribera fora de l'abast de la present tesi.



ELSEVIER

Journal of Non-Crystalline Solids 285 (2001) 37–43

JOURNAL OF
 NON-CRYSTALLINE SOLIDS

www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Silica aerogel–iron oxide nanocomposites: structural and magnetic properties

Ll. Casas^a, A. Roig^a, E. Rodríguez^a, E. Molins^{a,*}, J. Tejada^b, J. Sort^c

^a Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus Universitat de Barcelona (UAB), 08193 Bellaterra, Catalunya, Spain

^b Xerox Laboratory for Magnetics Research (UBX), Universitat de Barcelona, Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona, Catalunya, Spain

^c Department of Physics, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Catalunya, Spain

Abstract

Magnetic nanocomposites formed by iron oxide particles hosted in silica aerogels pores have been synthesized by sol–gel processes and supercritical evacuation of the solvent. Two iron-containing salts have been essayed: (A) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and (B) $\text{FeNa}(\text{EDTA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The synthetic routes made use of the gel pores as nanoreactors. Structural and magnetic properties have been studied by combining X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption isotherms, transmission electron microscopy (TEM), ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and vibrating sample magnetometry (VSM). The nanocomposites properties, i.e., phase of the iron oxide, monolithic integrity, particle size distribution and magnetic phase dilution vary with the chosen synthetic path. The use of EDTA complex as a nanoparticle precursor increases the average pore diameter of the matrix. The nanocomposites are good candidates for applications in the field of magneto-optical sensors and magnetic devices due to their attractive properties, including soft magnetic behavior, low-density and electric resistivity. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 61.43.G; 81.05.Y; 76.80; 75.50

1. Introduction

It is well known that SiO_2 aerogels have unique properties such as large surface area, small pores, good transparency, good electrical, acoustic and thermal insulations and others. These properties provide the material with a large spectrum of potential applications, among others, as insulators, catalysts, particle detection devices, liquid storage, etc. However, the possibilities of the aerogels do

not end here, composites formed by particulates trapped in a matrix of aerogel represent a new generation of hybrid materials with intermediate and mixed properties.

The synthesis of composites consisting of nanosized iron oxide particles in a silica matrix is not a completely new subject. Such composites have been studied with the main focus on their magnetic properties [1], magneto-optic properties [2,3], catalytic properties [4] or as a way to understand complex magnetic phenomena (quantum tunneling, surface magnetization, etc.) [5]. Silica aerogels can cover this range of applications and, in some cases, can be an alternative to xerogels or glass matrices. Moreover, an aerogel matrix

* Corresponding author. Tel.: +34-93 580 18 53, fax: +34-93 580 57 29.

E-mail address: elies.molins@icmab.es (E. Molins).



Fig. 1. Example of a magnetic aerogel attracted by a NdFeB magnet. The aerogel correspond to sample A3 (see text).

could also be useful in applications originally thought for organic matrices: new magnetic [6] or magneto-optic [7] devices.

We report here on several synthetic paths that produce nanocomposites of iron oxide particles in an aerogel matrix. Each synthesis route produces a different composite. The major differences are associated with the type of iron oxide phase and its particle size. Both factors have a direct impact on the magnetic behavior of the resulting product. An

example of a magnetic aerogel, A3 (see text in Section 2) is illustrated by Fig. 1.

2. Experimental procedure

Synthesis of a silica aerogel is achieved by supercritical drying of a gel. The gel formation occurs by means a set of hydrolysis and condensation reactions of a silicon alkoxide (TEOS or TMOS) in an alcoholic solution (ethanol or methanol) promoted by the presence of water and an acid or basic catalyst. Table 1 gathers detailed information about the quantities of reactants used in each synthesis. A Fe/Si mass ratio greater than 0.40 results in bad gelations and precipitation of iron oxide/hydroxide before drying the gels. Samples were placed into pyrex test tubes, the gels were covered with solvent during aging and kept at 40°C until they were supercritically dried. Drying was performed under the hypercritical conditions of the solvent in a computer-controlled plant. Methanol critical parameters are $p_c = 79$ bar and $T_c = 240^\circ\text{C}$ and the corresponding values for ethanol are $p_c = 62$ bar and $T_c = 243^\circ\text{C}$. For selected samples, after the drying process, a heat treatment was applied to test the thermal stability of the products. Two main routes have been essayed:

(A) A hydrated iron salt ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) was dissolved (1.5 M) in an alcohol (methanol or ethanol) [8] and added to the silicon alkoxide (TMOS or TEOS). The polymerization of the alkoxide was directly supplied by the water present in the iron salt, although in some synthesis

Table 1
Sample preparation parameters

Synthesis	Gel precursor	Solvent ^a	H ₂ O ^b	Iron oxide precursor	Fe/Si (mass ratio)	Catalyst	Gelling time (days)
A1	TEOS	EtOH, 2.3	1.8	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.4	–	11
A2	TEOS	EtOH, 2.3	4.6	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.4	–	11
A3	TMOS	MeOH, 2.3	1.8	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.4	NH ₃	9
B1	TEOS	EtOH, 6.4	7.5	$\text{FeNa}(\text{EDTA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.06	HCl	2
B2	TMOS	MeOH, 3.3	1.8	$\text{FeNa}(\text{EDTA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.4	NH ₃	8

^a The number indicates the moles of solvent per equivalent of precursor.

^b In moles per equivalent of precursor taking into account the H₂O of the iron oxide precursor.

extra water was also added in order to reach a higher water/metal alkoxide ratio, closer to the 4:1 ratio used for pure silica aerogel synthesis. (B) A metallic complex ($\text{FeNa(EDTA)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) was used instead of the iron nitrate salt with the double aim of avoiding a strong chemical bonding between the iron oxide and the matrix and of increasing the pore diameter [9]. Given the low-solubility of this complex in alcohol, mixtures of $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ and $(\text{FeNa(EDTA)} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ were also essayed.

Resulting aerogels were characterized by using X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption isotherms and transmission electron microscopy (TEM). Magnetic properties were analyzed using ^{57}Fe Mössbauer spectrometry and vibrating sample magnetometry (VSM). Selected samples are currently being evaluated in catalytic reactions.

3. Results

3.1. Structural properties

3.1.1. N_2 adsorption isotherms

N_2 adsorption isotherms measurements were made in a single point surface areameter (Micromeritics ASAP 2000) that uses the Brunauer, Emmett and Tellet (BET) data processing. Data analysis reveals that all samples have surface areas in the range of hundreds of m^2/g . It is noticeable that samples A1 and A3 have a very high surface area ($\sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$) even though they have a 0.4 Fe/Si mass ratio.

By combining the density measurements with data from BET, some considerations about the aerogel structure can be made: assuming that the nanocomposite aerogel consists only of SiO_2 and

iron oxide we can calculate a porosity value. That value can be compared with the experimental porosity derived from the BET measurements of pore volume per gram of sample. Values are given in Table 2.

3.1.2. X-ray diffraction

XRD patterns were recorded between 4° and 70° of 2θ using a Siemens D-5000 diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation. The XRD patterns (not shown) exhibit the broad silica peak at $2\theta = 23^\circ\text{--}27^\circ$, the iron oxide nanoparticles produce smaller and narrower peaks. The low-intensity of the peaks as well as the structural similarities between the several iron oxide phases makes the phase identification from the XRD patterns ambiguous. However, some phase assignments were possible (see Table 3). The clearer phase identification was in the case of A1 where the diffraction peaks were assigned to a poorly ordered iron oxide hydroxide defined as '6-line ferrihydrite' ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), [10].

The patterns of the thermal treated samples (up to 400°) show the same features as those of the untreated ones, only a slight narrowing of the lines is observed. For higher temperature treatments ($>400^\circ$) there is a significant crystal growth and, a phase transition to hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) occurs in all samples.

3.1.3. Transmission electron microscopy

Observations were made by using a drop of a suspension of powdered sample in heptane placed on a carbon coated grid in a Phillips CM30 300 kV microscope. The iron oxide particles can be more easily imaged in the dark field mode due to the larger crystallinity of the particles compared with the amorphous nature of the aerogel matrix. Thus, in the dark field TEM pictures of Fig. 2,

Table 2
Aerogels density, porosity and BET results

Sample	Density (g/cm^3)	Calculated porosity (%)	BET analysis porosity (%)	BET surface area (m^2/g)	Average pore \varnothing by BET (\AA)
A1	0.52	60	57	603	73
A2	0.37	84	85	212	302
A3	0.44	81	75	619	110
B1	0.21	90	68	347	379
B2	0.44	82	71	440	210

Table 3

Iron oxide phase assignation of the different aerogels and average crystallite size estimated by applying the Scherer's formula to powder diffractograms

Sample	Iron oxide phase	Estimated mean size (nm) ^a
A1	Ferrihidrite ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	7
A2	Amorphous iron oxide	–
A3	Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) or magnetite (Fe_3O_4)	10
B1	Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) or magnetite (Fe_3O_4)	40
B2	Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) or magnetite (Fe_3O_4)	10

^a Applying Scherer's equation.

the individual silica particles that constitute the aerogel are not clearly distinguished and appear as the quite uniform gray background and the iron oxide particles appear as white spots in the micrographs

Regarding the iron oxide particles, for the A1, A2 and B1 samples, the particle shape is almost spherical, whereas for the A3 and B2 samples, the particle shape is acicular. B1 particles are significantly big-

ger than the particles of other samples and in some micrographs crystal faces are visible. Statistical analyses of the images allow for size frequency histograms of all the samples (see Fig. 2). Smaller particles are present in the A1 (~3 nm) and A2 (~2 nm) samples. The A3 and B2 particles are bigger and acicular with a mean particle size of 5×20 nm. The particle size histogram for B1 is very broad, with a maximum frequency between 60 and 100 nm.

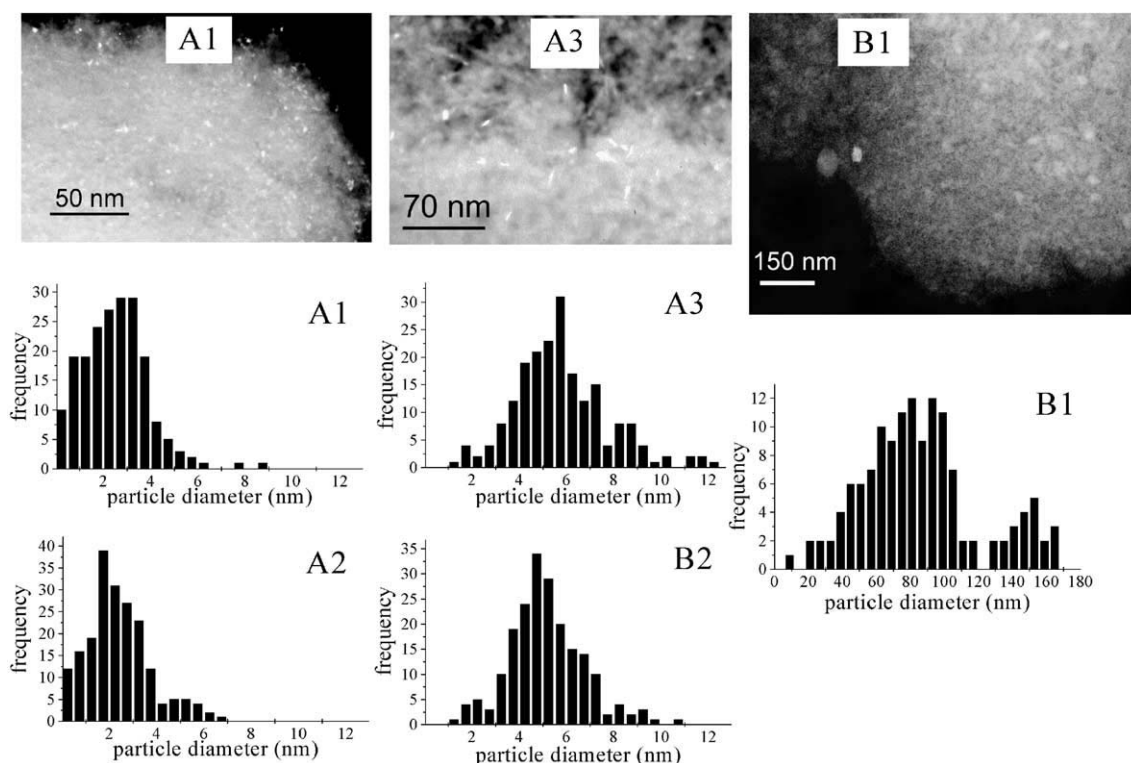


Fig. 2. Dark field transmission electron micrographs of selected samples. Particle size histograms of all the samples.

3.2. Magnetic properties

3.2.1. Mössbauer spectroscopy

Mössbauer spectroscopy was performed on a conventional transmission spectrometer with a ^{57}Co source in a Rh matrix. Calibration was done using a 25 μm thin natural foil. For all samples spectra were recorded at 300 and 70 K (see Fig. 3). The spectra were fitted with a doublet and adding, when was needful, a distribution of magnetic sextets. For sample B1, a single magnetic sextet was used.

All samples exhibit superparamagnetic relaxation effects: the ordering of the magnetic moments would yield a sextet that collapses into a doublet since the magnetic moments fluctuate due to the thermal energy. This phenomenon is characteristic of particles with sizes in the nanometer range. The ratio between sextet and doublet sub-spectra at a given temperature provides some information about the particle size distribution

shape and their average size. Samples A1, A2, A3 and B2 show similar features meaning similar particle distribution, whereas sample B1 show a higher sextet/doublet ratio indicating a broader distribution and a larger mean particle size.

Mössbauer spectroscopy is also useful to identify the iron oxide phase by means of the hyperfine parameters: the high quadrupolar splitting values of the doublet in A1 and A2 samples are typical of ferrihydrite [10,11]. On the other hand, the low quadrupolar value of B1 sample suggests that magnetite is the iron oxide phase for this sample.

3.2.2. Vibrating sample magnetometry

Room temperature hysteresis loops were performed on A1, A3, B1 and B2 samples applying fields up to 1.1 T in an Oxford Instruments 1.2 T VSM. The A1 sample loop exhibits typical paramagnetic behavior (see Fig. 4(a)) as it corresponds to ferrihydrite at room temperature. The A3 and B2 loops indicate very soft magnetic behavior (see

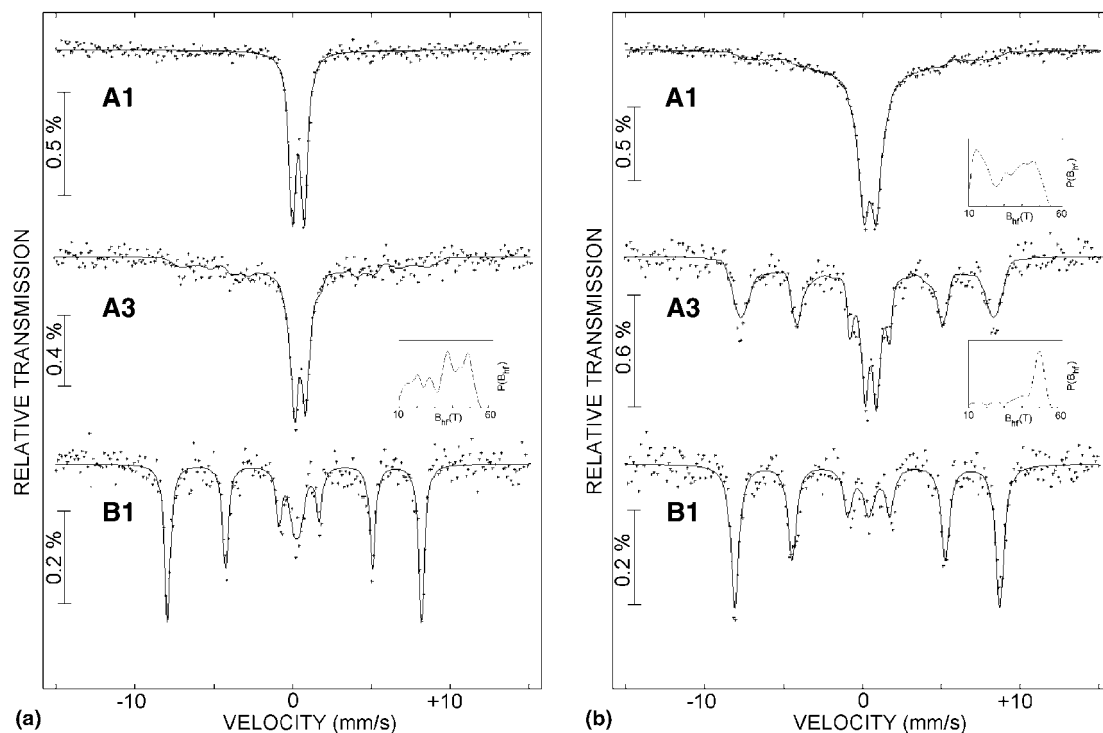


Fig. 3. Mössbauer spectra (a) at room temperature (300 K) and (b) at 70 K, for samples A1, A3 and B1. Crosses represent the experimental points and solid lines are the computer fitted spectra.

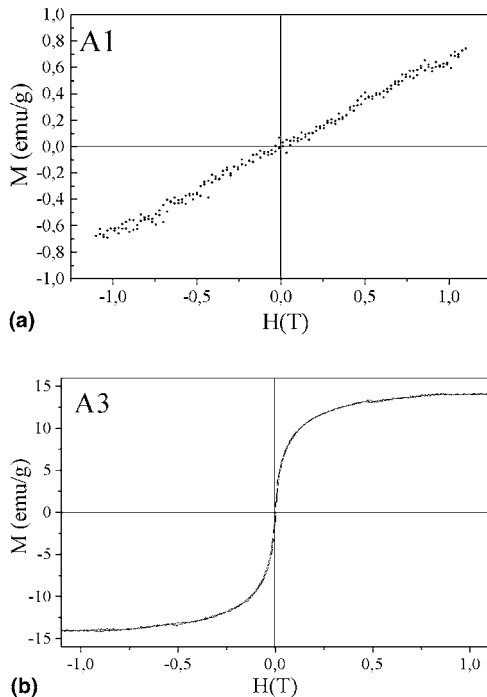


Fig. 4. Magnetization versus field measurements, for samples A1 and A3 at room temperature using a vibrating sample magnetometer.

Fig. 4(b)) with a magnetization saturation of 14 and 8.5 emu per gram of iron oxide, respectively. The low iron content in the B1 sample did not allow a meaningful magnetization measurement.

4. Discussion

The N_2 absorption isotherm results show that important aerogel properties, i.e., high porosity and large surface area, also appear in the nanocomposite material. The difference in values between calculated and measured porosities in samples A3, B1 and B2 (see Table 2) could be attributed to macroporosity not detected by BET in these samples. In samples B1 and B2 such macroporosity may have its origin in the use of the EDTA salt as the iron oxide precursor [9]. Unfortunately, the low solubility of EDTA salt in the solvent prevents the synthesis of high iron content

aerogels by using this complex as a simple iron oxide precursor.

Comparing the A1 and A2 samples, it is observed that the $H_2O:TEOS$ ratio affects significantly the aerogel structure: high ratios produce high average pore diameters and low-BET surface areas. The B1 sample also supports this correlation.

Due to their large surface area, nanocomposite aerogel samples are expected to possess catalytic properties. The catalytic activity is at present being evaluated, namely with respect to conjugate additions and in related reactions, known to be catalyzed by iron(III) species.

XRD and TEM data are mutually consistent in qualitative crystallite size values. However, there is some disagreement in the quantitative values obtained. Taken into account for all samples the particle size is very small (few nanometers) and the crystallinity is not very good, a large error can be associated to the XRD sizes extracted by Scherrer's formula.

Larger particles are present in the sample with the lower content of iron (B1). However, the particle size could be determined mainly by the pore diameter of the aerogel, which was the largest in this sample (Table 2).

Mössbauer data are consistent with structural measurements concerning the particle size and phase identification and reveals the existence of magnetic ordering for all samples (at least, at low temperature). An unexpected result was found for samples A3 and B2, because these samples are magnetic at room temperature. However, the blocked fraction of particles observed at this temperature by Mössbauer spectroscopy is quite low (45% and 23%, respectively), on the other hand, VSM measurements reveal for these samples a very soft magnetic behavior with a low-value of the saturation magnetisation. Such behavior may be explained by the fact that a fraction of particles behaves superparamagnetically and the rest are probably subjected to surface effects. Magnetic measurements will be investigated in more detail in order to clarify these results. New magnetic phenomena consisting in weak chemical bonding between the particles and the matrix such as free-rotor [6] cannot be excluded for these given samples.

5. Conclusion

Nanocomposite iron-oxide aerogels are quite simple to make by the sol–gel process. The iron-oxide phase, crystallite size and the matrix structure are tunable by changing the synthetic path. There are clear correlations between the precursor/water ratio and the porosity and surface area of the resulting aerogel. The use of EDTA complex as a nanoparticle precursor increases the average pore diameter of the matrix. However, the low-solubility of the EDTA salt in the solvent represents a barrier to obtaining high iron contents by this synthetic path.

The A3 and B2 samples are good candidates for applications in the field of magneto-optical sensors and magnetic devices due to their attractive properties, including soft magnetic behavior, low-density and electric resistivity.

Acknowledgements

This research has been partially funded by the European Commission under the CRAFT-BRITE EURAM Program, project number BES2-2806.

Ll.C. acknowledges the financial support of the DGR of the Generalitat de Catalunya.

References

- [1] F. Bentivegna, J. Ferré, M. Nývlt, J.P. Jamet, D. Imhoff, M. Canva, A. Brun, P. Veillet, Š. Visšňovský, F. Chaput, J.P. Boilot, *J. Appl. Phys.* 83 (12) (1998) 7776.
- [2] H. Guerrero, G. Rosa, M.P. Morales, F. del Monte, E.M. Moreno, D. Levy, R. Pérez del Real, T. Belenguer, C.J. Serna, *Appl. Phys. Lett.* 71 (18) (1997) 2698.
- [3] F. Bentivegna, M. Nývlt, J. Ferré, J.P. Jamet, A. Brun, Š. Visšňovský, R. Urban, *J. Appl. Phys.* 85 (4) (1999) 2270.
- [4] G. Ennas, A. Musinu, G. Piccaluga, D. Zedda, D. Gatteschi, C. Sangregorio, J.L. Stanger, G. Concas, G. Spano, *Chem. Mater.* 10 (1998) 495.
- [5] L. Zhang, G.C. Papaefthymiou, J.Y. Ying, *J. Appl. Phys.* 81 (10) (1997) 6892.
- [6] J. Tejada, X. Zhang, E. Kroll, X. Bohigas, R. Ziolo, *J. Appl. Phys.* 87 (11) (2000) 8008.
- [7] L. D'Amico, F. D'Orazio, J.L. Dormann, D. Fiorani, F. Lucari, E. Tronc, *Mater. Sci. Forum* 195 (1995) 173.
- [8] F. del Monte, M.P. Morales, D. Levy, A. Fernández, M. Ocaña, A. Roig, E. Molins, K. O'Grady, C.J. Serna, *Langmuir* 13 (1997) 3627.
- [9] K.S. Oka, J.D. Mackenzie, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 346 (1994) 323.
- [10] E. Murad, *J. Magn. Magn. Mater.* 74 (1988) 153.
- [11] L. Cianchi, M. Mancini, G. Spina, H. Tang, *J. Phys. Condens. Matter* 4 (1992) 2073.

Magnetic Storage Systems Beyond 2000

Edited by G. C. Hadjipanayis

ISBN HB 1-4020-0117-7; ISBN PB 1-4020-0118-5

MAGNETIC AEROGELS

LL. CASAS, A. ROIG, M. MONER-GIRONA, E. MOLINS,
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)
Campus UAB, 08193 Bellaterra, Catalunya, Spain

J. ASENJO, J. TEJADA,
Universitat de Barcelona, Xerox Laboratory for Magnetics Research (UBX)
Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona, Catalunya, Spain

J.M. GRENÈCHE,
Laboratoire de Physique de l'État Condensé, UPRESA CNRS 6087, Université du Maine
72085 Le Mans Cedex 9, France

Abstract

Iron oxide nanoparticles have been grown inside silica gel pores. The hybrid material was supercritically dried obtaining magnetic aerogels. The composite material could be produced as a monolith of any shape and with a range of magnetic dilutions. Samples were characterized by means of X-ray diffraction, TEM microscopy, Mössbauer spectroscopy and SQUID magnetometry. The iron oxide particles were identified as γ -Fe₂O₃ and their sizes ranged from 1 to 10 nm. Magnetic phase behaves stable to moderate heat treatments. These materials are expected to be promising candidates for magneto-optical applications as well as in catalytic chemical reactions.

Introduction

Silica aerogels are interesting materials due to their extraordinary porosity, achieving excellent thermal, electrical and acoustic insulation performances^{1,2}. Moreover, silica aerogels display suitable properties to be used as inorganic host materials, since they provide functionalities and structured frameworks for the confinement of nanoscale particulates, like: pores in the nanometer range, good thermal stability, fairly good chemical inertness and large surface areas³.

The synthesis of magnetic materials in the nanometer range is a subject of great interest due to their distinct magnetic properties compared to those of bulk material like, enhanced surface effects, superparamagnetic behavior or changes in saturation magnetization and coercitive field values. Magnetic nanoparticle applications are many and diverse: magnetic recording media⁴, in optics⁵, in ferrofluids⁶ or in biology⁷.

Magneto-optical effects of magnetic and transparent composites are of interest because of their potential applications as optical sensors and in information storage^{5,8}. In this paper, we present silica aerogels containing different concentrations of iron oxide nanoparticles hosted in an aerogel framework. The final products show a certain transparency depending on the dilution of magnetic phase and the synthesis route of the silica gel. The large surface area intrinsic of these materials makes them interesting in several catalysis reactions.

Synthesis

Silica gels were prepared by a conventional sol-gel process. The tetraethoxysilane precursor (TEOS, Fluka 98 %) was drop by drop added to a 1.5 M solution of Fe(NO₃)₃·9H₂O (Aldrich, 99.99 %) in ethanol (Carlo Erba, 99.8 %). The ethanol/TEOS ratio was determined by the desired Fe/Si dilution, see Table 1.

TABLE 1: Synthesis features and density of the samples. (*after thermal treatment, 350 °C for 20 hours)

(Fe/Si) mass ratio	EtOH / TEOS molar ratio	H ₂ O / TEOS molar ratio	Gelation time (hours)	aerogel density (g/cm ³)	aerogel density* (g/cm ³)
20 %	1.15	0.91	456	0.66	0.28
40 %	2.30	1.81	211	0.65	0.29
50 %	2.87	2.26	220	0.48	0.23
60 %	3.45	2.71	216	0.38	0.20

The gelation process involves a hydrolysis reaction, the water is provided by the iron salt. Crack-free gels resulted from 20 to 60 % Fe/Si weight ratios. Below 20 % the gelation time increases exponentially due to the low ratio H₂O/TEOS and the iron salt precipitates before gelation. Over 60 %, gelation also needs long times because of the low content of the metal alkoxide precursor, in addition cracked gels are obtained due to the high ratio H₂O/TEOS.

In order to prevent the xerogel formation (i.e. gel structure densification), gels containing Fe/Si ratios between 20 % and 60 % were covered with ethanol during the aging time previous to hypercritical drying. In a computer-controlled autoclave the gels were subjected to a pressure of 90 bar and afterwards the temperature was slowly raised over 243 °C (critical temperature of ethanol) these conditions were kept for 46 hours. The supercritical fluid was removed by slow evacuation obtaining monolithic aerogels.

Simultaneously to the silica gel formation, iron ions present in the solvent start a bonding process to oxygen atoms, essentially provided by water, thus forming amorphous iron oxide and hydroxide that are the precursors of crystalline iron oxide particles⁹. Chemical analysis of an as-obtained sample of 40% Fe/Si nominal composition show: %N: 0.00, %C: 8.95%, %H: 1.26. The analysis confirms that the final content of nitrogen is zero implying that all the starting iron salt dissolves in the solvent. Then all the Fe³⁺ ions are in the solution forming iron oxyhydroxides whereas the NO₃⁻ anion forms HNO₃ and is completely evacuated during the drying process.

To test the thermal stability of the material some samples were thermally treated (350 °C during 20 hours) in air atmosphere. It is observed that the heat treatment improves the crystallinity of samples and slightly increases the mean particle size. Thermal treatment produce a noticeable loss of weight in the samples (~50 %), this can be due to the decomposition of organic species (solvent) still present before thermal treatment and a loss of adsorbed water always present in such type of material.

Structural and morphological characterization

X-RAY DIFFRACTION

X-ray powder patterns were recorded between 4° and 70° of 2θ at 0.004°/s using a Siemens D-5000 diffractometer with CuK_α radiation. The diffractograms appear quite similar, always with a broad peak corresponding to amorphous SiO₂ (2θ = 23°-27°). At higher angles and for the highest iron oxide contents very broad iron oxide peaks appear making difficult the indexing to either maghemite, hematite or ferrihydrite phase (see figure 1). Thermal treatments do not induce great changes confirming the thermal stability of the samples, although a slight narrowing of the peaks is observed.

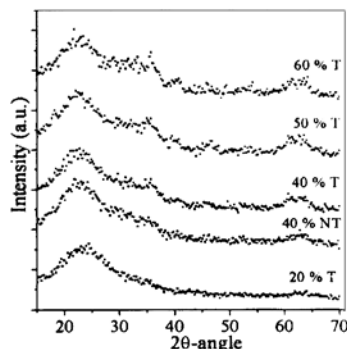


Figure 1: Powder X-ray diffractograms of the synthesized samples, T=annealing at 350°C for 20h. For the 40% sample the diffraction pattern of the as obtain sample is also included (40% NT).

TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY

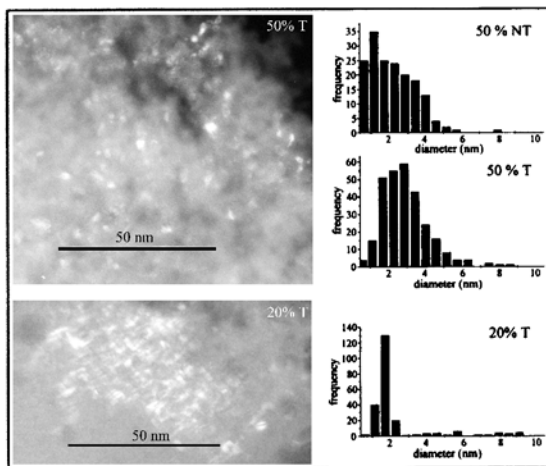


Figure 2: Dark field TEM images for 50%T and 20%T (showing the non-homogeneity of the spatial distribution of the particles) and the corresponding distribution histograms. 50 % NT histogram is also shown.

Observations were performed using a drop of a suspension of powdered sample in hexane and placed it on a carbon coated grid in a Phillips CM30 300kV microscope.

TEM pictures show the iron oxide particles with blurred edges. Micrographs taken in dark field mode optimize the imaging of the particles due to their larger crystallinity compared to the amorphous aerogel matrix. From dark field micrographs we observe (except for the 20% sample) homogeneously distributed and round-shaped particles with sizes ranging

between 1 and 5 nm with the exception of the 20% sample (see figure 2). In all samples there are also a little quantity of larger (~6-10nm) and heterodimensional particles. Quantitative analysis of the micrographs allows us to make particle size histograms of all the samples. The maximum of the distribution is around 3 nm for all the treated samples. The untreated samples show a similar distribution but with some ultrafine particles (<1.5 nm). The 20% sample shows a very narrow size distribution of the particle diameter centered to ~2nm. There are also isolated groups of tens of particles of less than 1 nm (see figure 2).

Magnetic characterization

MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Mössbauer spectra were recorded at three different temperatures (4.2, 70 and 300 K) for all the samples with a conventional transmission spectrometer with a ⁵⁷Co source in Rh matrix. Calibration was done using a 25 μm thin natural iron foil.

At 300 K all samples give one doublet spectrum. Decreasing the temperature, a magnetic sextet appears and increases its area at the expense of the doublet. Such behavior is typical of superparamagnetic relaxation. The blocking temperature deduced from Mössbauer spectra ($T_B^{Möss}$) is defined as the temperature at which the superparamagnetic doublet and the magnetic sextet have equal areas, this blocking temperature corresponds to the characteristic measuring time of the technique ($\tau_m=10^{-7}-10^{-9}$ s) and depends on the volume of the magnetic particle.

Values of $T_B^{Möss}$ are always around 70K except for the more diluted sample. The experimental dependence between $T_B^{Möss}$ and the magnetic phase content and the thermal treatment show similar trend (see figure 3) higher the iron content higher the value of $T_B^{Möss}$, and for each iron content, the thermal treatment induces a slight increase in $T_B^{Möss}$.

At very low temperatures (4.2 K), the central doublet is absent for the samples with the highest content of iron (50 % and 60%) whereas it is restricted to a small area fraction in the more diluted ones (20% and 40%). Meaning that ultrafine particles (<1 nm) are only present in the latter samples. The spectra at low temperature also allow us to detect the existence of two different Fe-sites. Thus the sextet consists of two superimposed sextets (see figure 4). This fact has enabled the identification of the iron oxide phase as γ -Fe₂O₃.

MAGNETIC MEASUREMENTS

Hysteresis loops and ZFC-FC magnetization curves (H=200 Oe) were measured in a SQUID magnetometer (Quantum Design MPMS-2) for the treated samples.

The ZFC-FC magnetization as a function of temperature has the expected behavior for an assembly of fine magnetic particles with a distribution of blocking temperatures (see figure 5). The maximum of the ZFC curve represents approximately the mean blocking temperature $\langle T_B^M \rangle$ of the particle distribution and is a function of its mean volume. Results show very similar curves with the expected evolution: higher the iron oxide content, higher the mean blocking temperature and the broadness of the M_{ZFC} peak.

The linear extrapolation to $T = 0$ K of the inverse susceptibility from the superparamagnetic state extrapolates to the origin for the 50 % and 40 % samples indicating a non-interacting regime, whereas for the 60% sample and for the 20 % one, the inverse susceptibility intercepts the temperature axis at $T=90$ K and $T=70$ K respectively. This suggests a ferromagnetic interacting regime between the particles that is

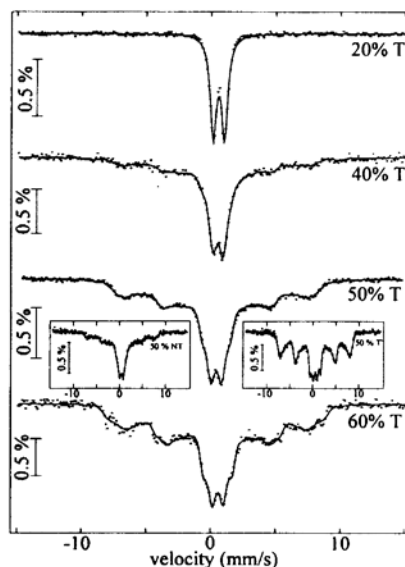


Figure 3: Mössbauer spectra at 70 K for the treated samples ($T=350^\circ\text{C}$ for 20 hours). For the 50% sample spectra without treatment and with higher treatment ($T=600^\circ\text{C}$ for 20 hours) are also showed.

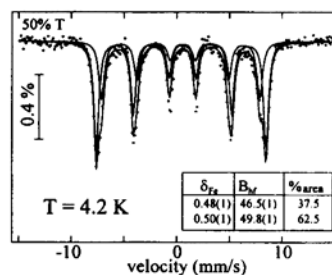


Figure 4: Mössbauer spectrum for the 50% T sample at 4.2K

reasonable for the high concentrated sample (60 %) since the particles are closer. For the 20 % sample this seems also comprehensive taken into account the heterogeneous spatial particle dispersion observed by TEM.

Hysteresis loops at room temperature show a superparamagnetic state for all the samples. At 10 K all, except the 20% sample, present similar hysteresis cycle shapes confirming the magnetic nature of the particles. The 20% sample shows abnormal evolution of the hysteresis loop, with a narrowing near to the origin that could result from the sum of a paramagnetic cycle and a ferrimagnetic one. This suggests that not all the iron present belongs to a phase with magnetic ordering. Such a hypothesis is not surprising: water plays an important role in the iron oxide formation and the water content in the synthesis of this sample was significantly lower than for the others. Another plausible explanation is that, due to the extremely small particle size, relaxation effects are still important at 10K and there is a fraction of particles that behaves superparamagnetically.

Conclusions

The synthetic path by sol-gel chemistry and subsequent hypercritical evacuation of the solvent yields a composite material with two differentiated phases: a host inorganic silica matrix and an assembly of weakly or non-interacting iron oxide particles of very small size. The matrix provides a very light frame (density of a typical silica aerogel: 0.004 g/cm³ - 0.6 g/cm³ and porosity ~73% to 99.8%), and also provides voids of convenient dimensions for the magnetic particles to set in (with sufficient bonding as to prevent the growing of the particles or its migration to the surface). The resulting material shows a very good thermal stability.

Taking into consideration the final application envisaged and, since the starting material is a gel, one could produce blocks of the magnetic composite with many different shapes with the desired dilution of the magnetic phase. Light transmission experiments to quantify the sample transparency are in course, as well as, alternative synthetic routes to improve the transparency of the magnetic aerogels.

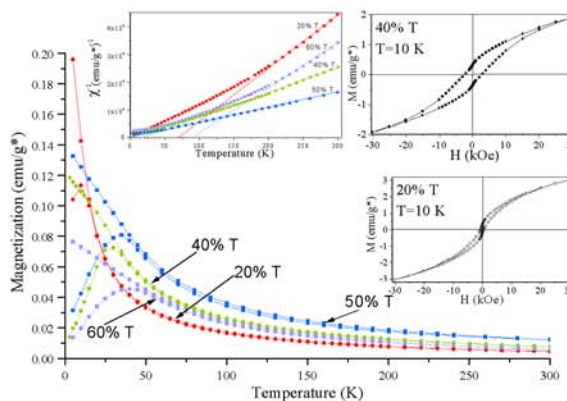
In conclusion, magnetic aerogels have several promising features to be considered. They make an excellent case material to study weakly interacting nanometer particles, as well as promising candidates for magneto-optical and catalytic applications.

References

1. Fricke, J. and Tillotson, T. (1997) *Thin Solid Films* 297, 212.
2. Carlson, G., Lewis, D., McKinley, K., Richardson, J. and Tillotson, T. (1995) *J. Non-Cryst. Solids* 186, 372.
3. Hüsing, N. and Schubert, U. (1998) *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 22.
4. D. J. Sellmyer (1993) in Hadjipanayis, G.C.; Siegel, R.W. (eds) *Nanophase materials*, Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, pp. 537-553.
5. Guerrero, H., Rosa, G., Morales, M.P., del Monte, F., Moreno, E.M., Levy, D., Pérez del Real, R., Belenguer, T. and Serna, C.J. (1997) *Appl. Phys. Lett.* 71, 18, 2698.
6. Feltn, N. and Pileni, M.P. (1997) *Langmuir*, 13, 3927.
7. D.P.E. Dickson (1993) in Hadjipanayis, G.C.; Siegel, R.W. (eds) *Nanophase materials*, Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, pp. 729-746.
8. Bentivegna, F., Nyvlt, M., Ferré, J., Jamet, J.P., Brun, A., Višňovský, Š and Urba, R. (1999) *J. Appl. Phys.*, 85, 4, 2270.
9. Brinker, C.J., Scherer, G.W. (1990) *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York.

Acknowledgements:

This research has been partially funded by the European Commission under the CRAFT-BRITE EURAM Programme, project number BES2-2806. Ll. C. wishes to acknowledge his Ph.D. fellowship (1998FI-00055) by the 'Generalitat de Catalunya'.



* g units refers to grams of total sample.
 Figure 5: ZFC-FC magnetization curves for the treated samples.
 Left-inset: Linear extrapolation to $T = 0$ K of the inverse susceptibility.
 Right-up inset: Typical features of the hysteresis loop at 10K (50 % T).
 Right-down inset: Hysteresis loop at 10K for 20% T sample

Iron oxide nanoparticles hosted in silica aerogels

Ll. Casas¹, A. Roig^{1,*}, E. Molins¹, J.M. Grenèche², J. Asenjo³, J. Tejada³

¹Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus UAB, 08193 Bellaterra, Catalunya, Spain

²Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, UMR CNRS 6087, Université du Maine, Faculté des Sciences, 72085 Le Mans Cedex 9, France

³Universitat de Barcelona, Xerox Laboratory for Magnetics Research (UBX), Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona, Catalunya, Spain

Received: 5 March 2001/Accepted: 16 June 2001/Published online: 30 August 2001 – © Springer-Verlag 2001

Abstract. The investigated hybrid materials consist of non-agglomerated iron oxide particles hosted in silica aerogels. The composite material can be produced as a monolith, in any shape, and with different dilutions of the iron oxide phase. Two sol–gel chemistry routes have been followed: a solution of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ has been added either to the silica gel or to the initial sol; in the latter, the iron salt provided the water required for the gel polymerisation. To obtain monolithic aerogels, the gels were dried by hypercritical solvent evacuation. On the other hand, some gels were dried by slow and controlled evaporation of the solvent, resulting in xerogels. Several heat treatments have been performed and the iron oxide particle phase, growth mechanism and crystallinity have been analysed. The composite materials were characterised by means of X-ray diffraction, Mössbauer spectrometry and superconducting quantum interference device magnetometry. It was observed that the particle sizes (in the nanometre range) and the thermal stability of the iron oxide phases strongly depend on the preparation method that determines the microstructure of the host material. Consequently, the magnetic properties of the nanoparticles can be controlled via synthesis conditions, matrix properties and thermal treatments.

PACS: 76.80.+y; 81.07-b; 82.70.Gg

The use of an inorganic matrix as a host for nanocrystalline particles can provide an effective way for tailoring a particle-size distribution as well as controlling the homogeneous dispersion of ultra-fine metal oxide particles. Silica aerogels are interesting materials due to their extraordinary porosity, achieving excellent thermal, electrical and acoustic insulation performances [1, 2]. Moreover, silica aerogels display suitable properties to be used as inorganic host materials; as such, they provide functionalities and structured frameworks for the confinement of nanoscale particles [3], among others: pores in the nanometre range, good thermal

stability, fairly good chemical inertness and large surface areas [4].

The synthesis of materials in the nanometre range is a subject of great interest due to their distinct optical, magnetic, electronic, mechanical and chemical properties compared with those of the bulk material. Magnetic iron oxide nanoparticles exhibit enhanced surface effects, superparamagnetic behaviour and changes in saturation magnetisation and coercive fields [5]. Iron oxide nanoparticle applications are many and diverse; as magnetic recording media [6, 7], in optics [6, 8], in ferrofluids [6, 9, 10], in catalysis [11, 12] and in biology [13]. In addition, sol–gel methods have been found effective for creating dispersions of small magnetic particles in inorganic matrices [14–18], although most of the published work deals with xerogels and final materials in powdered form. The interest in producing nanoparticles inside an aerogel matrix is not only restricted to the attainment in itself. The hybrid material will show intermediate and mixed properties between the matrix and the host, e.g. high porosity (from the aerogel) and magnetic properties (from the discrete nanoparticles hosted in the pores). An asset to these materials is that they can be produced as a monolithic block of any shape, and that the dilution of the magnetic component should be easily controllable. The control of the nanoparticle dilution may be useful for magneto-optical applications where the transparency of the material is a key parameter [8].

In the present study, the in situ formation of particles inside the pores has been used to avoid the tendency of magnetic particles to agglomerate. The pores serve as nanoreactors and allow the stabilisation of the nanoparticles. Two synthesis routes are described. The composite materials were characterised by means of X-ray diffraction (XRD), Mössbauer spectrometry (MS) and superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometry. It was observed that the particle sizes of the magnetic component (in the nanometre range) and the thermal stability of the iron oxide phases strongly depend on the microstructure of the host material, i.e. pore-size dimensions and dangling bonds at the pore surface. Consequently, the magnetic properties of the nanoparticles can be controlled via synthesis conditions, matrix properties and thermal treatments.

*Corresponding author.

(Fax: +34-93/580-5729, E-mail: roig@icmab.es)

1 Experimental

1.1 Synthesis

Silica gels were prepared by drop-by-drop addition of the tetraethoxysilane precursor (TEOS, Fluka 98%) to an ethanol (Carlo Erba 99.8°) solution by two different routes (see Fig. 1):

(A) In the first method (A-samples), the solution consisted of H₂O in ethanol with a molar ratio of ethanol : H₂O : TEOS = 7 : 5 : 1. The final solution was placed in Pyrex test tubes and kept at 45 °C. Gelation was reached after ~ 100 h. Gels were removed from their tubes and were soaked in a 1.5 M solution of Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (Aldrich 99.99%) in ethanol. The iron salt solution slowly diffused into the porous matrix. After several days some iron oxide had precipitated inside the pores, according to a yellow to brown colour change. After that, the gels were rinsed with pure ethanol in order to remove the remaining aqueous iron and the outer precipitate. They were kept at 45 °C until they were supercritically dried. By this method is difficult to evaluate the quantity of iron that has precipitated inside the gel.

(B) In the second method (B-samples), TEOS was added to a 1.5 M solution of Fe(NO₃)₃ · 9H₂O in ethanol. The ethanol/TEOS molar ratio was 2.9:1. The final solution was also placed in Pyrex test tubes and kept at 40 °C. Gelation was reached after ~ 220 h. For this method the water required for the reaction was supplied by the iron salt itself; in this case the molar ratio Fe : Si = 1 : 4. This ratio was chosen since it was reported to provide a larger mean size of the iron oxide particles than other ratios [16].

In both cases gel formation was due to hydrolysis, water condensation and alcohol condensation reactions forming larger and larger siloxane bonds turning the sol into a gel [19].

In order to avoid the formation of xerogels by evaporation of the solvent, the gels were covered with ethanol during the ageing time. The drying was performed under hypercritical conditions in a computer-controlled plant. Hypercritical conditions were achieved by pressurisation with CO₂ gas

Table 1. Aerogel syntheses and thermal treatments

Label	Synthesis method	Molar ratio Fe:Si	Type of sample	Thermal treatment
A1	(A)	Not quantitative	Aerogel	–
A400/10	(A)	Not quantitative	Aerogel	400 °C × 10 h
B1	(B)	1 : 4	Aerogel	–
B400/10	(B)	1 : 4	Aerogel	400 °C × 10 h
B600/20	(B)	1 : 4	Aerogel	600 °C × 20 h
C1	(B)	1 : 4	Xerogel	–
C400/10	(B)	1 : 4	Xerogel	400 °C × 10 h
C600/20	(B)	1 : 4	Xerogel	600 °C × 20 h

(P_{final} = 80 bar) and afterwards raising the temperature above the critical temperature (T_{c, ethanol} = 243 °C). To obtain the aerogels, the supercritical fluid was removed by slow evacuation [20]. The samples were obtained in the shape of cylindrical rods of about 6-cm length and about 0.5-cm diameter according to the tube shape. Some of the gels prepared by the second method were left to dry by slow solvent evaporation to obtain xerogels (C-samples) [16]; the volume shrinkage experienced by the samples dried in air was much larger than for the ones dried by hypercritical evacuation, implying a lesser degree of porosity and a higher apparent density. Finally, in order to promote particle growth and to improve the crystallinity of the sample, a few selected rods were subjected to several thermal treatments in an air atmosphere and at an annealing rate of 200 °C/h. Table 1 gathers the information about the synthesis procedures and annealing conditions. Samples were then crushed to get a homogeneous powder to be characterised.

1.2 Sample characterisation

Iron oxide phase and crystallinity were monitored by X-ray powder diffraction: powder patterns for all samples were obtained between 7° and 70° of 2θ at 0.004°/min using a Siemens D-5000 diffractometer with Cu K_α radiation. Scherrer's formula was used to obtain a rough estimation of the crystallite size.

A conventional transmission Mössbauer spectrometer with a ⁵⁷Co source diffused into a Rh matrix was used. Calibration was done using a 25-μm-thick natural iron foil. Spectra were recorded at 300 K, 70 K and 4.2 K for selected A-, B- and C-samples and at 10 K under a magnetic field (6 T) oriented parallel to the γ-beam. The Mössbauer spectra were fitted using Normos [21] and Mosfit [22] programs. Quadrupolar spectra were described by a single quadrupolar component, while Mössbauer spectra with magnetic hyperfine structure were analysed by means of discrete distributions of the hyperfine field to describe the broadening of lines. Isomer shift and quadrupolar shift values were thus commonly refined while the percentage of each component was refined, giving rise to the distribution of the hyperfine field. The technique provides information about Fe oxidation state, iron oxide phase and magnetic structure.

Magnetic characterisation was performed by recording hysteresis loops and ZFC-FC magnetisation. The zero-field-cooled (ZFC) curve-recording procedure consisted in cooling the sample without an external field, then a field was applied (H = 200 Oe) and the magnetisation was recorded by increasing the temperature, whereas the field-cooled (FC)

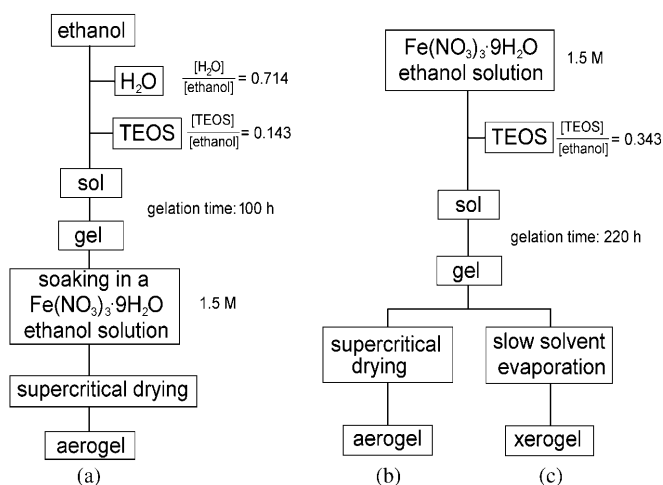


Fig. 1. Synthesis routes used: (a) soaking of the silica gel in a saturated iron salt ethanol solution; (b) adding the iron salt previous to gel formation, the salt providing the water needed for the hydrolysis and polymerisation of the metal alkoxide; (c) the same without supercritical drying

curve was obtained by following the same procedure but cooling the sample under the magnetic field. All these measurements were done in a SQUID magnetometer (Quantum Design MPMS-2) for A1 and B400/10.

2 Results and discussion

X-ray patterns (see Fig. 2) showed a broad peak corresponding to amorphous silica ($2\theta \approx 15\text{--}27^\circ$). In the case of A1, the broad peaks have been assigned to the maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) phase. The widths of these peaks are related to the small size of the hosted particles. Mean particle diameter has been roughly estimated using Scherrer's method in the more-intense reflections, and in all cases the results indicate sizes between 5 and 15 nm (see Table 2). For the sample heated

Table 2. Iron oxide phase (inferred by XRD and Mössbauer results) and particle size of samples (deduced from XRD)

Label	Main nanoparticle composition	Estimated mean size (nm) by XRD
A1	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	~ 10
A400/10	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	~ 15
B1	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	< 5
B400/10	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	~ 5
B600/20	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	~ 5
C1		< 5
C400/10	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	~ 8
C600/20	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	~ 15

at 400°C for 10 h (A400/10), the maghemite particles convert into hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). For B-samples, the weak and broad peaks do not allow us to identify unambiguously the precise polymorph even for the longest heat treatment. Thus, particle growth by the thermal treatments used is not achieved in these particular samples. However, the ferrihydrite phase ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) seems the candidate for the six-line broad-peak X-ray spectrum [23]. On the other hand, the C1-sample (xerogel) also shows weak and broad peaks difficult to assign to any iron oxide phase, but narrower peaks appear when applying a thermal treatment (C400/10). They correspond to the maghemite phase ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), and to the hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) phase when higher temperatures (600°C) were used (C600/20). It is well known that the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ transformation rapidly occurs for temperatures below 400°C and in an air atmosphere [24], this temperature can be raised by avoiding the particle aggregation. Indeed, it is now well established that the transformation temperature is associated with the crystalline grain size [28–32].

It is worth noting that the gel was annealed at $\sim 240^\circ\text{C}$ for 5 h to achieve supercritical evacuation of the solvent. The influence of the matrix is clear when comparing the XRD patterns for B400/10 and C400/10. The sample porosity could be decisive as larger pores in the aerogel samples may imply larger distances between the Fe centres impeding the particle growth.

As shown in Fig. 3, the Mössbauer spectrum at 300 K of sample A1 exhibits a quadrupolar central doublet super-

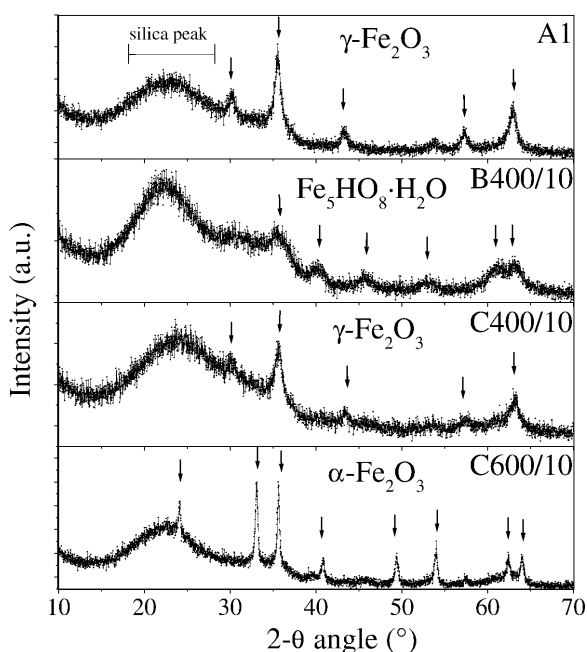


Fig. 2. XRD powder patterns ($4\text{--}70^\circ$) of A1-, B400/10-, C400/10- and C600/20-samples

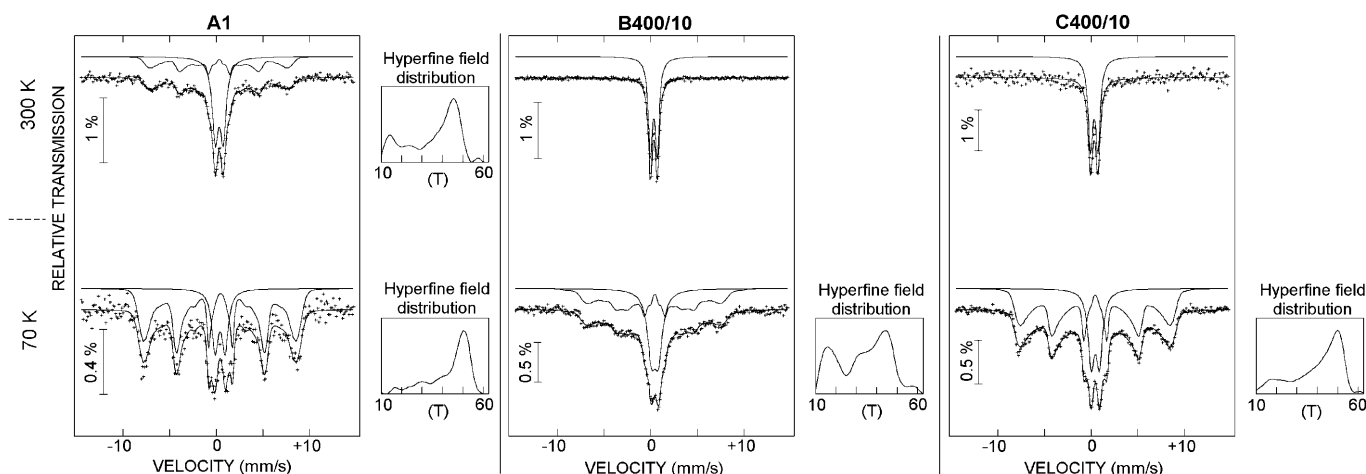


Fig. 3. Mössbauer spectra of A1-, B400/10- and C400/10-samples at room temperature and 70 K. The superparamagnetic behaviour is evidenced by the absence of magnetic splitting

imposed on an asymmetrical broad-line sextet, while those of B400/10 and C400/10 exhibit only a quadrupolar doublet. At 70 K, the spectra consist of two components, i.e. a quadrupolar doublet superimposed on a broad-line magnetic sextet with different proportions, but the profile of the six-line component differs from one sample to another. At 300 K, both the quadrupole splitting and the isomer shift values are typical of Fe^{3+} (see Table 3) and the quadrupolar components are attributed to a superparamagnetic behaviour. The hyperfine structures observed at 70 K suggest either a distribution of size of particles or a distribution of distances between particles (interparticle interaction); a combination of both features cannot be a priori excluded [25, 26]. Indeed, the fluctuation frequency decreases when the temperature decreases and a magnetic hyperfine splitting thus occurs for frequencies smaller than the Larmor frequency of the ^{57}Fe magnetic moment ($5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$). A major proportion of the sextet subspectrum is observed for C400/10 at 70 K compared with B400/10 (see Fig. 3). All hyperfine-field distributions show a clear maximum between 40 T and 60 T except that of B400/10 at 70 K: for this spec-

trum another maximum is found at a low-field value (15 T); this low-field maximum represents, in fact, the continuity of the relaxation doublet. At this stage, the complexity of the hyperfine structures prevents an identification of iron phases.

In order to check the phase homogeneity, Mössbauer spectra were recorded at 4.2 K without a magnetic field and under a magnetic field of 6 T at 10 K for A1, B1, B400/10 and C400/10 samples. At 4.2 K all samples show only a well-resolved magnetic hyperfine structure (see Fig. 4a) with broad absorption lines. The absence of the superparamagnetic doublet confirms the dynamic nature as previously mentioned. For B1 (not shown) and B400/10 the in-field spectra shows a general broadening of lines, especially important for the external lines (lines labelled 1 and 6). The hyperfine structure of A1 and C400/10 in-field spectra reveals a splitting of external lines (lines 1 and 6) into several lines and a decrease of the intensity of intermediate lines (lines 2 and 5). Indeed, the presence of an external magnetic field tends to reduce the thermal fluctuations when the magnetisation of single-domain particles fluctuates and

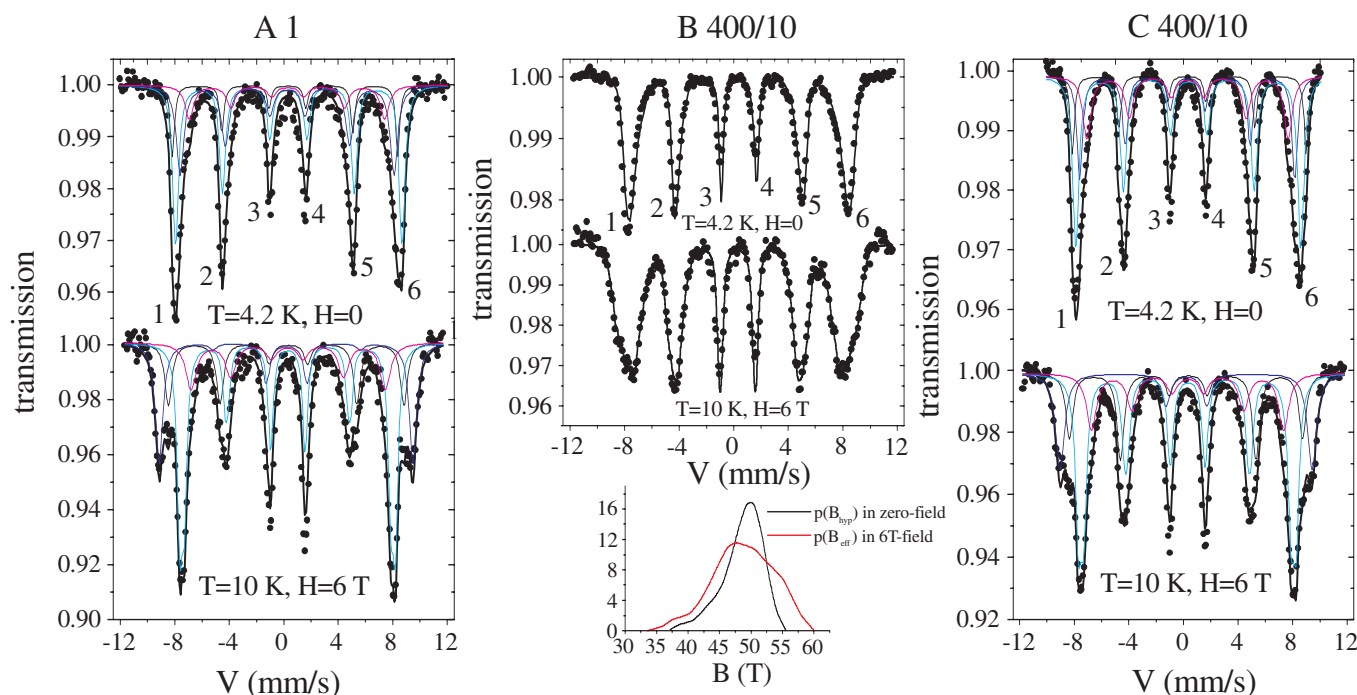


Fig. 4. Mössbauer spectra of A1-, B400/10- and C400/10-samples at 4.2 K without a magnetic field and at 10 K under a 6-T magnetic field oriented parallel to the γ -beam

Table 3. Hyperfine parameters deduced from 300 K and 70 K Mössbauer spectra on A1-, B1-, B400/10- and C400/10-samples. δ_{Fe} is the isomer shift quoted relative to metallic Fe at 300 K, Δ is the quadrupolar splitting, 2ϵ is the quadrupolar shift and $\langle B_{\text{hyp}} \rangle$ is the mean hyperfine field

Sample	Temp. (K)	δ_{Fe} (mm/s) (± 0.05)	Doublet Δ (mm/s) (± 0.02)	%	Sextet			%
					δ_{Fe} (mm/s) (± 0.05)	2ϵ (mm/s) (± 0.02)	$\langle B_{\text{hyp}} \rangle$ (T) (± 1)	
A1	300	0.33	0.85	54	0.30	0.03	36	45
	70	0.42	0.89	22	0.44	0.07	44	78
B1	300	0.34	0.74	100	—	—	—	0
	70	0.46	0.79	46	0.43	0.09	34	54
B400/10	300	0.34	0.73	100	—	—	—	0
	70	0.47	0.74	41	0.41	0.08	34	59
C400/10	300	0.34	0.80	100	—	—	—	0
	70	0.46	0.87	27	0.45	0.01	44	73

allows us a better identification of iron oxide phases because they exhibit different hyperfine magnetic structures. Furthermore, the intensity of intermediate lines is related to the angle β defined by the directions of the effective field and of the γ -radiation, i.e. the external field, where the effective field B_{eff} at the iron nucleus reflects the vectorial sum of the hyperfine field B_{hyp} and the external field B_{app} . The line areas of a sextet are in the ratio $3 : x : 1 : 1 : x : 3$ with $x = 4 \sin^2 \beta / (1 + \cos^2 \beta)$. Consequently, ideal antiferromagnetic and ferromagnetic arrangements are associated with values of x equal to 4 and 0 ($\beta = 90^\circ$ and 0° , respectively) while $x = 2$ ($\beta = 54.7^\circ$) corresponds to a random distribution of iron magnetic moments. In addition, the hyperfine field can be estimated using the following relationship

$$B_{\text{hyp}}^2 = B_{\text{eff}}^2 + B_{\text{app}}^2 - 2B_{\text{eff}}B_{\text{app}} \cos \beta . \quad (1)$$

Numerous solutions can be obtained from the zero-field spectra because of the lack of resolution, in contrast to the in-field Mössbauer spectra, which can be easily described, allowing a qualitative and quantitative modelling. The first stage consisted in using a distribution of the hyperfine field with independent isomer-shift values to describe both the asymmetrical shape and the different profiles of external lines, providing a qualitative approach. Then the in-field Mössbauer spectra were fitted with a set of independent components attributed to the following four phases: hematite, maghemite, ferrihydrite and amorphous iron oxide. Let us mention that α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ behave as an antiferromagnet and a ferrimagnet, respectively, while Fe₃HO₈ · 4H₂O behaves as a speromagnet [23, 35] and the amorphous iron oxide can be described as a non-collinear antiferromagnet also close to a speromagnet [27]. Consequently, a speromagnetic model was used to

analyse the components attributed to these last two phases in the in-field Mössbauer spectra. Finally, the zero-field spectra were refitted on the basis of the model as previously refined.

The maximum of the hyperfine-field distribution is centred at ~ 50 T for A1- and C400/10-samples and is lower for the B-samples (~ 48 T). The 10 K in-field spectra (see Fig. 4b) allowed us to identify (for consistency with 4.2 K spectra) the phases present in each sample and to adjust A1 and B400/10 by means of individual sites instead of a hyperfine-field distribution. The refined values of hyperfine parameters are listed in Table 4 and adjust quite well to those already reported for maghemite [29], hematite [29, 33, 34] and ferrihydrite [23, 35, 37]. For A1- and C400/10-samples the main phase is maghemite (60 (2)% and 50 (2)% respectively): the ratio of absorption areas between A-site and B-site is $\sim 1 : 2$ as is expected for maghemite: in these samples there is also a certain quantity of hematite and amorphous Fe₂O₃. In addition to ultra-fine particles (with diameter < 5 nm), the disordered phase can also be assigned to surface or interphase layers, when the particles are isolated or welded to each other, respectively [36]. Consequently, such a study indicates that these synthesis methods and the further treatments do not produce a pure homogeneous phase, as commonly concluded in previous work [18] although there is one predominant phase ($\sim 50 - 60\%$).

In B-samples the application of a magnetic field results in a relevant broadening of the absorption lines. Such behaviour is typical of six-line ferrihydrite [37], which is very well described using a fitting procedure based on a speromagnet model that confirms the phase suggested by X-ray powder patterns.

An hysteresis loop of the A1-sample has been recorded at 300 K showing a Langevin curve that indicates a superparam-

Table 4. Hyperfine parameters deduced from zero-field and in-field Mössbauer spectra on A1-, B400/10- and C400/10-samples. δ_{Fe} is the isomer shift quoted relative to metallic Fe at 4.2 K, 2ε is the quadrupolar shift, B_{hyp} is the hyperfine field, B_{eff} is the effective field (in-field) and β the angle between the direction of Fe moments and the γ -beam

Sample	T-B _{app}	Iron oxide	δ_{Fe} (mm/s) (± 0.02)	2ε (mm/s) (± 0.02)	B_{eff} (T) (± 0.4)	B_{hyp} (T) (± 0.4)	β ($^\circ$)	% (± 2)
A1	4.2 K-0 T	α -Fe ₂ O ₃	0.45	-0.17	-	50.7	-	16
		γ -Fe ₂ O ₃ A	0.42	0.03	-	48.8	-	20
		γ -Fe ₂ O ₃ B	0.51	0.03	-	51.6	-	40
		Am-Fe ₂ O ₃	0.45	0.05	-	45.0	-	24
	10 K-6 T	α -Fe ₂ O ₃	0.46	-0.17	54.0	52.3	76	12
		γ -Fe ₂ O ₃ A	0.43	-0.04	57.6	51.7	8	20
		γ -Fe ₂ O ₃ B	0.53	-0.02	47.8	52.8	36	44
		Am-Fe ₂ O ₃	0.47	0.00	-	44.6 ²	-	24
B400/10	4.2 K-0 T	Fe ₃ HO ₈ · 4H ₂ O	0.48	0.01	-	48.7 ¹	-	100
	10 K-6 T		0.49	0.07	48.6	45.6 ¹	55	100
			0.49	0.00	-	48.4 ²	-	100
C400/10	4.2 K-0 T	α -Fe ₂ O ₃	0.47	-0.17	-	51.3	-	17
		γ -Fe ₂ O ₃ A	0.44	0.05	-	49.3	-	17
		γ -Fe ₂ O ₃ B	0.51	0.05	-	51.9	-	33
		Am-Fe ₂ O ₃	0.47	0.01	-	46.7	-	33
	10 K-6 T	α -Fe ₂ O ₃	0.47	-0.17	53.0	51.7	74	16
		γ -Fe ₂ O ₃ A	0.43	0.03	57.4	51.4	0	16
		γ -Fe ₂ O ₃ B	0.52	0.03	47.9	52.7	39	34
		Am-Fe ₂ O ₃	0.47	0.00	-	46.6 ²	-	34

¹ The Mössbauer spectra of B400/10 were adjusted with a distribution of hyperfine fields, therefore the B_{hyp} values are mean values

² The Mössbauer component was adjusted with a speromagnetic model

agnetic behaviour, i.e. all magnetic moments of particles are unblocked, differing from Mössbauer measurements. This apparent contradiction is due to the characteristic time of the SQUID measurement (10–100 s), which is larger than that of ^{57}Fe Mössbauer spectrometry. For the A1- and B400/10-samples, hysteresis loops have been recorded at low temperature (5 K) where the magnetisation of particles is blocked. For both samples, the existence of hysteresis losses is observed, according to the MS and XRD data; the irreversibility could be due to a ferrimagnetic phase [38] for the A1-sample and to a nanostructured antiferromagnetic [39] or speromagnetic [40] phase in the case of the B400/10-sample (see Fig. 5). The non-saturation of the magnetisation at 30 kOe can be associated with surface effects as long as the particles are in the nanometre range.

In the zero-field-cooled–field-cooled magnetisation measurements (see Fig. 6), the B400/10-sample has shown a blocking process [41, 42] with a distribution of blocking temperatures with a maximum around 45 K. The low magnetisation response indicates either that the magnetic moment is small or that the number of magnetic moments per particle is small. This latter possibility agrees with the existence of a nano-sized antiferromagnetic phase. Above $\langle T_B \rangle$ the susceptibility follows a Curie law, indicating a clear superparamagnetic

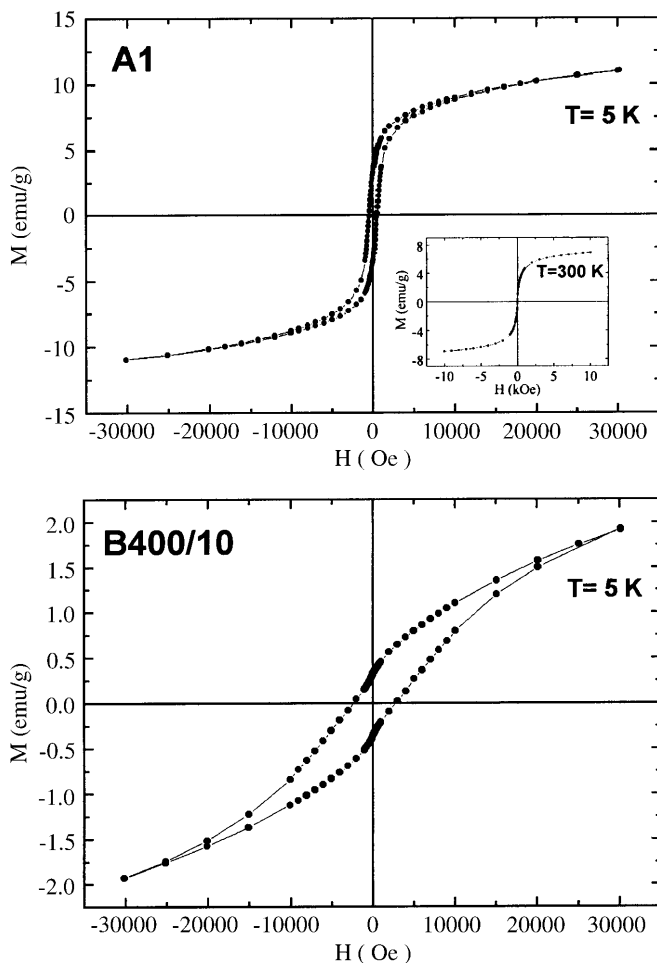


Fig. 5. Hysteresis loops of A1- and B400/10-samples at 5 K. *Inset:* loop at 300 K of B1/400-sample. Magnetisation units are emu per gram of total sample (iron oxide phase + silica)

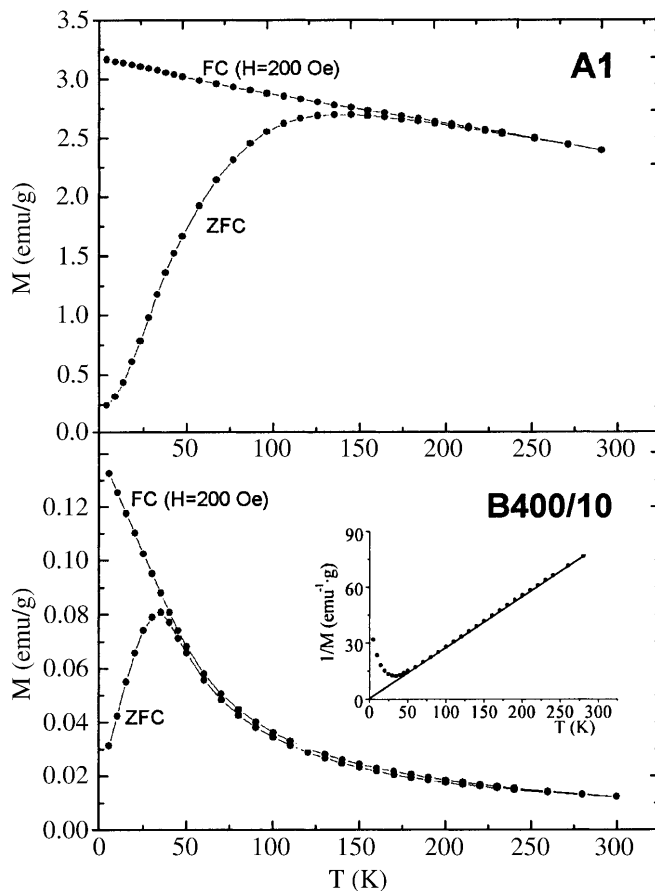


Fig. 6. Temperature dependence of the magnetisation curves under ZFC and FC (200 Oe) for A1- and B400/10-samples. *Insets:* Thermal variation of $1/M$ under ZFC showing interacting fine particles in A1-sample

behaviour and no interaction between particles. For the A1-sample ZFC-FC curves appear quite different: a flat maximum is located around 150 K, indicating a broader particle-size distribution.

3 Conclusions

In contrast to other preparation methods such as ion-exchange resins, the use of an inorganic matrix as a host for nanocrystalline particles can provide an effective way for controlling the dilution of the nanophase. However it would be desirable to obtain fully homogeneous single-phase nanoparticles; this factor remains an important obstacle that should be improved. The pore structure of the matrix and the interaction between magnetic clusters and host can be employed to control the magnetic properties and improve the stability of the nanoparticles.

The sol–gel method and hypercritical drying of the gels has proven to be a powerful tool to synthesise iron oxide nanocomposites yielding hybrid bulk materials with any desired shape, tuneable magnetic phase dilutions and eventual sample transparency. Iron oxide nanoparticles have been synthesised in porous matrices following two different routes. By the first synthesis method (A-series), maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) appeared to be the main iron oxide phase with some percentage of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and amorphous iron oxide

(actually there might also be ferrihydrite), but poor thermal stability of the ferrimagnetic phase is observed since at 400 °C particles convert to α -Fe₂O₃. The second synthesis (B-series) results in nanocomposed aerogels with supermagnetic six-line ferrihydrite nanoparticles (a few nanometres); a high thermal stability is observed. For the gels dried in air (C-series) high contraction of the matrix occurs and the amorphous iron oxide particles remain closer, allowing nucleation and crystallite growth when thermal treatments are applied. However, a phase transition to α -Fe₂O₃ progressively appears at temperatures as low as 400 °C, resulting in heterogeneous products. It is striking how similar sol-gel methods can result in such different thermal stabilities of the products (see [14–18]).

Differences between xerogel and aerogel matrices are of great influence on the hosted particle size. Likewise, the synthesis route: addition of iron salt before or after gelation results in very different products. In fact, there are quite a number of parameters that act on the final material; thus the properties of the nanoparticles obtained can be manipulated in different ways. Further work is being performed in order to better understand and control the particle formation inside the host pores. The magnetic properties of the materials synthesised have potential industrial and technological applications, mainly in the magneto-optical device and catalysis fields.

Acknowledgements. This research has been partially funded by the European Commission under the CRAFT-BRITE EURAM Programme (Project No. BES2-2806) and the Spanish Science and Technology Ministry (Project No. MAT 2000-2016). Ll. C. wishes to thank the Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació de la Generalitat de Catalunya for his Ph.D. fellowship (1998FI-00055). Fundació Domingo Martínez support is also gratefully acknowledged.

References

1. J. Fricke, T. Tillotson: *Thin Solid Films* **297**, 212 (1997)
2. G. Carlson, D. Lewis, K. McKinley, J. Richardson, T. Tillotson: *J. Non-Cryst. Solids* **186**, 372 (1995)
3. C.A. Morris, M.L. Anderson, R.M. Stroud, C.I. Merzbacher, D.R. Rolison: *Science* **284**, 622 (1999)
4. N. Hüsing, U. Schubert: *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 22 (1998)
5. J.L. Dormann: *Mater. Sci. Eng. A* **168**, 217 (1993)
6. J.L. Dormann, D. Fiorani (eds.): *Magnetic Properties of Fine Particles* (North-Holland, Amsterdam 1992)
7. G.C. Hadjipanayis, R.W. Siegel (eds.): *Nanophase Materials* (Kluwer Academic, Dordrecht 1993) pp. 537–553
8. H. Guerrero, G. Rosa, M.P. Morales, F. del Monte, E.M. Moreno, D. Levy, R. Pérez del Real, T. Belenguer, C.J. Serna: *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2698 (1997)
9. N. Feltin, M.P. Pileni: *Langmuir* **13**, 3927 (1997)
10. R. Massart: *IEEE Trans. Magn.* **17**, 1245 (1981)
11. L.A. Boot, A.J. van Dillen, J.W. Geus, A.M. van der Kraan, A.A. van der Horst, F.R. van Buren: *J. Appl. Catal. A* **145**, 389 (1996)
12. M. Benz, A.M. van der Kraan, R. Prins: *J. Appl. Catal. A* **172**, 149 (1998)
13. G.C. Hadjipanayis, R.W. Siegel (eds.): *Nanophase Materials* (Kluwer Academic, Dordrecht 1993) pp. 729–746
14. L. Zhang, G.C. Papaefthymiou, J.Y. Ying: *J. Appl. Phys.* **81**, 6892 (1997)
15. B. Breitscheidel, J. Zieder, U. Schubert: *Chem. Mater.* **3**, 3559 (1991)
16. F. del Monte, M.P. Morales, D. Levy, A. Fernández, M. Ocaña, A. Roig, E. Molins, K. O'Grady, C.J. Serna: *Langmuir* **13**, 3627 (1997)
17. G. Ennas, A. Musinu, G. Piccaluga, D. Zedda, D. Gatteschi, C. Sangregorio, J.L. Stanger, G. Concas, G. Sapnao: *Chem. Mater.* **10**, 495 (1998)
18. C. Cannas, D. Gatteschi, A. Musinu, G. Piccaluga, C. Sangregorio: *J. Phys. Chem.* **102**, 7721 (1998)
19. C.J. Brinker, G.W. Scherer: *Sol-Gel Science* (Academic, New York 1990)
20. P.B. Wagh, A. Venkateswara, D. Haranath: *Mater. Chem. Phys.* **53**, 41 (1998)
21. R.A. Brand: *Nucl. Instrum. Methods B* **28**, 398 (1987)
22. J. Teillet, F. Varret: unpublished Mosfit program, Université du Maine, France
23. E. Murad: *J. Magn. Magn. Mater.* **74**, 153 (1988)
24. E. Herrero, M.V. Cabañas, M. Vallet-Regí, J.L. Martínez, J.M. González-Calbet: *Solid State Ionics* **101-103**, 213 (1997)
25. J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc: *Adv. Chem. Phys.* **98**, 283 (1997) and references therein
26. E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chanéac, M. Noguès, H. Kachkachi, D. Fiorani, A.M. Testa, J.M. Grenèche, J.P. Jolivet: *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 63 (2000) and references therein
27. E. Murad, H. Johnston: *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 2, ed. by G. Long (Plenum, New York 1987) p. 507
28. P. Ayyub, M. Multani, M. Barma, V.R. Palkar, R. Vijayaraghavan: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 2229 (1988)
29. N. Randrianantoandro, P. Laffez, C. Sella, J.M. Grenèche: *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* **9**, 125 (2000)
30. N. Randrianantoandro, A.M. Mercier, M. Hervieu, J.M. Grenèche: *Mater. Lett.* **47**, 150 (2001)
31. F. Mathieu, P. Roux, G. Bonel, A. Rousset: *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. II* **305**, 249 (1987)
32. E. Tronc, C. Chanéac, J.P. Jolivet: *Proc. Fifth Int. Workshop Non-Cryst. Solids*, ed. by J. Rivas, M.A. Lopez-Quintela (World Scientific, Singapore 1997) p. 262
33. F. Bødker, M.K. Hansen: *Phys. Rev. B* **61**, 6826 (2000)
34. M. Vasquez-Mansilla, R.D. Zysler, C. Arciprete, M.I. Dimitrijević, C. Saragovi, J.M. Grenèche: *J. Magn. Magn. Mater.* **204**, 29 (1999)
35. E. Murad, U. Schwertmann: *Am. Mineral.* **65**, 1044 (1980)
36. A. Slawska-Waniewska, A. Roig, E. Molins, J.M. Grenèche, R. Zuberek: *J. Appl. Phys.* **81**, 4652 (1997)
37. Q.A. Pankhurst, R.J. Pollard: *Clays Clay Miner.* **40**, 268 (1992)
38. M.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M.I. Montero, C.J. Serna, A. Roig, Ll. Casas, B. Martínez, F. Sandiumenge: *Chem. Mater.* **11**, 3058 (1999)
39. S.A. Maklouf, F.T. Parker, F.E. Spada, A.E. Berkowitz: *J. Appl. Phys.* **81**, 5561 (1997)
40. F.M. Winnik, A. Morneau, A.M. Mika, R.F. Childs, A. Roig, E. Molins, R.F. Ziolo: *Can. J. Chem.* **76**, 10 (1998)
41. H.L. Huang, J.J. Lu: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 710 (1999)
42. B. Martínez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet, C. Monty: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 181 (1998)



TETRAHEDRON

Tetrahedron 59 (2003) 1553–1556

Silica aerogel-iron oxide nanocomposites: recoverable catalysts in conjugate additions and in the Biginelli reaction

Sandra Martínez,^a Miriam Meseguer,^a Lluís Casas,^b Elisenda Rodríguez,^b Elies Molins,^{b,*} Marcial Moreno-Mañas,^a Anna Roig,^b Rosa M. Sebastián^a and Adelina Vallribera^{a,*}

^aDepartment of Chemistry, Universitat Autònoma de Barcelona, Edifici C. Unitat de Química Organica, 08193 Cerdanyola (Barcelona), Spain

^bInstitut de Ciència de Materials de Barcelona, Campus de la UAB. 08193 Cerdanyola (Barcelona), Spain

Received 15 October 2002; revised 12 December 2002; accepted 3 January 2003

Abstract—Ferrihydrite silica aerogels containing 11–13% iron and a surface area of 500–600 m²/g are catalysts for the title reactions. They are recovered and reused without loss of activity. © 2003 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Heterogeneous catalysis dominates the industrial scenery mainly due to the facility of recovery and reuse of solid insoluble catalysts.¹ The comparison between heterogeneous and homogeneous catalysis has been deeply discussed.² Transition-metal containing catalytic active sites should be anchored to both chemically stable and physically robust frameworks in order to secure recovery without detriment of catalytic properties. Silica gel and silicate-based supports fulfil both conditions.^{3–5} Another crucial point is the accessibility of reagents to the active sites. This requires either the active sites to be at the surface of the support or materials of high specific surface and porosity, and aerogels offer these advantages.⁶ Some of us have prepared and studied silica aerogels containing iron oxide nanoparticles.^{7a,b} Nanoparticles of iron oxide were grown inside the silica aerogel pores by wet chemistry during sol-gel step. They are accessible because of the high open porosity and the aerogel acts as supporter of the active catalyst. The iron oxide particles are round shaped and the average particle size diameter is of 3 nm. Depending on the synthesis conditions as well as on further thermal treatment of the composite aerogels, different phases for the iron oxide have been obtained: maghemite, magnetite, hematite or ferrihydrite.⁷

In order to analyse the catalytic activity of iron-containing aerogels, the ferrihydrite phase was selected as the guest particles due to the known catalytic activity of ferrihydrite.⁸ Few references deal with the use of iron aerogels in catalysis in gas phase⁹ or in supercritical CO₂.^{10,11} To the best of our

knowledge ferrihydrite silica aerogels have not been used in heterogeneous solid–liquid catalysis.

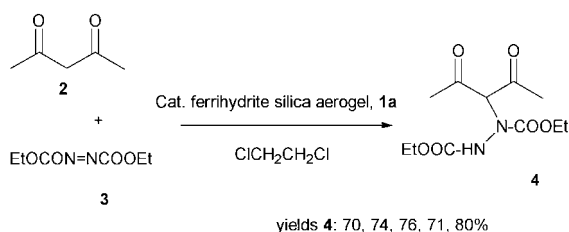
We present our results¹² on the use of nanoparticles of ferrihydrite anchored in a silica aerogel, 1, having a high specific surface and high porosity, in the conjugate addition of pentane-2,4-dione 2 to diethyl diazenedicarboxylate 3 and in the Biginelli reaction.

2. Results

The conjugate addition of β -dicarbonyl compounds to azodiester 3 is an example of electrophilic amination which has been performed before under nickel(II) and ruthenium(II) catalysis.¹³ Others have used iron(III) chloride as a catalyst in these reactions.¹⁴ In all cases but one^{13c} catalysts were not recovered. We have now performed the reaction of diketone 2 and 3 five consecutive times with the same batch of aerogel 1a in refluxing 1,2-dichloroethane (Scheme 1). The yields of pure 4 after recrystallization were 70, 74, 76, 71, and 80%. Analysis of the reaction crude indicates a leaching of 3% of the iron present in the aerogel. In the case of ethyl acetoacetate, a complete consumption of the nucleophile was observed but the adduct could not be properly isolated.

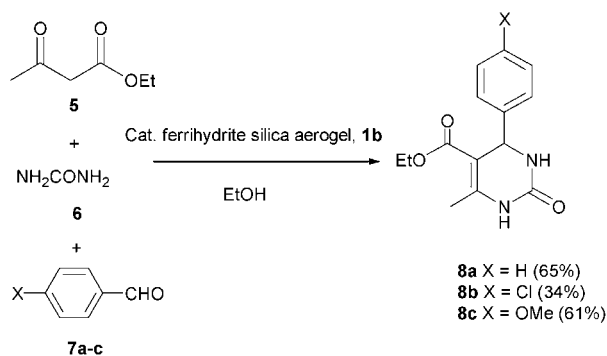
The Biginelli reaction¹⁵ is an old three component condensation reaction which recently has drawn the attention of the chemical community because the resulting 4-aryl-3,4-dihydropyrimidin-2(1*H*)-ones are antihypertensive agents.¹⁶ The Biginelli reaction is catalysed by different Lewis acids, including iron(III) chloride.¹⁷ Now we have found that the three component reaction can be carried out in refluxing ethanol in the presence of iron-containing

* Corresponding authors. Tel.: +34-935813045; fax: +34-935811265; e-mail: elies.molins@icmab.es; adelina.vallribera@uab.es



Scheme 1.

aerogel **1b**. We performed three consecutive albeit not identical reactions with the same batch of **1b**. Indeed, aldehyde **7** was varied in each reaction to afford three different 4-aryl-3,4-dihydropyrimidin-2(1*H*)-ones, **8a–c**, in this order in 65, 34, and 61% unoptimised yields (Scheme 2).



Scheme 2.

3. Conclusion

In summary, iron(III)-containing silica aerogels are prepared and used as efficient catalysts for condensation reactions. The aerogels are recovered and reused without decrease of activity.

4. Experimental

4.1. Preparation and characterization of ferrihydrite silica aerogel (1)

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (7.3 g, 0.018 mol) was dissolved in ethanol (12 mL). Then, tetramethoxysilane (20 mL, 0.09 mol) was added drop-wise while stirring. After 20 min of continuous stirring the solution was kept at 40°C. The resulting sol took a darker colour and gellified after 9 days (gel precursor of **1a**). Another batch was prepared with triple amount of reactants and gellified after 11 days (gel precursor of **1b**). Supercritical drying of the gels was performed at supercritical conditions of ethanol ($T=516$ K, pressure=100–140 bar). The complete process taking 8 h. They presented the following analyses. Compound **1a**: C, 8.99 and 8.92%; H, 1.29 and 1.25%; Fe, 11.8 and 11.2%. Compound **1b**: C, 6.91 and 6.97%; H, 0.95 and 0.93%; Fe, 12.9 and 13.0 (carbon comes from non-hydrolysed ethers). Iron has been determined by atomic absorption spectrophotometry. Bulk densities: 0.65 g/mL (for **1a**) and 0.64 g/mL (for **1b**); BET surface area: 603 m²/g (for **1a**) and 511 m²/g (for **1b**).

X-Ray diffractogram of **1b** shows a broad peak centred at 22° of 2θ , which is typical of silica aerogels (Fig. 1). The remaining peaks are also broad and their position cannot be established with high precision. They could correspond to different iron oxide phases, except the peak located at 45.5°. This one is characteristic of the ferrihydrite phase. X-Ray diffractograms of ferrihydrites largely depend on the sample's crystallinity, but those ferrihydrites showing the whole set of peaks are usually known as '6-line ferrihydrite'.¹⁸ The crystalline structure can be described as hexagonal close-packed layers of O^{2-} , OH^- and H_2O with the Fe(III) occupying octahedral positions, the structure is identical to that of hematite but in the case of hematite, the hexagonal layers are only of O^{2-} and there are no-vacancies.

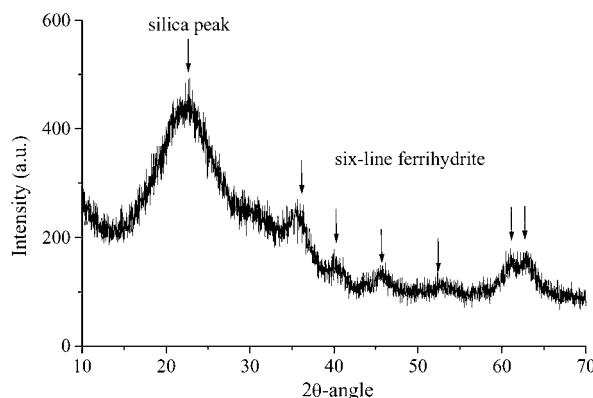


Figure 1.

Mössbauer spectrum (Fig. 2) at 300 K shows a single doublet characteristic of paramagnetic iron sites. At 70 K the magnetic ordering appears. At 4.2 K the spectrum is totally split in six broad lines. The hyperfine parameters correspond to those of ferrihydrite.¹⁹ Mössbauer measurements were also performed at 10 K and under 6 T magnetic field,^{7b} hyperfine field distribution agrees with the speromagnetic behaviour of ferrihydrite.

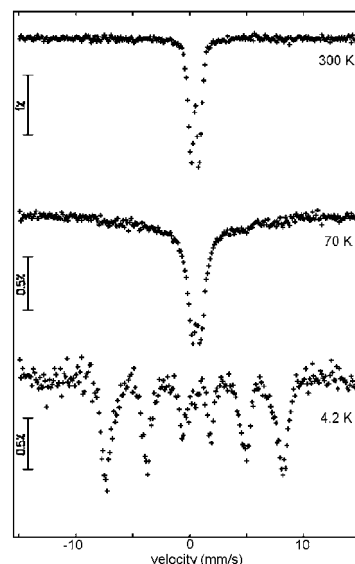


Figure 2.

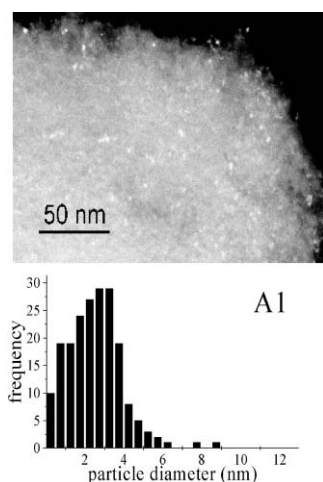


Figure 3.

Dark field TEM image of 1a (Fig. 3) is the most useful to visualize the iron oxide particles, since those are more crystalline than the silica aerogel matrix then resulting in a brighter contrast. The particles are round shaped, homogeneously distributed and with sizes ranging from 1 to 5 nm, few larger particles having sizes between 6 and 10 nm are also observed. The particle distribution histogram is also shown and the average particle size is of 3 nm of diameter.

4.1.1. Preparation of 3-[N,N'-bis(ethoxycarbonyl)hydrazino]-2,4-pentane-2,4-dione (4). A solution of pentane-2,4-dione 2 (1.2 g, 11.6 mmol) and diethyl azodicarboxylate 3 (1.0 g, 5.7 mmol) in 1,2-dichloroethane (30 mL) was refluxed for 72 h under mechanical stirring in the presence of iron-containing aerogel 1a (0.1 g, 0.21 mmol of iron). Then the solution was decanted and the aerogel washed several times with 1,2-dichloroethane never permitting it to dry. The recovered aerogel was used in the following preparation of 4. The combined solvent extracts were evaporated and the residue was recrystallized from toluene to afford pure 4 (1.10 g, 70%), mp 122–125°C (lit.^{13c} mp 122–125°C): IR (KBr) 3263, 2985, 1760, 1698, 1244 cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz) δ major keto tautomer: 1.29 (t, $J=7.3$ Hz, 6H), 2.23 (s, 6H), 4.22 (q, $J=7.3$ Hz, 4H), 6.79 (s, 1H); minor enol tautomer: 1.29 (t, $J=7.3$ Hz, 6H), 2.17 (s, 6H), 4.22 (q, $J=7.3$ Hz, 4H), 16.02 (s, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃, 62.5 MHz) δ tautomeric mixture 14.4, 14.5, 22.1, 62.3, 63.5, 63.7, 117.9, 155.7, 155.8, 156.3, 191.9. MS (m/z , %): 274 (5) [M⁺], 232 (7), 159 (10), 43 (100).

4.1.2. Preparation of 5-(ethoxycarbonyl)-6-methyl-4-phenyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (8a): general procedure. A solution of urea 6 (4.55 g, 75 mmol) and benzaldehyde 7b (5.1 mL, 50 mmol) in ethanol (15 mL) was added into a suspension of iron-containing aerogel 1b (1.77 g, 4.0 mmol of iron) in ethyl acetoacetate 5 (8 mL, 62.3 mmol). The mixture was refluxed for 84 h under mechanical stirring. After cooling the solution was decanted and the aerogel was washed with ethanol several times never permitting it to dry. The recovered aerogel was used in the following Biginelli reaction. The combined ethanol extracts were evaporated to afford a residue which was recrystallized from ethanol to afford 8a (7.92 g, 65%), mp 204–205°C (lit.²⁰ mp 202–204°C): IR (KBr) 3234, 3110,

2976, 1724, 1695, 1647, 1219, 1085 cm⁻¹; ¹H NMR (*d*₆-DMSO, 250 MHz) δ 1.09 (t, $J=7.0$ Hz, 3H), 2.24 (s, 3H), 3.99 (q, $J=7.0$ Hz, 2H), 5.14 (d, $J=3.2$ Hz, 1H), 7.22–7.32 (m, 5H), 7.73 (s, 1H), 9.19 (s, 1H). ¹³C NMR (*d*₆-DMSO, 62.5 MHz) δ 14.2, 17.9, 54.1, 59.3, 99.4, 126.4 (2C), 127.4, 128.5 (2C), 145.0, 148.5, 152.3, 165.5.

4.1.3. Preparation of 5-(ethoxycarbonyl)-6-methyl-4-(4-chlorophenyl)-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (8b). The title compound 8b was prepared following the same procedure as for 8a. Urea (4.2 g, 70 mmol), *p*-chlorobenzaldehyde (7 g, 50 mmol) and ethyl acetoacetate (8 mL, 62.3 mmol) were added to the recovered aerogel in 15 mL of EtOH. When the reaction was finished the aerogel was washed several times with hot ethanol and with hot tetrahydrofuran. The recovered aerogel was used in the following Biginelli reaction. The combined extracts were evaporated and the residue was recrystallized in tetrahydrofuran to afford 8b (4.7 g, 34%), mp 214°C (lit.²⁰ mp 210–212°C): IR (KBr) 3234, 3110, 2966, 1714, 1700, 1647, 1219, 1085 cm⁻¹; ¹H NMR (*d*₆-DMSO, 250 MHz) δ 1.10 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 2.24 (s, 3H), 3.98 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 5.13 (d, $J=3.2$ Hz, 1H), 7.24 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.78 (s, 1H), 9.25 (s, 1H). ¹³C NMR (*d*₆-DMSO, 62.5 MHz) δ 14.9, 18.6, 54.3, 60.1, 99.7, 129.02 (2C), 129.2 (2C), 132.6, 144.6, 149.5, 152.7, 166.1.

4.1.4. Preparation of 5-(ethoxycarbonyl)-6-methyl-4-(4-methoxyphenyl)-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (8c). The title compound 8c was prepared following the same procedure as for 8a. Urea (4.5 g, 75 mmol), *p*-methoxybenzaldehyde (6 mL, 50 mmol) and ethyl acetoacetate (6.4 mL, 50 mmol) were added to the recovered aerogel in 15 mL of EtOH. When the reaction was finished the aerogel was washed several times with hot ethanol and with hot tetrahydrofuran. The recovered aerogel was used in the following Biginelli reaction. The combined extracts were evaporated and the residue was recrystallized in tetrahydrofuran to afford 8c (8.9 g, 61%), mp 204–205°C (lit.²⁰ mp 191–193°C): IR (KBr) 3234, 3100, 2947, 1723, 1704, 1647, 1223, 1090 cm⁻¹; ¹H NMR (*d*₆-DMSO, 250 MHz) δ 1.10 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 2.24 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 3.98 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 5.09 (d, $J=1.0$ Hz, 1H), 6.88 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.67 (s, 1H), 9.16 (s, 1H). ¹³C NMR (*d*₆-DMSO, 62.5 MHz) δ 14.9, 18.6, 54.2, 55.9, 60.0, 100.4, 114.54, 128.21 (2C), 137.9 (2C), 148.8, 152.9, 159.29, 166.1.

Acknowledgements

We thank MCYT (projects PB98-0902, BQU2002-04002 and MAT2000-2016) and CIRIT (Projects SGR98-0056, SGR99-0205, SGR2000-0062 and SGR2001-0181) for financial support. We are indebted to 'Ramón y Cajal' programme for a contract to R. M. S.

References

1. Hagen, J. *Industrial Catalysis. A Practical Approach*; Wiley-VCH: Weinheim, 1999.

2. Herrmann, W. A.; Cornils, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1048–1067.
3. Price, P. M.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 101–110.
4. Lindner, E.; Schneller, T.; Auer, F.; Mayer, H. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2154–2174.
5. Ying, J. Y.; Mehnert, C. P.; Wong, M. S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 56–77.
6. Husing, N.; Schubert, U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 22–45.
7. (a) Casas, Ll.; Roig, A.; Rodríguez, E.; Molins, E.; Tejada, J.; Sort, J. *Non-Cryst. Solids* **2001**, *285*, 37–43. (b) Casas, Ll.; Roig, A.; Molins, E.; Grenèche, J. M.; Asenjo, J.; Tejada, *Appl. Phys. A* **2002**, *74*, 591–597. (c) Ayers, M. R.; Song, X. Y.; Hunt, A. J. *J. Mater. Sci.* **1996**, *31*, 6251–6257. (d) Casula, M. S.; Corrias, A.; Paschina, G. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2000**, *581*, 363–368.
8. (a) Lauwiner, M.; Rys, P.; Wissmann, J. *J. Appl. Catal. A* **1998**, *172*, 141–148. (b) Benz, M.; van der Kraan, A. M.; Prins, R. *Appl. Catal. A* **1998**, *172*, 149–157. (c) Fabrizioli, P.; Bürgi, T.; Baiker, A. *J. Catal.* **2002**, *206*, 143–154.
9. Blanchard, F.; Reymond, J. P.; Pommier, B.; Teichner, S. J. *J. Mol. Catal.* **1982**, *17*, 171–181.
10. Wang, C. T.; Willey, R. J. *Catal. Today* **1999**, *52*, 83–89.
11. Wang, C. T.; Willey, R. J. *J. Non-Cryst. Solid* **1998**, *225*, 173–177.
12. Meseguer, M.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A.; Rodríguez, E.; Casas, Ll.; Molins, E.; Roig, A. Spanish patent 200101726, 2001.
13. (a) Nelson, J. H.; Howells, P. N.; DeLullo, G. C.; Landen, G. L.; Henry, R. A. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1246–1249. (b) Clariana, J.; Gálvez, N.; Marchi, C.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A.; Molins, E. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 7331–7344. (c) Meseguer, M.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4093–4095. (d) Lumbierres, M.; Marchi, C.; Moreno-Mañas, M.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A.; Lago, E.; Molins, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2321–2328.
14. Christoffers, J. *J. Chem. Commun.* **1997**, 943–944.
15. Biginelli, P. *Gazz. Chim. Ital.* **1893**, *23*, 360–413.
16. Kappe, C. O. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 879–888.
17. Lu, J.; Ma, H. *Synlett* **2000**, 63–64.
18. Murad, E. *J. Magn. Mater.* **1988**, *74*, 153–157.
19. (a) Cianchi, L.; Mancini, M.; Spina, G.; Tang, H. J. *J. Phys.: Condens. Matter* **1992**, *4*, 2073–2077. (b) Murad, E.; Schwermann, U. *Am. Mineral.* **1980**, *65*, 1044–1048. (c) Panhurst, Q. A.; Pollard, R. J. *Clay Clay Miner.* **1992**, *40*, 268–272.
20. Hu, E. H.; Sidler, D. L.; Dolling, U.-H. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3454–3457.

2.5. Síntesi dels resultats obtinguts

2.5.1. Conjunt de resultats i correlacions establertes

Les tècniques de caracterització emprades aporten dades sobre aspectes diversos dels productes finals. Com s'ha vist, algunes analitzen bàsicament la matriu d'aerogel tot i que s'ha posat especial interès en la caracterització de les partícules incloses en l'aerogel. La taula 2.5 sumaritza els resultats de la caracterització de les partícules indicant-ne la natura i la mida.

Taula 2.5. Resultats de la caracterització de les nanopartícules incloses en els diversos aerogels nanocomposats sintetitzats.

Mostra	Fase(s)	Mida de partícula (nm)
A1-JNCS	ferrihidrita	7
A2-JNCS	amorf	-
A3-JNCS	maghemita	10
B1-JNCS	maghemita	40
B2-JNCS	maghemita	10
20%NT-NATO	amorf	-
20%T-NATO	amorf	-
40%NT-NATO	ferrihidrita	<5
40%T-NATO	ferrihidrita	<5
50%NT-NATO	ferrihidrita	<5
50%T-NATO	ferrihidrita	5
60%NT-NATO	ferrihidrita	5
60%T-NATO	ferrihidrita	5
A1-APA	maghemita	10
A400/10-APA	hematites	15
B1-APA	ferrihidrita	<5
B400/10-APA	ferrihidrita	5
B600/20-APA	ferrihidrita	5
C1-APA	amorf	-
C400/10-APA	maghemita, hematites	8
C600/20-APA	hematites	15

La gran quantitat de paràmetres que influeixen i condicionen la formació del gel i de l'òxid de ferro (reactius, temperatura, pH, concentracions...) fa difícil la valoració del paper que juga cadascun d'aquests factors de forma independent. Malgrat això, les diverses tècniques de caracterització han permès establir correlacions importants entre la recepta química emprada i el producte final obtingut.

La influència de l'assecat supercrític apareix com a decisiva quan es comparen un xerogel i un aerogel obtinguts segons una mateixa recepta. La síntesi TEOS-etanol- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ dona lloc a partícules de maghemita/hematites en el xerogel mentre que assecant supercríticament el gel s'obté un aerogel

nanocomposat amb partícules de ferrihidrita d'elevada estabilitat tèrmica. Aquesta diferència permet deduir que la formació de les partícules no s'esdevé totalment mentre el gel es manté humit (etapa d'envelliment). De tota manera a l'etapa d'envelliment el ferro ja va polimeritzant, evidenciant-se aquest procés en el canvi de color del gel: de groc a marró. Durant l'envelliment del gel es produiria la formació d'un polímer de ferro que en el xerogel podria evolucionar cap a maghemita. La formació de maghemita ens porta a pensar en una primera etapa d'ambient reductor i una reoxidació posterior [32]. A més la contracció del gel permet una major agregació de les partícules. L'assecat supercrític no permetria l'assoliment del cicle reducció-oxidació. El producte final (ferrihidrita) indica més aviat una hidròlisi ràpida (pròpia d'un medi àcid i oxidant). La mida de partícula de ferrihidrita (<5nm) així com la seva elevada estabilitat tèrmica probablement estan relacionades amb la preservació de l'estructura del gel que manté allunyats els diversos nuclis d'òxid de ferro.

La influència de les condicions de pH també pot relacionar-se directament amb la notable diferència existent entre la síntesi anterior (TEOS-etanol- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) que s'esdevé en medi àcid i la síntesi TMOS-metanol- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ que s'esdevé en medi bàsic. Fins i tot utilitzant els reactius en les mateixes proporcions s'obtenen productes diferents: la primera, ex. A1-JNCS (com hem vist dona lloc a aerogels amb ferrihidrita, mentre que la segona, ex. A3-JNCS produeix aerogels magnètics amb partícules de maghemita (de fet però, la presència de magnetita no s'ha exclòs com a possibilitat). Com a hipòtesis que expliqui aquesta diferència es podria pensar en la relació entre medi àcid/bàsic i medi oxidant/reductor. També és conegut que les condicions de pH tenen una forta influència en la microestructura del gel [33], aquesta microestructura podria de retruc influenciar en la fase d'òxid de ferro que es forma. Això no obstant, a primera vista, les mesures de SAXS no evidencien l'existència de correlacions entre el pH de la síntesi i la nanoestructura dels aerogels nanocomposats, en contra dels resultats que es troben en aerogels no nanocomposats [34]. Finalment, no s'ha de perdre de vista que una diferència important entre les síntesis de pH àcid i bàsic és la parella precursor/solvent que indubtablement també tenen el seu rol en el producte final que s'obté.

Un factor clau per aconseguir la correcta gelificació consisteix a escollir les proporcions adients entre el precursor alcòxid i l'aigua. Per a la síntesi d'aerogels de sílice convencionals (és a dir no nanocomposats) generalment s'utilitza la relació precursor/aigua de 1:4, per als nanocomposats s'ha vist que la relació òptima és major, situant-se al voltant de 1:2. Proporcions menors d'aigua allarguen exponencialment el temps de gelificació mentre que proporcions majors (fins i tot l'habitual 1:4) produeixen la precipitació d'òxid

de ferro abans i tot de la pròpia gelificació. El precipitat produït en aquestes circumstàncies ha estat caracteritzat com a goethita (FeOOH) (fig. 2.21) quan la quantitat d'aigua i sal de ferro es gran respecte la quantitat d'alcòxid mentre que per relacions encara majors es tracta purament d'un polímer amorf d'òxid de ferro (potser ferrihidrita de baixa cristal·linitat).

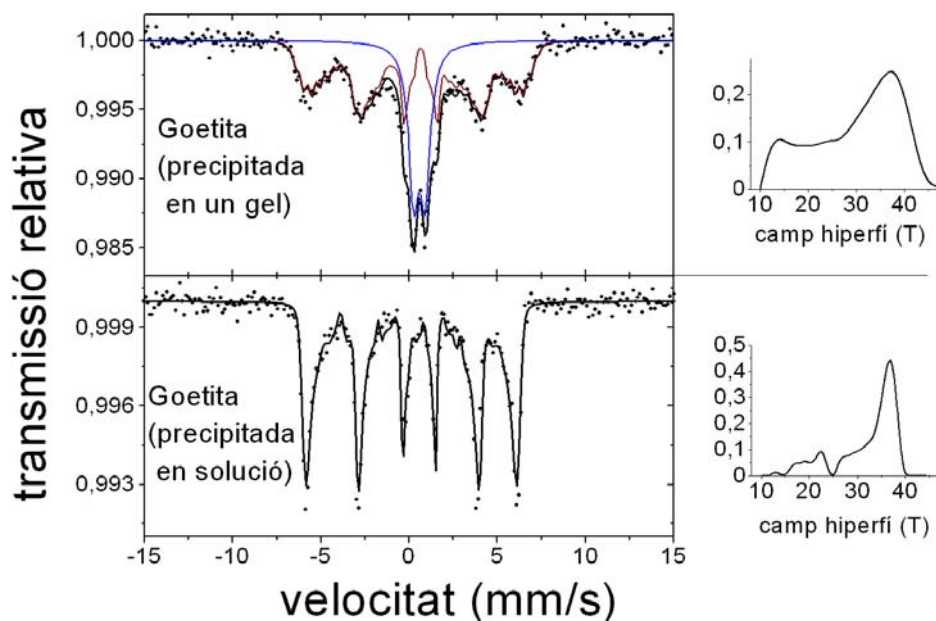


Fig. 2.21. Emprant relacions precursor/aigua de l'ordre 1:4 es forma un precipitat de goethita abans i tot que la pròpia formació del gel. En absència de precursors alcòxids també es forma goethita de major cristal·linitat i mida de partícula.

La interferència del procés sol-gel en la formació de l'òxid de ferro es constata justament en la obtenció de ferrihidrita quan s'utilitzen proporcions de reactius (nitrat de ferro i aigua) que en absència de precursors alcòxids (TEOS o TMOS) donen lloc a la formació de goethita (fig 2.21), ja hem vist que també és goethita la fase que s'obté quan la formació de l'òxid de ferro és clarament anterior a la formació de l'esquelet silícic del gel (fig 2.21). Aquests resultats poden interpretar-se d'acord amb el treball de Johnson i Lewis [35]. Aquests dos autors van realitzar un estudi de les entitats de baix pes molecular que es formen en els primers estadis de la formació d'òxid de ferro a partir d'una solució de nitrat de ferro. Van separar les fases segons els pesos moleculars, les de major pes (> 50 kg per mol) tenien clarament caràcter goethític mentre que les de mida menor (500 g a 50 kg) eren de més difícil caracterització i mostraren una certa afinitat amb la ferrihidrita. Assignant una densitat propera a 5 g/cm^3 a les entitats moleculars de menor pes se'ls dedueix un diàmetre inferior a 17 nm, justament el diàmetre de porus mitjà dels aerogels nanocomposats sintetitzats és sospitosament d'uns 20 nm de manera que la

formació d'òxid de ferro en una matriu de gel ja pràcticament formada no permetria la formació d'entitats moleculars goethítics.

Tot i que no s'ha estudiat exhaustivament, la interferència del procés de polimerització de l'òxid de ferro sobre la formació de l'estructura del gel de sílice no sembla ser massa important. De fet els dos processos interaccionen d'alguna manera ja que les proporcions òptimes H_2O :precursor alcòxid s'alteren quan s'esdevé paral·lelament la síntesi de nanopartícules. Això no obstant, quan s'han optimitzat les proporcions necessàries per la síntesi dels aerogels nanocomposats no es troben valors de porositat i diàmetre de porus massa diferents dels valors que s'acostumen a trobar en aerogels de sílice. A més, les mesures d'espectroscòpia infraroja no mostren diferències importants entre ambdós productes. Únicament en les síntesis que inclouen l'ús del complex orgànic EDTA s'ha deduït com a efecte la creació de macroporositat.

2.5.2. Aplicacions dels productes sintetitzats

Com s'ha dit, pel que fa a la investigació en aerogels nanocomposats amb partícules d'òxid de ferro, la tasca desenvolupada a l'Institut de Ciència de Materials s'emmarca en el context del projecte europeu "*Nano Free-Rotor Magnets for Electronic Components*". L'objectiu d'aquest projecte era aconseguir sintetitzar un material *free-rotor* entenent com a tal un material amb partícules magnètiques monodomini situades a les cavitats d'una matriu porosa de tal manera que les partícules no tinguin lligam químic amb la matriu i per tant puguin bellugar-se lliurement dins de la cavitat que les allotja. La motivació principal per sintetitzar un material d'aquesta mena és la d'aconseguir un material amb una elevada susceptibilitat magnètica a valors baixos de camp magnètic, un comportament magnètic tou i que a més sigui aïllant elèctricament. Si les partícules magnètiques no estiguessin lligades a la matriu podrien alinear-se amb un camp extern per rotació física de la partícula (sense necessitat de bellugar la orientació de la magnetització de la partícula) que fins i tot podria ser d'un material magnètic dur. Emprant una matriu polimèrica o d'aerogel s'acompliria el requisit de la no conducció elèctrica. Un material d'aquesta mena trobaria un munt d'aplicacions en el camp propi dels materials magnètics tous, la major de les quals és la de nuclis de transformadors. El fet que aquest material fos aïllant evitaria els corrents de Foucault que obliguen actualment a construir els nuclis de transformadors en forma de lamines de metall separades per un aïllant.

L'èxit del projecte va ser relatiu, d'una banda es va aconseguir sintetitzar aerogels amb una fase magnètica (maghemita o magnetita) monodomini

(fig. 2.22), de fet en el límit del superparamagnetisme. Malgrat això totes les proves fetes indicaren que hi ha un lligam químic entre les partícules i la matriu d'aerogel. A més la quantitat màxima de partícules que poden incloure's a la síntesi sense impedir la correcta gelificació del sol de precursors alcòxids és massa petita per tenir un material amb una important susceptibilitat magnètica. L'ús d'altres matrius per part d'altres grups de recerca participants en el projecte van produir resultats similars i únicament van trobar-se alguns indicis del comportament cercat en una matriu de tipus poliestirè [36]. Malgrat la finalització del projecte, les investigacions amb la matriu orgànica continuen i darrerament s'han produït avenços importants en l'augment de la fracció de partícules amb aquest tipus de comportament.

D'altra banda, els aerogels nanocomposats amb partícules de ferrihidrita (2.23) han mostrat molt bones propietats en el camp dels catalitzadors. Se sap que la ferrihidrita presenta una major reactivitat que altres òxids/hidròxids de ferro [37, 38]. A més l'elevada àrea superficial dels aerogels és idònia per utilitzar-los com a suport del catalitzador. Com s'ha dit el Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona ha dut a terme amb èxit la cerca de propietats catalítiques en aquests aerogels, que s'han trobat en una aminació electrofílica [39] i en la reacció de Biginelli [40], els detalls d'aquest treball els podeu trobar al quart article presentat a l'apartat 2.4 d'aquesta memòria. Els bons resultats van motivar la protecció sobre els drets d'explotació del mètode mitjançant una patent [41]. El principal avantatge que ofereix l'aerogel davant d'altres catalitzadors és la seva recuperabilitat.



Fig. 2.22. Els aerogels amb nanopartícules de maghemita tenen un comportament ferrimagnètic tot i que no es comporten com un material free-rotor



Fig. 2.23. Els aerogels nanocomposats amb ferrihidrita tenen bones propietats catalítiques

Una altra de les aplicacions que s'han buscat en els aerogels nanocomposats es troba en el camp dels sensors magneto-òptics. Alguns aerogels de sílice tenen una elevada transparència, si es pogués sintetitzar un nanocomposat que mantingués part d'aquesta transparència i a l'interior hi hagués una fase

magnètica, aquest nanocomposat presentaria un considerable efecte Faraday (rotació del pla de polarització de la llum al travessar un camp magnètic) que podria emprar-se com a sensor magneto-òptic. S'han efectivament sintetitzat nanocomposats amb una certa transparència (fig. 2.24) però la fase que contenen no s'ha pogut identificar (probablement es tracta d'un òxid amorf paramagnètic o superparamagnètic) a causa de la poca quantitat de ferro que contenen. S'ha constatat que augmentant la quantitat de ferro en la síntesi, l'aerogel resultant esdevé opac molt ràpidament impossibilitant-ne l'ús per a l'aplicació plantejada. Davant d'aquesta evidència s'han cercat noves vies d'investigació que han portat al grup a sintetitzar aerogels compostos per una via completament diferent: la introducció de partícules presintetitzades en un gel en formació, aquesta nova línia es troba en la seva fase inicial però ja s'han aconseguit resultats força prometedors [42]. La producció de compostos amb la síntesi de les partícules posteriorment a la formació del gel de sílice, tractada molt tangencialment en aquesta tesi (vegeu l'apartat 2.4.3) està essent actualment objecte de perfeccionament constituint també una nova línia d'investigació.

Finalment, un dels productes secundaris sintetitzats són els aerogels nanocomposats amb partícules d'hematites (fig. 2.25). Per aquest producte no s'han buscat aplicacions concretes per bé que les partícules d'hematites d'escala nanomàtrica podrien a tall d'exemple servir per a estudis fonamentals de magnetisme o pel desenvolupament de materials amb acoplament amb fases ferro i antiferromagnètiques.



Fig. 2.24. Els aerogels nanocomposats que mantenen una certa transparència contenen quantitats molt petites de ferro Fe:Si (<5% en massa).



Fig. 2.25. Aerogels nanocomposats amb partícules d'hematites, remarqueu el seu color roig que evidencia les propietats d'aquest òxid com a pigment.

Per a consultar detalls sobre la cristal·lografia i les propietats de les fases sintetitzades, el lector pot consultar al final de la tesi l'annex A, dedicat als diversos compostos.

Bibliografia del capítol 2

- [1] N. Hüsing, U. Schubert: *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 22 (1998)
- [2] S.S. Kistler: *Nature*, 127, 741 (1931)
- [3] G.A. Nicolaon, S.J. Teichner: *Bulletin de la Société Chimique de France* 5, 1900 (1968)
- [4] G.M. Pajonk, E. Elaloui, P. Achard, B. Chevalier, J.L. Chevalier, M. Durant: *J. Non-Cryst. Solids*, 186, 1 (1995)
- [5] C.A. Morris, M.L. Anderson, R.M. Stroud, C.I. Merzbacher, D.R. Rolison: *Science*, 284, 622 (1999)
- [6] A. Roig, I. Mata, E. Molins, C. Miravittles: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 1141 (1998)
- [7] C.J. Brinker, G.W. Scherer a *Sol-Gel Science*, Academic Press, Londres, Capítol 2, 21-59 (1990)
- [8] A. Ruiz Paniego: *Anales de Química*, 85, 386 (1989)
- [9] G. Reichenauer, G.W. Scherer: *J. Non-Cryst. Solids*, V. 285 Issues 1-3, 167 (2001)
- [10] K.S. Oka, J.D. Mackenzie: *Materials Research Society Symposia Proceedings* Vol. 346, 323 (1994)
- [11] N.L. Alpert, W.E. Keise, H.A. Szymanski a *Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 380 pp, (1970)
- [12] C.J. Brinker, G.W. Scherer a *Sol-Gel Science*, Academic Press, Londres, Capítol 9, 541-546 (1990)
- [13] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon a *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Alhambra Longman S.A., Madrid, I5-I280 (1996)
- [14] M.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M.I. Montero, C.J. Serna, A. Roig, Ll. Casas, B. Martínez, F. Sandiumenge: *Chem. Mater.*, 11, 11, 3058 (1999)
- [15] B.D. Cullity a *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc, Reading, 514 pp (1956)
- [16] C.J. Brinker, G.W. Scherer a *Sol-Gel Science*, Academic Press, Londres, Capítol 9, 519-536 (1990)

- [17] A. Guinier a *X-Ray Diffraction*, Freeman, San Francisco, 142 (1963)
- [18] O. Kratky a *Small Angle X-ray Scattering*, O. Glatter i O. Kratky (eds.), Academic Press, Londres, Part I, 3-13 (1982)
- [19] G. Beaucage, J. Hyeon-Lee, D.J. Kohls, S.E. Pratsinis: *Journal of Nanoparticle Research* 1, 379 (1999)
- [20] G. Kellerman, F. Vincentin, E. Tamura, M. Rocha, H. Tolentino, L. Barbosa, A. Craievich, I. Torriani: *J. Appl. Crystallogr.* 30, 1 (1997)
- [21] G. Beaucage, D.W. Schaefer: *J. Non-Cryst. Solids* 172-174, 797 (1994)
- [22] H. Bethge, J. Heydenreich a *Electron Microscopy in Solid State Physics*, Elsevier, Amsterdam, Capítol 1, 15-39 (1987)
- [23] G.C. Ruben, R.W. Pekala, T.M. Tillotson, L.W. Hrubesh: *J. Mater. Sci.* 27, 4341 (1992)
- [24] J. Crangle a *Solid-State Magnetism*, Edward Arnold editor, Londres, Capítol 4, 57-89 (1991)
- [25] J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc a *Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems, Advances in Chemical Physics*, Volum XCVIII, I. Prigogine and S. A. Rice, eds., John Wiley & Sons, Inc, 343-364 (1997)
- [26] R. Sappey, E. Vincent, N. Hadacek, F. Chaput, J.P. Boilot, D. Zins: *Phys. Rev. B*, V56, 14551 (1997)
- [27] D. Jiles a *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman & Hall, Londres, Capítol 3, 47-68 (1991)
- [28] G.J. Long a *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 1, G. J. Long, ed., Plenum Press, New York, Capítol 2, 7-26, (1984)
- [29] C.P. Bean, J.D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, V.30, 4, 120S (1959)
- [30] L. Stievano a *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy with Common and Less-common Isotopes*, Tesi doctoral, Università degli Studi (Ferrara) – Università cá Foscari (Venècia), 1999, 134pp, (inèdit)
- [31] E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chanéac, M. Noguès, H. Kachkachi, D. Fiorani, A.M. Testa, J.M. Grenèche, J.P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.* 221, 63 (2000)

- [32] F. del Monte, M.P. Morales, D. Levy, A. Fernandez, M. Ocaña, A. Roig, E. Molins, K. O'Grady, C.J. Serna, *Langmuir* 13, 3627 (1997)
- [33] M. Moner a *Silica Aerogels: Synthesis and Characterization*, Tesi doctoral, Universitat de Barcelona, 2002, 295pp (inèdit)
- [34] C.J. Brinker, G.W. Scherer a *Sol-Gel Science*, Academic Press, Londres, Capítol 9, 532-536 (1990)
- [35] J.H. Johnson, D.G. Lewis a *Industrial Applications of the Mössbauer Effect*, G.J. Long and J.G. Stevens, eds., Plenum Press, New York, 565 pp (1987)
- [36] A.M. Testa, S. Foglia, L. Suber, D. Fiorani, Ll. Casas, A. Roig, E. Molins and J.M. Grenéche *J. Appl. Phys.*, Vol. 90, Issue 3, 1534 (2001)
- [37] M. Lauwiner, P. Rys, J. Wissmann, *Appl. Catal. A-Gen.*, 172, 141 (1998)
- [38] M. Benz, A.M. van der Kraan and R. Prins, *Appl. Catal. A-Gen.*, 172, 149 (1998)
- [39] J.H. Nelson, P.N. Howells, G.C. DeLullo, G.L. Landen and R.A. Henry, *J. Org. Chem.*, 45, 1246 (1980)
- [40] P. Biginelli, *Gazzetta Chimica Italiana*, 23, 360 (1893)
- [41] E. Molins, M. Moreno-Mañas, Ll. Casas, E. Rodríguez, M. Messeguer, A. Roig, A. Vallribera, sol·licitud de patent espanyola n. P200101726 (2001)
- [42] M. Gich, Ll. Casas, A. Roig, E. Molins, J. Sort, S. Suriñach, M.D. Baró, J.S. Muñoz, L. Morellon, M.R. Ibarra, J. Nogués, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 82, 21 (publicació prevista pel maig de 2003)