

Síntesis, caracterización y aplicaciones de nanoestructuras magnéticas basadas en óxidos de metales de transición

Silvia Larumbe Abuin

Directora : Dra. Cristina Gómez Polo

Departamento de Física - Universidad Pública de Navarra



Noviembre 2013

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de tesis no podría haberse realizado sin el apoyo y la ayuda de un gran número de personas. Entre estas personas me gustaría nombrar en primer lugar a mi directora de tesis Cristina Gómez Polo que me ha contagiado su entusiasmo y su gran capacidad de trabajo y la cual me ha ayudado y guiado en todo momento a lo largo de estos años para poder finalizar este trabajo.

A Iñaki Pérez De Landazábal y Vicente Recarte, miembros del grupo de investigación que como Cristina me han apoyado en todo momento desde mi llegada.

Por supuesto a todos mis compañeros de laboratorio y salita: Vicente S., Jesús, Vitalii, Javier, Alberto y Martín que siempre se han ofrecido a ayudarme en todo lo posible y me han hecho pasar muy buenos ratos en el laboratorio así como en las comidas o cenas de grupo.

Por último y no menos importantes, quería agradecer su apoyo incondicional a José por su gran paciencia y cariño. A Anne, que aún no estaba con nosotros al comenzar este reto, pero que con ella me ha sido más fácil llegar al final. También a mi familia, que al igual que todos los ya nombrados me apoyan en todas mis decisiones. Y por ultimísimo a toda la cuadrilla (Ana y Román, Arantxa e Iñaki, Cova, Edurne y Jose, María y Patxi, María y Andreu, Patricia y Pablo, Raquel y Txetxu) y amigas de la universidad (Rocío, Eva y Diana) que como siempre están ahí alegrándome en cada momento.

ÍNDICE

1. INTRODUCCION.....	10
1.1 Nanoestructuras híbridas: aplicaciones	11
1.2 Oxido de titanio. Propiedades generales	12
1.2.1 Estructura cristalina	13
1.2.2 Transición anatasa-rutilo.....	15
1.2.3 Fotocatálisis heterogénea	16
1.2.3.1 Factores que afectan a la actividad fotocatalítica	17
1.2.3.1.1 Fase cristalina.....	17
1.2.3.1.2 Elementos dopantes.....	18
1.2.3.1.3 Defectos estructurales	19
1.2.3.1.4 Grupos hidroxilo y superficie específica.....	19
1.2.3.2 Cinética del proceso de fotocatálisis	20
1.2.4 Consideraciones prácticas	21
1.2.5 Absorción en el visible	22
1.2.6 Propiedades magnéticas	24
1.3 Núcleo magnético.....	28
1.3.1 Propiedades magnéticas	28
1.3.1.1 Ferrimagnetismo.....	28
1.3.1.2 Efecto del tamaño de partícula en las propiedades magnéticas	29
1.3.1.2.1 Efecto del tamaño en la coercitividad. Superparamagnetismo	30
1.3.1.2.2 Efectos superficiales en la imanación de saturación	31
1.3.1.2.3 Fenómenos de vidrios de espín y <i>exchange bias</i>	33
1.3.2. Hipertermia magnética.....	34
1.4 Estructura de la tesis.....	36
2. OBJETIVOS.....	41
3. SÍNTESIS.....	46
3.1 Síntesis por el método <i>sol-gel</i>.....	46
3.1.1. Síntesis del núcleo ferrimagnético	47
3.1.1.1 Síntesis de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ /NiFe ₂ O ₄	48
3.1.1.2 Síntesis de nanopartículas de NiFe ₂ O ₄ @SiO ₂ / Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	50
3.1.2. Síntesis de nanopartículas de TiO ₂	52
3.1.3. Síntesis de nanoestructuras híbridas Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂	55
4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	62
4.1 Técnicas de Análisis Químico.....	62
4.1.1. Analizador elemental C,N.....	62
4.1.2. Espectroscopía de emisión atómica por plasma inducido acoplado (ICP-AES)	62
4.2 Técnicas de caracterización estructural	63
4.2.1 Análisis termogravimétrico.....	63

4.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido	64
4.2.3 Difracción de Rayos X.....	65
4.2.4. Microscopía Electrónica	69
4.2.5. Espectroscopía UV- Vis de Reflexión Difusa (DRS)	70
4.3. Técnicas de caracterización magnética	71
4.3.1. Magnetometría SQUID.....	71
4.4. Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	73
5. NÚCLEO MAGNÉTICO	80
5.1 Análisis térmico y estructural: NiFe₂O₄.....	80
5.1.1 Análisis térmico de los geles precursores	80
5.1.2 Análisis estructural. Difracción de Rayos X.....	84
5.1.2.1 Nanopartículas de NiFe ₂ O ₄	84
5.1.2.2 Nanopartículas de NiFe ₂ O ₄ @SiO ₂	86
5.1.2.3 Ajuste Rietveld	88
5.1.3 Microscopía Electrónica	92
5.2. Análisis térmico y estructural: Fe₃O₄.....	95
5.2.1 Análisis térmico de los geles precursores	95
5.2.2 Análisis estructural. Difracción de Rayos X.....	98
5.2.3 Microscopía Electrónica	99
5.3 Propiedades magnéticas.....	101
5.3.1 Superparamagnetismo.....	102
5.3.2 Evidencia de efectos superficiales en las nanopartículas magnéticas	106
5.3.3 <i>Exchange Bias</i>	114
5.3.4 Hipertermia magnética.....	116
6. NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO.....	125
6.1 Nanopartículas de TiO₂. Caracterización estructural	125
6.1.1 Análisis térmico de los geles precursores	125
6.1.2 Análisis químico	130
6.1.2.1 Análisis C,N	130
6.1.2.2 Análisis Fe-ICP	131
6.1.3 Difracción de Rayos X.....	132
6.1.3.1 Estudio del efecto de los dopantes y de la relación de hidrólisis en la temperatura de transición anatasa-rutilo (ATR).....	135
6.1.4 Microscopía Electrónica	138
6.1.5 Espectros de absorción UV-Vis.....	140
6.1.5.1 Estudio del efecto de los dopantes en el espectro de absorción.....	140
6.3 Propiedades magnéticas.....	150
6.4 Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	161
6.4.1 Análisis del efecto de los dopantes en la actividad fotocatalítica bajo luz UV	161
6.3.2 Análisis de la actividad fotocatalítica bajo luz visible	165

7.NANOESTRUCTURAS HÍBRIDAS	170
7.1 Nanoestructuras híbridas. Introducción	170
7.2 Nanoestructuras híbridas sintetizadas mediante calcinación convencional	170
7.2.1 Análisis químico	170
7.2.2 Difracción de Rayos X.....	171
7.2.3 Espectro absorción UV-Vis-DRS	172
7.2.4 Medidas magnéticas.....	172
7.2.5 Evaluación de la actividad fotocatalítica	175
7.3 Nanoestructuras híbridas sintetizadas mediante calcinación por hipertermia	178
7.3.1 Difracción Rayos X	179
7.3.2 Microscopía Electrónica	181
7.3.3 Medidas magnéticas.....	182
8.1 RESUMEN Y CONCLUSIONES	187
Bibliografía	195

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCION

En la industria, se generan grandes cantidades de aguas residuales contaminadas con diferentes componentes orgánicos muy tóxicos entre los que se encuentran por ejemplo colorantes azoicos del tipo del naranja de metilo, azul de metileno,... Existen diferentes técnicas de tratamiento para dichos contaminantes (ver gráfica 1.1) dependiendo de la concentración del contaminante y del caudal. Con el fin de optimizar el tratamiento de los contaminantes durante dicho tratamiento, se han llevado a cabo diferentes estudios sobre procedimientos alternativos a los métodos tradicionales (microfiltración, adsorción) entre los que se encuentra la fotocatalisis heterogénea (ver apartado 1.2.3). Este procedimiento se engloba dentro de los procesos de oxidación avanzada en los que se emplean diferentes compuestos para la oxidación o mineralización de contaminantes orgánicos mediante radicales hidroxilo generados de manera química o por irradiación de luz. Como ventajas principales a otros métodos, la catálisis heterogénea consistente en un proceso no selectivo por el cual se pueden eliminar gran cantidad de contaminantes, presenta la posibilidad de reutilizar el catalizador, bajo impacto ambiental y altos grados de mineralización. Como desventajas destaca el hecho de que sólo se puede utilizar para concentraciones bajas de contaminantes (del orden de los 100 ppm).

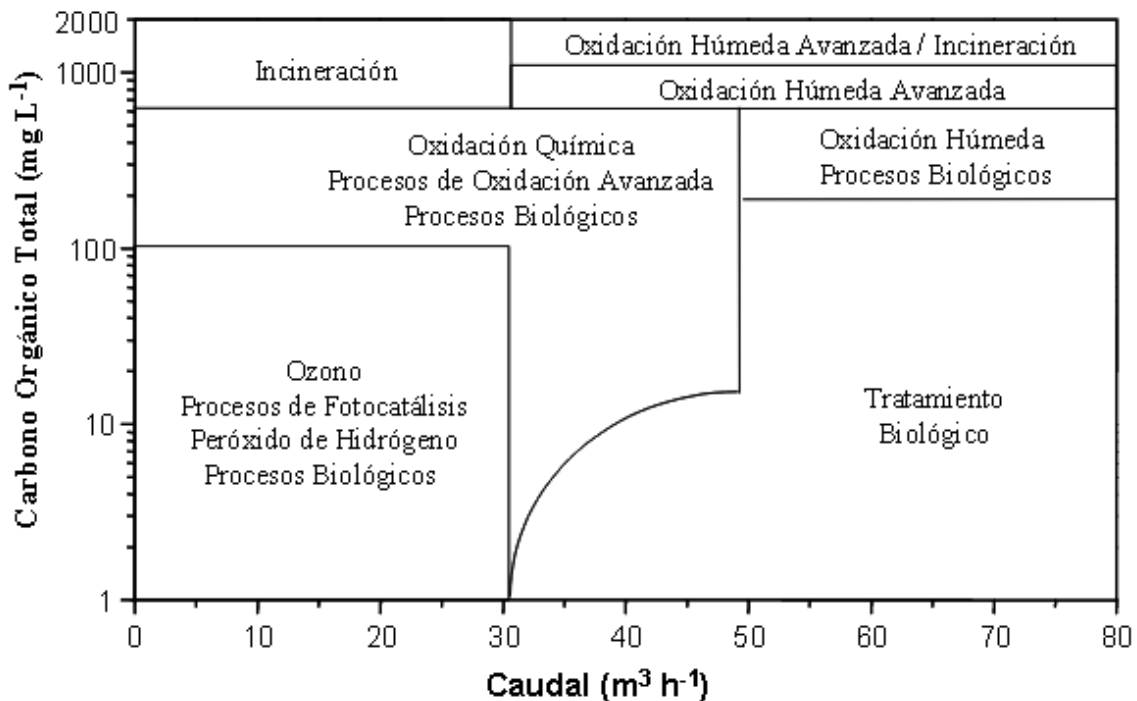


Figura 1.1. Gráfica de procesos de tratamiento de aguas residuales en función del caudal y de la concentración de contaminantes [1].

En este trabajo se presenta un estudio desde el punto de vista básico y aplicado de sistemas alternativos para la depuración de contaminantes orgánicos mediante el diseño de estructuras híbridas nanométricas. Estas estructuras están constituidas por un núcleo magnético y un recubrimiento con un semiconductor (óxido de titanio), que es activo en la oxidación de compuestos orgánicos mediante fotocatalisis heterogénea. En los siguientes apartados se van a describir las principales propiedades de cada constituyente de dichas estructuras (núcleo magnético y recubrimiento de óxido de titanio) así como las ventajas que presenta en aplicaciones fotocatalíticas.

1.1 Nanoestructuras híbridas: aplicaciones

Las nanoestructuras híbridas constituidas por un núcleo magnético y diferentes recubrimientos han sido empleadas en diferentes aplicaciones, viniendo determinada su aplicación particular por la naturaleza del recubrimiento. El núcleo magnético permite focalizar su actuación en una región específica o recuperar la nanoestructura tras su empleo. Entre estas aplicaciones destacan las aplicaciones biomédicas. Mediante el recubrimiento con diferentes polímeros o ligandos se puede funcionalizar el sistema para su empleo en diferentes aplicaciones como transporte de medicamentos, hipertermia magnética o Resonancia Magnética de Imagen (MRI). Se han empleado diferentes recubrimientos como PVA, PVP, sílice, PMMA, dextrano, ácido oleico [2]. También se puede funcionalizar la superficie magnética con grupos amino en la superficie que son activos pudiendo interactuar con diferentes biomoléculas [3]. En el campo de dichas aplicaciones biomédicas es importante tener en cuenta básicamente tres factores: el tamaño del sistema que debe ser inferior a un cierto diámetro para evitar su precipitación, la carga superficial y por último la naturaleza magnética del núcleo.

Otro campo de interés en el estudio de nanoestructuras híbridas es su empleo como sistemas catalizadores en diferentes reacciones orgánicas. En este caso, se emplean básicamente recubrimientos inorgánicos tanto del tipo de óxidos metálicos (ZnO , TiO_2 , SnO_2) [4] como basados en metales nobles (Pd,Pt)(ver figura 1.2)[5-7] o con diferentes grupos ácidos o básicos para su empleo como catalizadores específicos en diversas reacciones orgánicas [8]. Existen diversos trabajos que ponen de manifiesto su eficiencia y la capacidad de recuperación y reutilización. [9]. Se han empleado diferentes núcleos magnéticos como magnetita [10-12] ferritas de níquel [13] ferritas de cobalto [14] o ferritas de estroncio [15]. De este modo se han preparado estructuras de este tipo por

diversos métodos químicos como el método *sol-gel* [10,16], reacciones en estado sólido, pirólisis [17] o molienda [14,18].

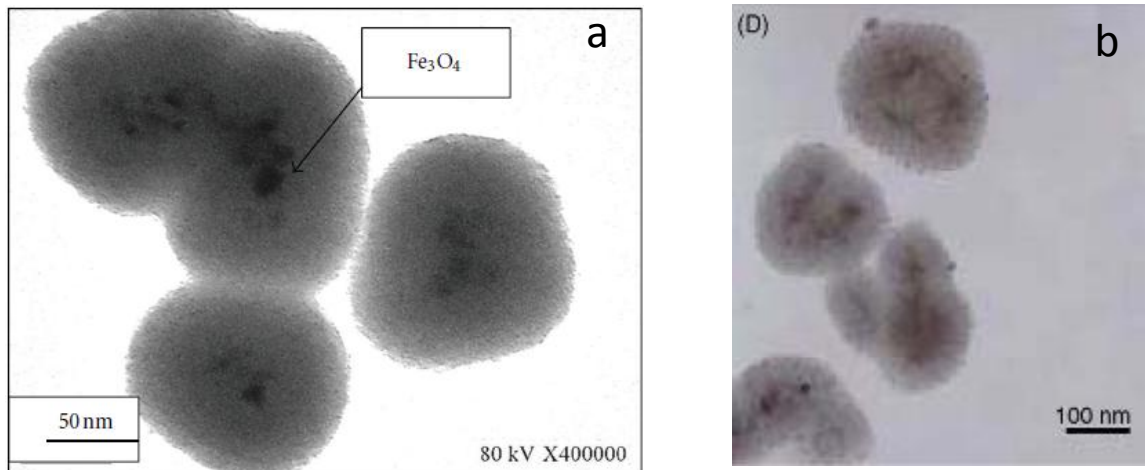


Figura 1.2. Imágenes de TEM de diferentes estructuras híbridas. a) $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ [4] b) $Fe_3O_4@SiO_2@Pd$ [7]

1.2 Óxido de titanio. Propiedades generales

El óxido de titanio representa un material de gran interés desde una perspectiva aplicada. Esto es debido a su gran versatilidad y aplicaciones de interés, además de su baja toxicidad, estabilidad química y bajo precio. Entre estas aplicaciones se encuentran como absorbente de radiación UV, tinte para pinturas, bactericida, sensor de gases, o fotocatalizador. Estas aplicaciones derivan principalmente de su naturaleza semiconductor, entre la que destaca su aplicación como fotocatalizador como se ha comentado anteriormente.

Para el diseño de sistemas fotocatalizadores es importante como primer paso conocer el potencial redox asociado para determinar su capacidad oxidante o reductora. En la figura 1.3 aparecen los potenciales correspondientes a las bandas de conducción y valencia para diferentes semiconductores en función de la estructura de bandas correspondiente, expresados en eV o en ENH (potencial redox con respecto al potencial del hidrógeno). Aquellos semiconductores con la banda de valencia por debajo del par redox O_2/H_2O son capaces de oxidar al agua bien directamente a través de los huecos generados durante la excitación electrónica o bien indirectamente por la formación de radicales hidroxilo o de otro tipo de radicales. En cambio, aquellos con la banda de conducción por encima del

par redox H^+/H_2 son capaces de reducir al agua con la formación de H_2 . Aquellos semiconductores con un potencial de oxidación mayor de 2.0 ENH son potenciales oxidantes de compuestos orgánicos. Por tanto, el óxido de titanio se considera como un óptimo compuesto para dicha aplicación. Aunque el óxido de titanio ha sido el semiconductor más estudiado también existen multitud de trabajos centrados en el estudio del óxido de zinc para este tipo de aplicaciones. Sin embargo, a pesar de presentar una menor tasa de recombinación de pares electrón-hueco que el óxido de titanio, sufre fotocorrosión con la luz Ultravioleta (UV) por procesos de autooxidación.

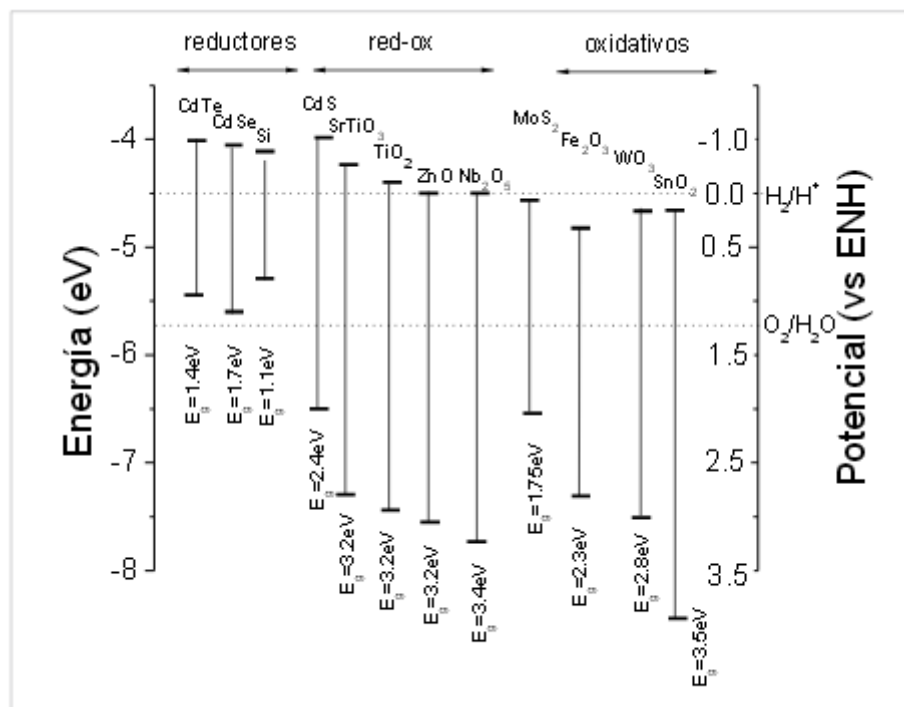


Figura 1.3. Posición relativa de las bandas de conducción y valencia de varios semiconductores [1]

1.2.1 Estructura cristalina

El óxido de titanio presenta tres estructuras polimórficas diferentes de forma natural: anatasa, rutilo y brookita. El rutilo es la única fase estable en todo el rango de temperaturas y presión. En cambio, la anatasa y la brookita constituyen dos fases metaestables. Desde el punto de vista práctico, las más interesantes son la anatasa y el rutilo. Las respectivas estructuras cristalinas se encuentran representadas en la figura 1.4. La fase de anatasa presenta una estructura tetragonal (grupo espacial $I4_1amd$). El rutilo a su vez también presenta una estructura tetragonal pero el grupo espacial correspondiente en este caso es el $P4_2mm$. Los parámetros de red respectivos son a : 3.79 Å y c :

9.51Å para la anatasa y a : 4.59Å y c : 2.56Å [19] para el rutilo. Ambas fases se caracterizan por presentar átomos de titanio hexacoordinados con oxoaniones formando octaedros. Sin embargo, la diferencia radica principalmente en que los respectivos octaedros comparten 4 aristas en la estructura de anatasa y únicamente 2 aristas en la estructura de rutilo obteniéndose por tanto dos estructuras con diferente factor de compactamiento. La transición desde anatasa a rutilo viene determinada por el cambio en el volumen final, produciéndose una reducción del volumen de un 8% [19-21]. En cuanto a la fase brookita presenta una estructura ortorrómbica con un grupo espacial $Pcab$ y parámetros de celda de a : 5.46 Å, b : 9.18Å y c : 5.14Å.

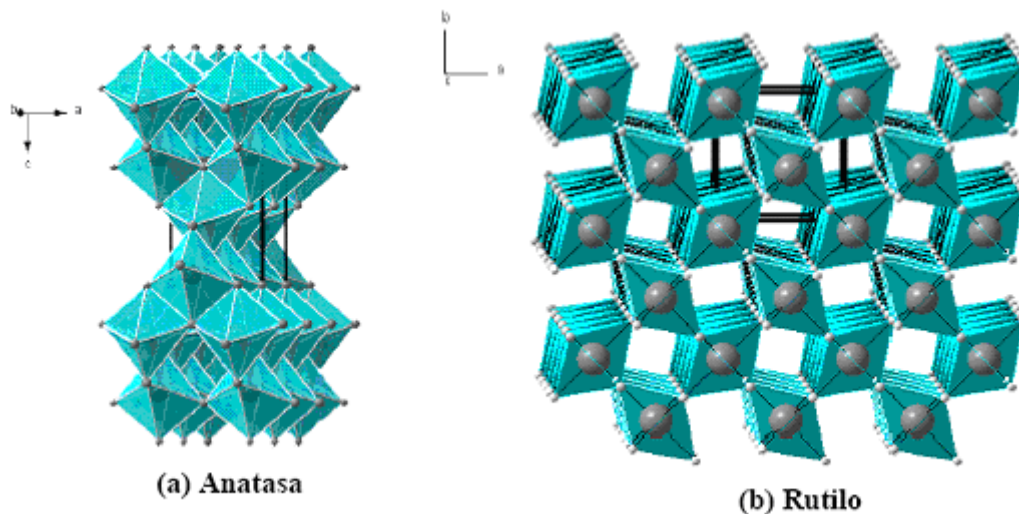


Figura 1.4. Representación gráfica de la estructura de anatasa y rutilo

La estructura de bandas asociada a cada una de estas fases ellas es diferente y por tanto el correspondiente ancho de banda (*band-gap*). La fase de mayor interés debido a sus propiedades fotocatalíticas es la anatasa. Presenta un *band-gap* de 3.2 eV a diferencia del *band-gap* del rutilo algo menor (del orden de los 2.7 eV) [19]. Sin embargo, la fase rutilo presenta una menor actividad fotocatalítica. Por lo tanto, de cara a las aplicaciones fotocatalíticas es importante evitar la obtención de la fase de rutilo durante el proceso de síntesis. Para ello hay que controlar y determinar cuáles son las condiciones óptimas para la preparación únicamente de la fase anatasa. Los procedimientos de síntesis son variables. Entre ellos se encuentran los métodos físicos como la deposición en capa de vapor (CVD), métodos químicos como el método hidrotermal, por microemulsiones o el método *sol-gel*. Este último método ha sido clásicamente el más empleado y el escogido en este trabajo. Esto es debido a la alta reactividad del reactivo precursor de titanio y a la posibilidad de controlar diferentes

parámetros de síntesis para el control del tamaño de partícula, pureza y la textura o porosidad del material para diferentes aplicaciones.

1.2.2 Transición anatasa-rutilo

Como ya se ha hecho referencia, la transformación desde la fase de anatasa a la fase de rutilo (ATR) viene determinada principalmente por la diferente densidad de ambas estructuras y por una reducción del volumen de celda. Por tanto, factores como la diferencia en la fracción de defectos en la estructura (vacantes de oxígeno, iones Ti^{3+} intersticiales) pueden favorecer o dificultar la transición desde la fase anatasa a la fase de rutilo, debido a la posibilidad de reordenamiento de los enlaces dentro de la estructura de anatasa.

Para poder controlar la temperatura de transición, existe la posibilidad de dopar el óxido de titanio con diferentes elementos bien metálicos o no metálicos. Así, de manera general para el estudio del efecto de la introducción de cationes en el caso de la formación de una disolución sólida, si el radio iónico es pequeño y $Z < 4$ (Z : estado oxidación del catión), se formarán vacantes de oxígeno para la compensación de cargas, lo que favorecerá la transición a rutilo. En cambio, cuando el radio iónico es mayor y $Z > 4$, entonces se formarán iones Ti^{3+} intersticiales o una disminución de la fracción de vacantes de oxígeno con el consecuente incremento de la temperatura de transición. Sin embargo, cuando la disolución formada es intersticial, no hay modificaciones en la carga total y se obtienen cambios en los parámetros de red, produciendo la inhibición de la transformación. Por tanto, en relación al presente trabajo en el supuesto de introducir Fe^{3+} ($Z < 4$) en la estructura de anatasa, se espera una disminución de la temperatura de transición si bien existen resultados contradictorios en la bibliografía [22-23].

En el caso de los aniones, de nuevo hay que tener en cuenta tanto el radio iónico como la carga para determinar la solubilidad del anión en la red y la posterior compensación de cargas mediante la formación de vacantes de oxígeno o iones Ti^{3+} intersticiales. En concreto, en el caso del nitrógeno, teniendo en cuenta la sustitución de O^{2-} por N^{3-} , existen también resultados contradictorios en la bibliografía [19]. Mediante esta sustitución se forman vacantes de oxígeno para la compensación de cargas por lo que se produciría una disminución de la temperatura de transición. Sin embargo,

debido al mayor tamaño iónico del N^{3-} en comparación con los oxoaniones se produciría una desestabilización de la red y por tanto una inhibición de la transición [19].

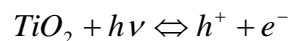
1.2.3 Fotocatálisis heterogénea

El fundamento de la fotocatálisis se basa en la generación de pares electrón-hueco (e^-/h^+) mediante la interacción de radiación de energía suficiente como para producir la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Este hecho fue descubierto por Fujishima y Honda [24] que observaron la formación de hidrógeno y oxígeno a partir de agua en presencia de un electrodo de óxido de titanio tras hacerle incidir radiación Ultravioleta. De esta manera, se generan huecos en la banda de valencia mediante la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción.

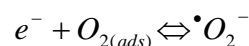
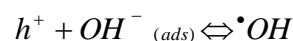
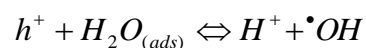
Los pares e^-/h^+ pueden posteriormente llegar a la superficie del fotocatalizador y reaccionar con O_2 molecular, H_2O o grupos OH adsorbidos en la superficie y mediante diferentes reacciones (ver figura 1.5) generar diferentes radicales fuertemente oxidantes como el $\bullet OH$, $\bullet O_2^-$. Estos radicales son capaces de oxidar gran parte de compuestos orgánicos mediante su oxidación hasta CO_2 y H_2O . Por otra parte los electrones que llegan a la superficie son capaces de reducir iones metálicos tóxicos como el Cr^{6+} .

Reacciones producidas durante el proceso de fotocatálisis:

Generación pares e^-/h^+



Formación radicales oxidantes [19,25]



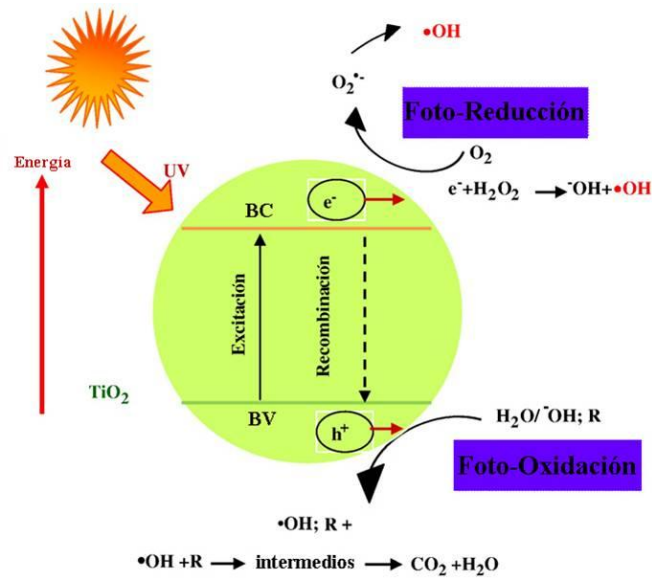


Figura 1.5. Esquema del proceso de fotocatalisis [26]

La diferente actividad fotocatalítica viene determinada por el tamaño de partícula (superficie específica total) así como por la tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ . Las reacciones de recombinación se deben a la relajación de los electrones desde los estados excitados de la banda de valencia hasta niveles inferiores. Las reacciones de generación del par e^-/h^+ y reacciones de transferencia de éstos a los grupos adsorbidos en la superficie se encuentran representadas en la figura 1.5. La cinética del proceso de generación de pares e^-/h^+ es del orden de los picosegundos, pero tanto las reacciones de recombinación como de transferencia de los pares e^-/h^+ a la superficie para la formación de radicales oxidantes son del orden de los nanosegundos [27]. Por tanto ambas reacciones son competitivas. Sin embargo, se puede conseguir separar los pares e^-/h^+ mediante la introducción de elementos dopantes empleando diferentes reacciones redox para evitar la recombinación. Estas reacciones deben ser más rápidas que las de recombinación (nanosegundos) para que sean efectivas [28].

1.2.3.1 Factores que afectan a la actividad fotocatalítica

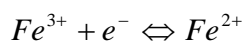
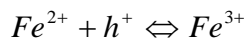
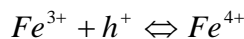
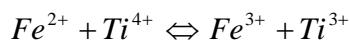
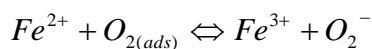
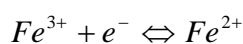
1.2.3.1.1 Fase cristalina

El principal factor a tener en cuenta en la evaluación de la actividad fotocatalítica es la tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ . Existen diversos factores que afectan a la tasa de recombinación

electrón-hueco. En primer lugar se encuentra la fase cristalina. De este modo se ha demostrado en diversos trabajos bibliográficos que la anatasa presenta una menor tasa de recombinación que el rutilo. El rutilo presenta mayor tasa de recombinación mediante procesos radiativos además de una menor superficie específica que también reducirá su eficiencia como fotocatalizador. Sin embargo, cuando se mezclan ambas fases en una proporción adecuada (20% rutilo), se puede llegar a disminuir la tasa de recombinación electrón-hueco e incrementar así la actividad fotocatalítica del sistema [29-33].

1.2.3.1.2 Elementos dopantes

Mediante la introducción de diferentes elementos dopantes es posible modificar la actividad fotocatalítica del fotocatalizador en cuestión por disminución de la tasa de recombinación. De este modo, mediante la introducción de elementos como el Fe se puede mejorar la eficiencia fotocatalítica. Esto es debido a la posibilidad de interactuar el Fe^{2+} o Fe^{3+} con los electrones excitados mediante diferentes reacciones redox y así disminuir la probabilidad de que se recombinen con los huecos generados [34]. Debido a la posición relativa de los niveles energéticos del Ti^{3+}/Ti^{4+} y el Fe^{3+}/Fe^{2+} , los electrones generados en el óxido de titanio tras la absorción de luz pueden ser transferidos al Fe^{3+} formándose Fe^{2+} que posteriormente volverá a transferir este electrón formándose Fe^{3+} y O_2^- (especie activa en la fotocatálisis). De esta manera mediante diversas reacciones redox se consigue evitar la recombinación de los pares e^-/h^+ .



Estas reacciones están en competencia con aquellas reacciones redox que se producen en la interfase sólido (superficie del fotocatalizador) – líquido (disolución)[35].

1.2.3.1.3 Defectos estructurales

Las vacantes de oxígeno pueden afectar directamente también a la eficiencia del proceso de fotocatalisis funcionando como centros capaces de separar los pares e^-/h^+ [36-39]. Por tanto existen diversos trabajos en los que se pone de manifiesto la relación directa de la actividad fotocatalítica y la fracción de vacantes de oxígeno [40-42]. Además debido a su posición energética las vacantes de oxígeno funcionan como centros de color F absorbiendo en el visible. Las vacantes de oxígeno pueden por tanto afectar a la actividad fotocatalítica en dos aspectos: absorción de luz en el visible y por otra parte funcionando como centros de separación de pares e^-/h^+ .

1.2.3.1.4 Grupos hidroxilo y superficie específica

Los grupos hidroxilo (OH^-) en la superficie del fotocatalizador permiten incrementar la formación de radicales hidroxilo y por tanto la disminución de la recombinación de los pares electrón-hueco. De este modo, se consigue incrementar la actividad fotocatalítica. Por ello, es importante controlar la temperatura de calcinación puesto que tratamientos a alta temperatura, además de favorecer la obtención de una fracción de fase rutilo también produciría la eliminación de estos grupos hidroxilo de la superficie.

Por último, un último factor a tener en cuenta en la evaluación de la actividad fotocatalítica es la superficie específica total accesible para la adsorción del sustrato. De este modo cuando se incrementa la superficie específica se incrementa también el número de sitios activos donde generarse los grupos activos en la fotocatalisis como los radicales hidroxilo y los sitios de carácter ácido donde ser adsorbido el sustrato. Esto se consigue mediante el control del proceso de síntesis, de modo que para un menor tamaño de partícula promedio se consigue incrementar la superficie por unidad de masa. Además mediante el control de la estructura porosa dentro de la muestra también se puede modificar la superficie accesible y el número de sitios activos y por tanto la actividad fotocatalítica.

1.2.3.2 Cinética del proceso de fotocátalisis

La cinética del proceso de fotocátalisis heterogénea puede describirse dentro del marco de la teoría de Langmuir – Hinshelwood [43,44]. En esta teoría se tiene en cuenta la naturaleza heterogénea del proceso, el cual se produce en la interfase sólido-líquido. La cinética del proceso de recombinación es tan alta que la transferencia a la superficie de los pares e^-/h^+ a especies químicas como (OH, H₂O₂) deben ser preadsorbidas anteriormente para que el proceso sea eficiente [28]. Para ello, se introduce el factor de adsorción previo que se debe producir para iniciar el proceso de catálisis. Este modelo asume las siguientes consideraciones:

- el número de sitios de adsorción en el equilibrio es máximo
- solo puede adsorberse un sustrato en cada sitio activo
- no existe interacción entre los sustratos o especies químicas adsorbidas
- no existe interacción irreversible del producto con los sitios activos

En el marco de esta teoría la velocidad de reacción, r , se puede escribir como:

$$r = \frac{-dC}{dt} = \frac{k_r K_a C}{(1 + K_a C)} \quad (1.1)$$

Donde K_a es la constante de equilibrio del proceso de adsorción, k_r es la constante cinética de reacción en la superficie del fotocatalizador y C es la concentración del sustrato en cada momento.

La velocidad de reacción en este tipo de procesos viene influenciada por diversos factores como la temperatura, masa del catalizador y concentración de sustrato [45].

En el caso de la temperatura, debido a la activación fotónica y no térmica del proceso, el sistema no necesita calentamiento para producirse la degradación del sustrato. Para temperaturas del orden de 20-80°C, la velocidad de reacción no se ve modificada.

En cuanto a la concentración del fotocatalizador, el hecho de que la velocidad de reacción aumente con la masa del fotocatalizador indica la naturaleza heterogénea del proceso. Sin embargo, existe una masa crítica por encima de la cual ya no existe un incremento de la velocidad. Esto es debido a la disminución de la superficie específica por aglomeración del fotocatalizador además de por la disminución de la potencia de radiación absorbida debido a la menor superficie accesible.

De modo general la velocidad de reacción puede escribirse como:

$$r = k[C]^n \quad (1.2)$$

Siendo k la constante cinética efectiva y n el orden de reacción.

Para concentraciones diluidas ($C < 10^{-3}M$); la reacción es de orden aparente $n=1$. En cambio, para concentraciones mayores, el orden de reacción es cero [45-46] y por tanto la variación de la concentración con el tiempo es constante.

1.2.4 Consideraciones prácticas

Desde el punto de vista práctico, hace falta tener en cuenta que el óxido de titanio (anatasa) presenta únicamente absorción en la región del UV, por tanto para poder activarlo e iniciar el proceso de fotocátalisis hace falta irradiar al sistema con radiación UV. Teniendo en cuenta la peligrosidad de la radiación UV, se ha estudiado como alternativa el empleo de radiación solar. La radiación solar solo contiene un 5% de radiación UV, por tanto, se necesitaría conseguir incrementar la absorción en el visible desplazando el espectro de absorción del TiO_2 hacia el visible (longitudes de onda superiores a 400 nm). Con tal fin se ha dopado el óxido de titanio con diferentes elementos como el Fe, Co, Ni, S, N, C... El incremento de la absorción en el visible se consigue mediante la introducción de diferentes niveles energéticos en la zona prohibida de bandas del óxido de titanio (ver apartado 1.2.5).

Otra problemática desde el punto de vista práctico es la recuperación del fotocatalizador de la disolución una vez ha actuado teniendo en cuenta que se encuentra dispersado homogéneamente en el medio acuoso. En la bibliografía aparecen diferentes soluciones a dicho problema como el empleo de films de óxido de titanio depositados en substratos porosos inertes de alúmina o sílice

[47]. Estos sistemas son efectivos aunque presentan como principal desventaja el hecho de la disminución de la superficie específica y de los sitios activos accesibles al sustrato por apilamiento de las diferentes capas de óxido de titanio. Como alternativa poco empleada se presenta la posibilidad de la preparación de nanoestructura híbridas constituidas por un núcleo ferromagnético y recubiertas por el fotocatalizador de óxido de titanio. De este modo se conseguiría mantener la superficie específica y dispersar las nanopartículas homogéneamente en el medio y por último mediante el empleo de un campo magnético externo, recuperar el fotocatalizador para su posterior reutilización.

Sin embargo, se encuentra que es necesario previamente al recubrimiento con TiO_2 , recubrir el núcleo magnético con una capa de SiO_2 para disminuir las interacciones magnéticas entre las nanopartículas constituyentes del núcleo, pero fundamentalmente para evitar la interacción electrónica entre el TiO_2 y el núcleo magnético. Beydoun et al [48] describieron la interacción entre la magnetita y el óxido de titanio como consecuencia de la transferencia de electrones y h^+ desde la banda de conducción y de valencia del óxido de titanio a las bandas electrónicas de la magnetita debido a la posición energética relativa entre las bandas electrónicas de ambos semiconductores. Los efectos de esta transferencia electrónica son principalmente la disminución de la actividad fotocatalítica y la formación de la fase cristalina pseudobrookita (Fe_2TiO_5) por tratamientos a altas temperaturas

1.2.5 Absorción en el visible

Con el fin de obtener muestras de TiO_2 con absorción en la región del visible, en la bibliografía existen diversos trabajos que ponen de manifiesto que mediante la introducción tanto de elementos metálicos como el Fe, Co o Ni [49-50] así como de elementos no metálicos como el N, S, o C [51] se puede conseguir este objetivo. Así, mediante estudios teóricos que analizan la densidad de niveles energéticos se puede analizar cuál es el efecto de cada uno de los elementos dopantes. Se puede concluir que la introducción de dichos elementos dopantes generan niveles energéticos intermedios en la zona prohibida de energías del óxido de titanio produciendo de esta manera una disminución del *band-gap*. En el caso del nitrógeno, estos niveles energéticos derivan del solapamiento de los orbitales 2p del oxígeno del TiO_2 con los niveles energéticos 2p del nitrógeno. Es importante también destacar la importancia de la posición del elemento dopante en la estructura de anatasa del óxido de titanio puesto que dependiendo de si se encuentra ocupando posiciones sustitucionales o

intersticiales en la red pueden generar diferentes estructuras de bandas y por tanto diferentes valores de *band-gap*.

La existencia de estos niveles energéticos da lugar a la observación de una cola de absorción en las muestras dopadas con diferentes aniones (N) [52] y diferentes cationes [Cu] [53-54]. Esta cola, denominada *Cola de Urbach*, viene determinada por las transiciones electrónicas que se pueden producir aleatoriamente entre la banda de conducción y los nuevos niveles energéticos (ver figuras 1.6 y 1.7). Además puede encontrarse también asociada a la existencia de defectos (ej: vacantes de oxígeno) introducidos en la estructura bien por el método de síntesis o bien indirectamente por la introducción del dopante [55].

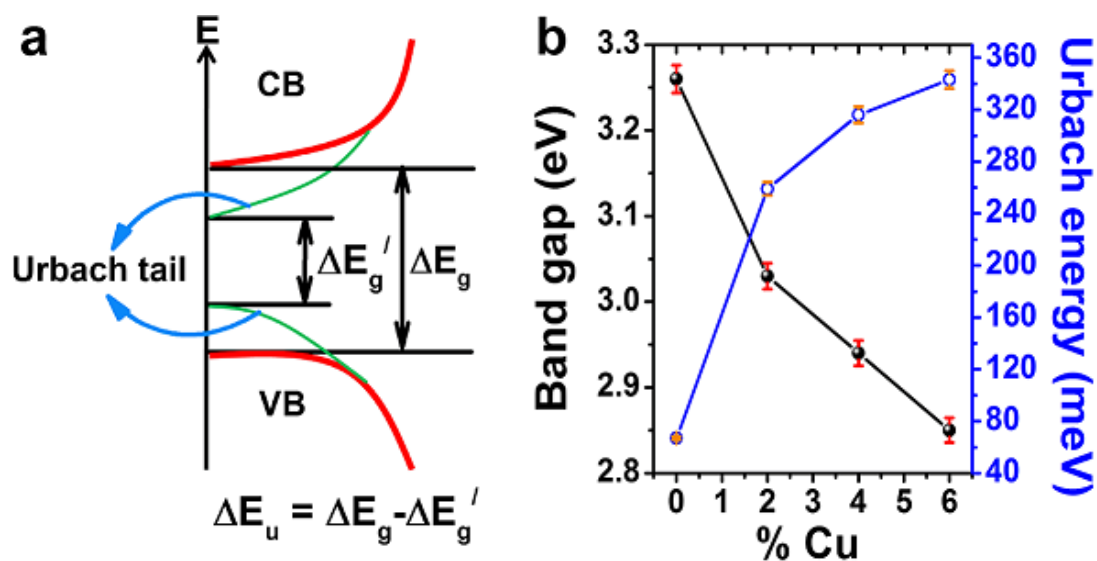


Figura 1.6. Representación de la estructura de bandas del óxido de titanio una vez dopado con Cu.

Representación de la Energía de Urbach y el band-gap en el % de Cu.

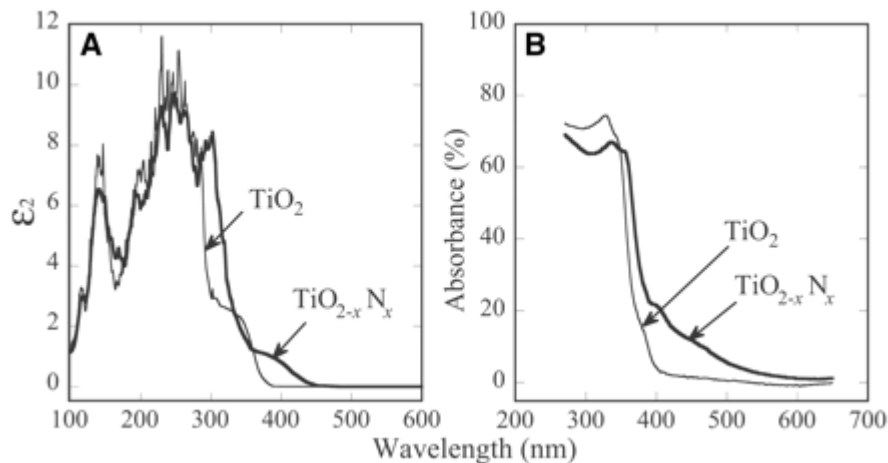


Figura 1.7. Espectro de absorción correspondiente a muestras de óxido de titanio dopado con nitrógeno [52].

1.2.6 Propiedades magnéticas

Los óxidos magnéticos diluídos (DMO) como se conocen a los óxidos semiconductores dopados con concentraciones pequeñas de elementos metálicos (Fe,Co, Ni,Mn), han tenido mucha repercusión en los últimos años debido a la observación de comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente [56-57]. Este interés es doble, tanto desde un punto de vista básico (ferromagnetismo d^0) como aplicado para sus aplicaciones tecnológicas, fundamentalmente en espintrónica.

Se ha comprobado cómo en óxidos semiconductores dopados con elementos de metales de transición (Fe,Co,Ni,V) con concentraciones menores al límite de percolación existe comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente. Su comportamiento no puede ser tratado con teorías tradicionales de largo alcance como las interacciones RKKY, supercanje, doble canje... Propiedades clásicas de los materiales ferromagnéticos no se cumplen en estos compuestos como son la dependencia de la susceptibilidad y coercitividad con la temperatura.

El primer óxido diluído en el que se observó ferromagnetismo fue en el sistema Co-TiO₂ [56]. Para concentraciones de Co_x Ti_{1-x} O₂ (x:0-0.06), se encontró comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente con un momento del orden de 0.30 μ_B por átomo de Co. A partir de ahí se ha

analizado la existencia de comportamiento ferromagnético en diferentes óxidos como el TiO_2 , SnO_2 , HfO_2 dopados con diferentes elementos (Fe,Co,V) [58-67].

Existen diferentes modelos que analizan la estructura de bandas del óxido metálico semiconductor en función de la introducción de defectos o impurezas de elementos metálicos de transición [58-59]. Coey et al, describieron la teoría del *Donor Impurity Band* en la cual se describe cómo las vacantes de oxígeno forman *bound magnetic polarons* creando ciertos niveles energéticos en la zona del gap de manera que actúan como donadores frente a los niveles d vacíos del elemento magnético, generando un momento magnético neto distinto a cero [67] (ver figura 1.8). De este modo por ejemplo en Fe-SnO_2 , se observa cómo a concentraciones pequeñas se detecta una interacción ferromagnética entre los iones Fe^{3+} a través de electrones polarizados atrapados en las vacantes de oxígeno mediante la interacción de canje por solapamiento entre los orbitales *d* del Fe^{3+} y el orbital donde se encuentra el electrón anclado en la vacante de oxígeno. En cambio, si no existieran estas vacantes la interacción que se produciría sería a través de los oxígenos mediante una interacción de supercanje de carácter antiferromagnético [58].

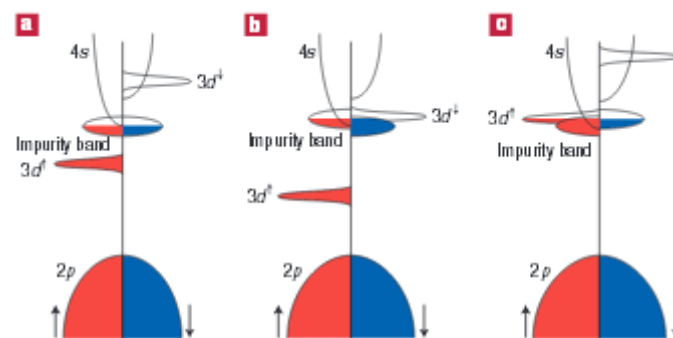


Figure 4 Schematic band structure of an oxide with 3d impurities and a spin-split donor impurity band **a**, The position of the 3d level for low Curie temperature T_C , when the splitting of the impurity band is small. **b**, and **c**, show positions of the minority (**b**) or majority-spin (**c**) 3d bands, respectively, which lead to high T_C .

Figura 1.8. Estructuras de bandas en semiconductores magnéticos diluidos [67].

Por tanto, en estos estudios se encuentra un papel relevante de los defectos estructurales en la observación de ferromagnetismo, fundamentalmente vacantes de oxígeno. Así, en nanopartículas de TiO_2 dopadas con Co, se observa cómo en aquellas muestras que han sido tratadas únicamente en

aire se obtiene comportamiento paramagnético. Sin embargo, cuando las muestras se tratan en vacío se llega a observar comportamiento ferromagnético asociado a la presencia de vacantes de oxígeno [57, 63-64].

Por otra parte, existen diversos trabajos teóricos que muestran la posibilidad de inducir ferromagnetismo a temperatura ambiente en óxidos semiconductores mediante la introducción de elementos no metálicos como el N o el C. En los óxidos semiconductores dopados con elementos no metálicos como el N, el momento magnético se interpreta como consecuencia de la formación de bandas con spin polarizado con momento magnético neto que interaccionan mediante los huecos (vacantes de oxígeno) generados al sustituir el O^{2-} por N^{3-} en la banda de valencia. Además es importante resaltar que tratamientos térmicos en vacío o en atmósfera reductora consiguen incrementar el momento magnético. Mediante estos tratamientos se consigue incrementar la fracción de vacantes de oxígeno, actuando como intermediarios en la interacción de canje entre el espin de los átomos de N. Además en función de si el N se ha introducido de manera intersticial o sustitucional los niveles energéticos intermedios son diferentes y por tanto el comportamiento magnético final. En estos casos también es necesario como se ha comentado anteriormente, una concentración mínima de huecos para que exista interacción de carácter ferromagnético [55].

Por último también se ha observado comportamiento ferromagnético en óxidos del tipo de Al_2O_3 , ZnO, MgO, SnO, HfO_2 , TiO_2 ... sin dopar (ver figura 1.9). Se ha determinado que a diferencia de los mismos compuestos en forma *bulk*, una vez se disminuye el tamaño hasta la escala nanométrica se puede llegar a observar ferromagnetismo a temperatura ambiente [68-75]. En la figura 1.9 se puede observar cómo dependiendo del tratamiento térmico al que se somete la muestra se obtienen diferentes tamaños de partícula y por tanto diferente comportamiento magnético. La observación de ferromagnetismo en este caso se ha asociado a la existencia de defectos estructurales como vacantes de aniones o cationes que inducen un momento magnético neto [74]. Estos defectos se suelen localizar en la superficie como consecuencia del incremento del ratio superficie/volumen. Además como en casos anteriores debe existir una concentración mínima para que exista percolación magnética [73].

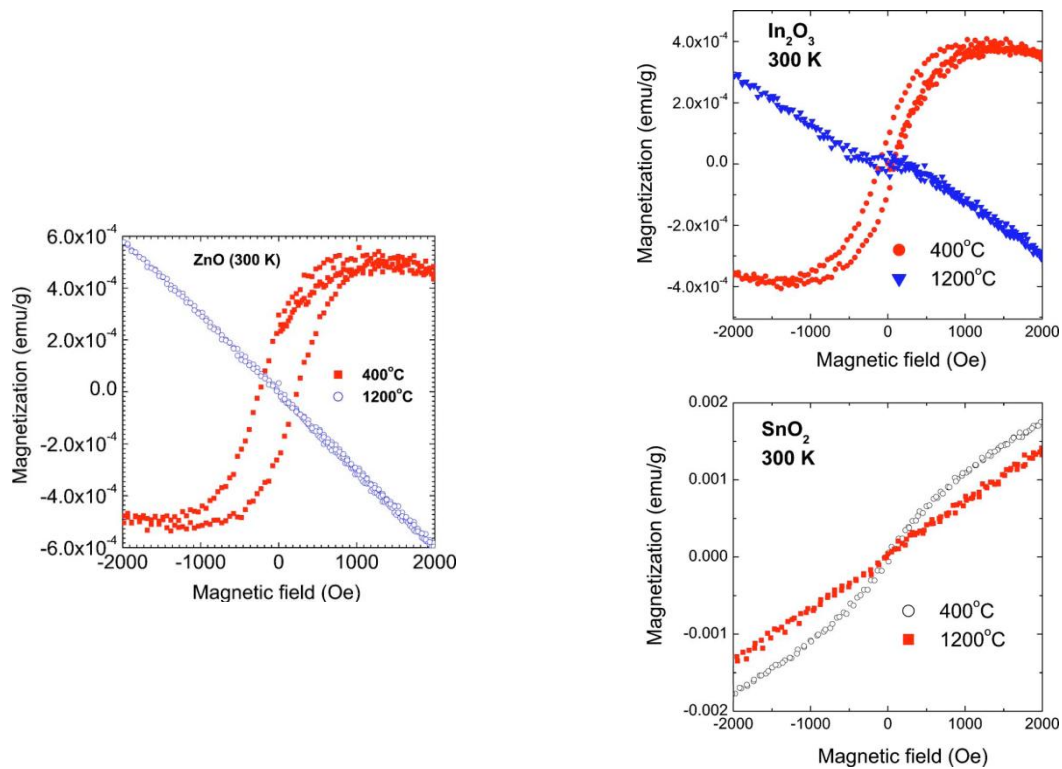


Figura 1.9 Ciclos de histéresis a 300K correspondientes a diferentes óxidos dependiendo del tratamiento térmico [70].

Existen diversas teorías que ponen de manifiesto la existencia de momento magnético debido a estos defectos. En semiconductores sin dopar se observan vacantes de oxígeno que llevan a la formación de niveles energético intermedios en la zona prohibida de energías que hace que se observen fenómenos de absorción en el visible como consecuencia de la formación de centros de color F. Además desde el punto de vista magnético, en dichas vacantes de oxígeno se quedan anclados electrones formando los denominados *bound magnetic polaron*, los cuales presentan un momento magnético permitiendo, si la concentración es suficiente, la interacción de canje entre ellos.

No obstante, es necesario destacar que los resultados publicados en la bibliografía respecto a la observación de ferromagnetismo a temperatura ambiente en óxidos metálicos resultan en muchos casos contradictorios. En primer lugar, no existe un modelo unificado que explique de manera unívoca los resultados experimentales obtenidos. En segundo lugar, la contribución de posibles focos de contaminación con elementos magnéticos o la formación de clusters o fases secundarias deben

ser analizados en detalle. Por último al tratarse de un ferromagnetismo inducido por la existencia de defectos estructurales existe una gran dispersión en los resultados recogidos en la bibliografía.

1.3 Núcleo magnético

Tradicionalmente se han empleado diferentes tipos de ferritas (Fe_3O_4 , NiFe_2O_4) en el desarrollo de nanoestructuras híbridas debido al control de los procesos de preparación o síntesis. Estos núcleos magnéticos deben presentar comportamiento superparamagnético para evitar posibles interacciones o aglomeraciones en ausencia de campo magnético externo, así como altos valores de imanación para ser fácilmente focalizados bajo campo magnético.

A continuación se describen las propiedades magnéticas de dichas ferritas así como las propiedades derivadas del tamaño de partícula nanométrico característico.

1.3.1 Propiedades magnéticas

1.3.1.1 Ferrimagnetismo

Los materiales ferrimagnéticos se comportan magnéticamente igual que los ferromagnéticos (imanación espontánea a campo cero, dominios magnéticos, saturación magnética e histéresis). La mayor parte de las sustancias ferrimagnéticas son óxidos de Fe u otros metales denominados ferritas. Estas ferritas tienen estructura de espinela, con fórmula química AB_2O_4 , donde A y B son dos elementos metálicos con diferente estado de oxidación. Las ferritas son compuestos magnéticamente blandos (fácil imanación) y aislantes, lo que les hace interesantes para gran cantidad de aplicaciones.

La estructura espinela consiste en un empaquetamiento cúbico compacto de aniones de O^{2-} en los que existen huecos octaédricos (B) y tetraédricos (A). Dependiendo de la distribución de los cationes en estos huecos se puede distinguir entre varios tipos de espinelas. La figura 1.10 representa la estructura y tipos de espinela en el caso del NiFe_2O_4 . De acuerdo con el modelo de Néel, su comportamiento puede interpretarse como consecuencia de la existencia de dos subredes magnéticas con diferente acoplamiento magnético: una red de iones A imanados espontáneamente en una dirección y otra red de iones B imanados en la dirección opuesta. La magnitud de las

imanaciones de ambas subredes no es igual dando lugar a una imanación neta en el material. Se puede por tanto interpretar el ferrimagnetismo como un antiferromagnético incompleto o imperfecto.

Dependiendo de la distribución de los cationes en las dos subredes se pueden distinguir tres tipos de espinelas. La presencia de un tipo u otro de espinela depende directamente del tipo de composición. Así por ejemplo las ferritas de níquel (NiFe_2O_4) presentan estructura de espinela inversa en el estado bulk. En el caso de Fe_3O_4 también se observa la espinela inversa en materiales masivos.

- Espinela inversa $[\text{M}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_B [\text{Fe}^{3+}]_A$
- Espinela normal $[\text{Fe}^{3+}]_B [\text{M}^{2+}]_A$
- Espinela mixta $[\text{M}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_B [\text{M}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_A$

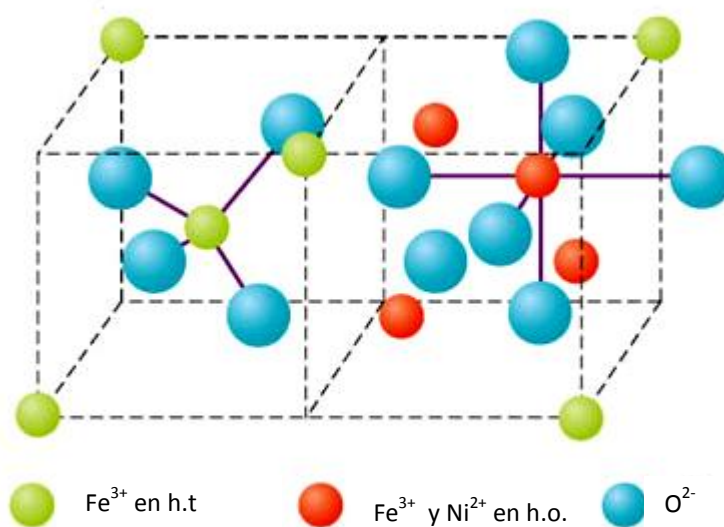


Figura 1.10 1/4 de la celda unidad de una espinela inversa (M: Fe o Ni)

1.3.1.2 Efecto del tamaño de partícula en las propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de los materiales se ven en gran medida modificadas o influenciadas por el tamaño de partícula, como es el caso de la coercitividad o de la imanación de saturación.

1.3.1.2.1 Efecto del tamaño en la coercitividad. Superparamagnetismo.

En la figura 1.11 se representa la dependencia característica de la coercitividad con el tamaño de partícula.

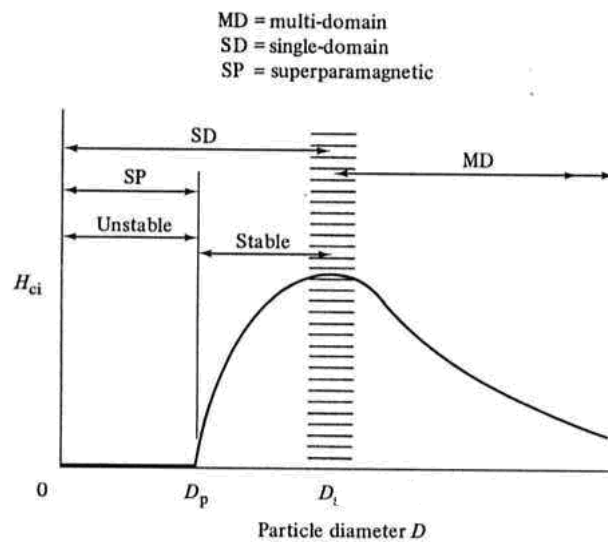


Figura 1.11 Evolución de la coercitividad con el diámetro de partícula [76]

Se pueden diferenciar tres zonas dependiendo de la dependencia de la coercitividad con el diámetro de partícula medio, D :

- $D > D_p$: régimen multidominio.
- $D_s < D < D_p$: régimen monodominio.
- $D < D_s$: régimen superparamagnético

Régimen superparamagnético

La energía de anisotropía para una partícula uniáxica viene dada por:

$$E_A = KV \sin^2 \theta \quad (1.3)$$

donde K es la constante de anisotropía, V el volumen de partícula y θ el ángulo que forma la imanación con el eje fácil.

Existe un volumen crítico (D_s) por debajo del cual la energía térmica $E_T (k_B T)$; donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura supera la barrera energética de potencial asociada a E_A fluctuando térmicamente la imanación y dando lugar a la observación de comportamiento anhisterético..

Del mismo modo, manteniendo V constante, se define una temperatura, temperatura de bloqueo, T_B , para la que la energía térmica iguala a E_A . Dado que se trata de un mecanismo térmicamente activado la temperatura de bloqueo dependerá del tiempo de relajación característico y por tanto del tiempo de medida asociado con la técnica empleada. Para un sistema experimental con un tiempo de medida del orden de 100 s (como es el caso de la magnetometría SQUID) T_B viene dado por:

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad (1.4)$$

$$E_A \approx 25k_B T_B \quad (1.5)$$

Por último, por debajo de la temperatura de bloqueo ($T < T_B$), el sistema presenta coercitividad y su dependencia con la temperatura puede expresarse de manera general para un sistema uniáxico y no interactuante como [77]:

$$H_c = \frac{2K_{eff}}{M_s} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right] \quad (1.6)$$

Donde K_{eff} es la constante efectiva de anisotropía y M_s la imanación de saturación.

1.3.1.2.2 Efectos superficiales en la imanación de saturación

Al disminuir el tamaño de partícula además de modificarse el valor de la coercitividad, el valor de la imanación de saturación también se ve disminuida debido a efectos superficiales. Estos efectos pueden ser producidos por varias causas. Entre estas causas se encuentra la rotura de enlaces de supercanje. En óxidos mixtos como el NiFe_2O_4 se forman enlaces entre los O^{2-} (siempre y cuando los ángulos de enlace y distancias entre ellos sean las adecuadas) favoreciendo la interacción entre los espines y la orientación de éstos en la misma dirección. En el caso de disminuir mucho el tamaño de

partícula, las distancias entre los oxoaniones aumentan y no es posible la formación de estos enlaces de supercanje disminuyendo la interacción entre espines y los valores de imanación [78-81].

Se ha observado una dependencia directa de la imanación de saturación con el diámetro de partícula, d , y el espesor de la capa superficial con spines desordenados, t , según la expresión [82]:

$$M_s = M_s(bulk) \left[1 - \frac{6t}{d} \right] \quad (1.7)$$

donde t es el espesor de la capa superficial y d el diámetro de partícula. Por tanto, un aumento del cociente t/d da lugar a una clara disminución en la imanación de saturación con respecto a los valores encontrados en sistemas masivos (*bulk*).

Por otra parte, la dependencia de la imanación con la temperatura en partículas ferromagnéticas puede expresarse de acuerdo al aley de Bloch [83]:

$$M_s(T) = M_s(0) \left[1 - BT^\alpha \right] \quad (1.8)$$

donde $M_s(0)$ es el valor de la imanación de saturación a 0K, B es la constante de Bloch que está relacionada con la constante de canje y α es un coeficiente igual a 3/2 de acuerdo con la teoría de Bloch de las ondas de espin. La reducción del tamaño a escala nanométrica da lugar a la observación de valores de $\alpha=2$ superiores a los observados en materiales masivos [83]. Además cuando el tamaño de partícula disminuye se produce una desviación de esta ley a bajas temperaturas. En este caso, se introduce un nuevo término, A_{sup} , que describe fenomenológicamente este efecto y que se asocia a la aportación de fenómenos superficiales en las nanopartículas (ley de Bloch modificada) [83-84].

$$\frac{M_s(T)}{M_s(0)} = (1 - BT^\alpha) + A_{sup} \quad (1.9)$$

$$A_{sup} = A_0 e^{-\left(\frac{T}{T_f}\right)} \quad (1.10)$$

siendo A_0 una constante que describe la fracción de desorden superficial y T_f temperatura por debajo de la cual se detecta el efecto.

1.3.1.2.3 Fenómenos de vidrios de espín y *exchange bias*

La existencia de una fracción desordenada en la superficie de las nanopartículas da lugar a la observación de comportamiento de vidrio de spin o *spin-glass* en diferentes sistemas [85-86]. Este comportamiento de *spin-glass se ha observado* en diversos sistemas nanoestructurados, como es el caso de nanopartículas de NiFe_2O_4 [79,81,87-89].

El *spin glass* o vidrio de spin es un estado metaestable en el cual los espines de las partículas se encuentran desordenados por debajo de una determinada temperatura T_f (temperatura de *freezing*). A diferencia de los sistemas ferromagnéticos, la interacción de canje entre espines es de corto alcance. Esta T_f separa el vidrio de espin del estado magnético a alta temperatura (ferromagnético o paramagnético). En los sistemas vidrios de spin se deben producir dos condiciones necesarias: desorden de los espines y sistema frustrado. El desorden de espines se puede producir por varias causas:

- Introducción de una impureza en una red cristalina u otro tipo de defectos
- Disminución de la coordinación o rotura de enlaces de supercanje

Estos sistemas se caracterizan por presentar alta anisotropía en la capa superficial observándose irreversibilidad a altos campos en las curvas de imanación frente a temperatura Zero Field Cooled / Field Cooled (*ZFC/FC*) así como en los ciclos de histéresis [88-89]. Por otra parte, Almeida-Thouless definieron la línea AT que separa el estado *spin-glass* del estado magnético a alta temperatura ($T > T_f$). Esta línea viene dada por la expresión:

$$H = H_0 \left(1 - \frac{T}{T_f} \right)^{3/2} \quad (1.11)$$

donde H_0 corresponde al campo máximo para el cual existe irreversibilidad magnética en el sistema. Esta expresión describe por tanto la dependencia de la barrera energética con el campo magnético, de modo que se produce un desplazamiento de la temperatura de *freezing* del sistema con el campo aplicado.

Por otra parte, la presencia del desorden superficial en la superficie de las nanopartículas con comportamiento de *spin-glass* da lugar a la aparición de fenómenos de *exchange-bias* [90-91]. Este fenómeno consiste en la aparición de curvas de histéresis desplazadas con respecto al eje del campo, es decir, ciclos de histéresis no simétricos, al enfriar el sistema por debajo de T_f bajo campo magnético aplicado. Este fenómeno lleva asociados otros efectos como un aumento considerable de la coercitividad o aparición de anisotropía unidireccional [91].

El *exchange bias* se ha estudiado fundamentalmente en sistemas constituídos por capas antiferromagnéticas (AFM) y ferromagnéticas (FM) en las que existe interacción de canje en la interfase. Al enfriar desde una temperatura superior a la temperatura de Neel característica del antiferromagnético con campo aplicado se observa un desplazamiento del ciclo de histéresis con respecto al eje de campo. Efectos similares se han observado en sistemas nanoestructurados compuestos por partículas con estructura *core-shell* (núcleo FM, capa AFM) y en nanopartículas formadas por un núcleo ferromagnético y una capa externa con espines desordenados debido a efectos superficiales. Así, en diferentes trabajos bibliográficos se ha observado la coincidencia de la temperatura de freezing característica del estado *spin-glass* con la temperatura para la cual el *exchange bias* se anula [88].

1.3.2. Hipertermia magnética

La hipertermia magnética se basa en el calor generado por materiales magnéticos bajo la aplicación de campos magnéticos alternos de alta frecuencia. Las aplicaciones de esta técnica son variables y entre estas se encuentran: el tratamiento localizado de tumores, la liberación controlada de medicamentos o los tratamientos térmicos de polímeros [92-94]. El calor generado se debe a varios procesos asociados. Por un lado si el material es conductor se debe a corrientes parásitas o *Eddy currents* como consecuencia de las altas frecuencias empleadas. Por otro lado, cuando se aplica un campo magnético alterno a un material ferromagnético aislante (ferritas) se produce un calentamiento del material debido a pérdidas por histéresis. En el proceso de imanación y desimanación, al producirse un desplazamiento de las paredes de Bloch de los dominios se produce un aumento de la temperatura. En el caso en el que el material consista en nanopartículas con el tamaño lo suficientemente pequeño como para constituir un monodominio se puede producir calentamiento, cuando estamos por encima de la temperatura de bloqueo en el régimen

superparamagnético por oscilación de los spines entre las direcciones de fácil imanación. Un tercer proceso de calentamiento en nanopartículas se puede producir por rotación de las nanopartículas en un medio viscoso por el denominado movimiento browniano.

Así por tanto se puede producir calentamiento en nanopartículas en presencia de un campo magnético alterno por tres fenómenos:

- Histéresis en nanopartículas multidominio
- Relajación de Neel o superparamagnetismo en nanopartículas monodominio
- Movimiento Browniano en nanopartículas dispersas en un medio viscoso.

De modo general, el calentamiento por hipertermia magnética (SAR o potencia disipada (P)) puede considerarse directamente proporcional al área asociada con la pérdida por histéresis [95] según la ecuación:

$$P_{hys} \propto f \oint H dM \quad (1.12)$$

La potencia disipada asociada a procesos de relajación de Neél viene definida como una expresión directamente proporcional a la parte imaginaria de la susceptibilidad. Esta ecuación se describe como un caso particular de la ecuación general (1.12) en los casos en los que la imanación sea directamente proporcional al campo aplicado (régimen lineal).

$$SAR(H_{AC}, f) \propto \frac{\chi''(f) H_{AC}^2}{\rho} \quad (1.13)$$

donde χ'' es la componente imaginaria de la susceptibilidad magnética, H_{AC} es la amplitud del campo magnético y ρ es la resistividad del material.

La cuantificación del calentamiento producido se puede realizar mediante el *Specific Absorption Rate* (SAR) [96-97]. Este parámetro cuantifica la energía convertida en calor durante la hipertermia por unidad de masa y tiempo.

$$SAR = \frac{c\Delta T}{\Delta t * m} \quad (1.14)$$

donde c es el calor específico y m la masa de la muestra empleada.

1.4 Estructura de la tesis

Esta memoria se estructura como sigue. En el capítulo II se describen los principales objetivos y motivaciones del trabajo.

En el capítulo III se describen los procedimientos de síntesis para cada uno de los sistemas analizados (núcleo magnético: Fe_3O_4 y $NiFe_2O_4$, TiO_2 y nanoestructuras híbridas).

En el capítulo IV se desarrollan las técnicas de caracterización empleadas para el análisis de las propiedades de los diferentes sistemas sintetizados. Entre ellas cabe diferenciar las técnicas de análisis químico, técnicas de análisis térmico, técnicas de análisis estructural, técnicas de caracterización magnética y por último el procedimiento empleado para el análisis de la actividad fotocatalítica de los diferentes sistemas.

En el capítulo V se analizan los resultados obtenidos de la caracterización de las diferentes nanopartículas magnéticas sintetizadas que posteriormente serán empleadas como núcleo magnético en las estructuras híbridas. A partir del análisis de los resultados (composición y fases cristalinas, tamaño de partícula, comportamiento magnético) se determinará cuál es el sistema óptimo para su empleo posteriormente como núcleo magnético.

En el capítulo VI se presentan los resultados derivados de la caracterización de las nanopartículas de óxido de titanio sintetizadas (TiO_2 , N-TiO_2 y Fe-TiO_2) y se determinará cuáles son las óptimas para su empleo como recubrimiento en las nanoestructuras híbridas. Para este fin se analizará la composición química, la estructura cristalina, los espectros de absorción y su eficiencia como sistema fotocatalizador bajo luz UV y luz visible. Paralelamente se analizará el comportamiento ferromagnético observado a temperatura ambiente en las nanopartículas de TiO_2 dopadas con nitrógeno y hierro.

En el capítulo VII se analiza la eficiencia fotocatalítica de las estructuras híbridas bajo luz UV y luz visible. Además se evalúa la posibilidad de emplear la hipertermia magnética como método alternativo para el recubrimiento del núcleo magnético con óxido de titanio.

Por último el capítulo VIII contiene los principales resultados y conclusiones del trabajo.

Capítulo II

Objetivos

2. OBJETIVOS

Como objetivo principal del trabajo se plantea la preparación de sistemas híbridos constituidos por nanoestructuras del tipo $NM@SiO_2@X-TiO_2$ (NM : núcleo magnético; X : elemento dopante) con actividad fotocatalítica en el visible y capaces de ser recuperados del medio de reacción mediante la acción de un campo magnético externo. Además, existen una serie de aspectos complementarios que han surgido en el desarrollo del trabajo que presentan un claro interés tanto desde una perspectiva básica como aplicada. La tabla 2.1 resume los principales objetivos complementarios del trabajo:

SÍNTESIS	CARACTERIZACIÓN BÁSICA	APLICACIONES
1.1 Síntesis de nanopartículas magnéticas de composición $Fe_3O_4/NiFe_2O_4$ recubiertas con SiO_2	2.1 Análisis de los efectos superficiales en las propiedades magnéticas de las nanopartículas ferrimagnéticas	3.1 Obtención de nanoestructuras híbridas $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ con actividad fotocatalítica en el visible.
1.2 Síntesis de nanopartículas de TiO_2 dopadas con Fe/N	2.2 Análisis del efecto de los dopantes y de la relación de hidrólisis en la temperatura de transición anatasa a rutilo.	3.2 Obtención de nanoestructuras híbridas susceptibles de ser recuperadas mediante aplicación de un campo magnético externo.
1.3 Síntesis de nanoestructuras híbridas $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$	2.3 Análisis del efecto de los dopantes en el espectro de absorción de las nanopartículas de TiO_2 . 2.4 Análisis del efecto de los dopantes en la observación de ferromagnetismo a 300K en nanopartículas de TiO_2 .	

Síntesis

1.1 Síntesis de nanopartículas magnéticas de composición $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ recubiertas con SiO_2 : análisis de las condiciones de síntesis empleando el método *sol-gel* que den lugar a las propiedades estructurales y magnéticas deseadas.

1.2 *Síntesis de nanopartículas de TiO_2 dopadas con Fe/N*: preparación de nanopartículas de TiO_2 mediante el método *sol-gel* con propiedades fotocatalíticas óptimas (absorción en el visible).

1.3 *Síntesis de nanoestructuras híbridas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$* : preparación de nanoestructuras híbridas mediante el recubrimiento con óxido de titanio de nanopartículas magnéticas previamente sintetizadas empleando dos métodos de calcinación: calcinación convencional y mediante hipertermia magnética.

Caracterización básica

2.1 *Análisis de los efectos superficiales en las propiedades magnéticas de las nanopartículas ferrimagnéticas*: estudio del efecto del tamaño nanométrico de las nanopartículas magnéticas en las propiedades magnéticas (reducción de la imanación de saturación, fenómenos de *spin-glass* y *exchange bias*).

2.2 *Análisis del efecto de los dopantes y de la relación de hidrólisis en la temperatura de transición anatasa-rutilo*: evaluación del efecto de los elementos dopantes (Fe,N) en la temperatura de transición anatasa-rutilo con el objeto de reducir la fracción de rutilo con fines aplicados.

2.3 *Análisis del efecto de los dopantes en el espectro de absorción de las nanopartículas de TiO_2* : estudio de la modificación introducida por los dopantes en el espectro de absorción de las nanopartículas de óxido de titanio con el objetivo de obtener absorción en la zona del visible.

2.4 *Análisis del efecto de los dopantes en la observación de ferromagnetismo a 300 K en las nanopartículas de TiO_2* : estudio desde un punto de vista básico de la introducción de elementos metálicos (Fe) y elementos no metálicos (N) en las propiedades magnéticas de la fase anatasa. Observación de ferromagnetismo a temperatura ambiente.

Aplicaciones

3.1 Obtención de nanoestructuras híbridas $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ con actividad fotocatalítica en el visible: análisis de la actividad fotocatalítica de las estructuras híbridas preparadas para su utilización bajo radiación visible.

3.2 Obtención de nanoestructuras híbridas susceptibles de ser recuperadas mediante la aplicaciones de un campo magnético externo: evaluar si las nanoestructuras híbridas con actividad fotocatalítica en el visible además son susceptibles de ser recuperadas con un campo magnético externo para poder ser reutilizadas.

Capítulo III

Síntesis de las nanoestructuras

3. SÍNTESIS

3.1 Síntesis por el método *sol-gel*.

Existen diversas técnicas para la preparación de materiales nanoestructurados de carácter tanto físico como químico. Entre los métodos químicos se encuentran métodos como el solvotermal, hidrotermal, descomposición térmica o pirólisis, por microemulsiones o el método *sol-gel*. En este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de las diferentes nanopartículas por un lado ferrimagnéticas y de óxido de titanio, así como de las nanoestructuras híbridas mediante el método *sol-gel*. El método *sol-gel* es una técnica de síntesis en disolución mediante la cual se pueden preparar gran cantidad de materiales con diferentes morfologías y con una alta pureza modificando las condiciones de síntesis. Entre los materiales que se pueden sintetizar se encuentran: materiales nanoporosos como catalizadores o soportes catalíticos, monolitos, fibras, láminas, cerámicas...El método *sol-gel* se fundamenta en la formación de una disolución coloidal (*sol*) por reacciones de hidrólisis y condensación de los reactivos precursores. Posteriormente, se produce la transición del *sol* a *gel* por aumento del grado de condensación y formación de una red tridimensional de cadenas poliméricas enlazadas entre sí. Los reactivos de partida empleados pueden ser bien alcóxidos metálicos o sales inorgánicas.

Las etapas del proceso *sol-gel* se resumen a continuación:

Formación del sol

En primer lugar se producen reacciones de hidrólisis de las sales inorgánicas o alcóxidos empleados como reactivos precursores y posteriormente mediante reacciones de condensación se forma la disolución coloidal correspondiente. La velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación determina la morfología final (tamaño de partícula, propiedades texturales) y depende de diversos factores como la naturaleza del precursor así como del *pH* o de la relación de hidrólisis (*h*: relación molar del agua frente a los reactivos precursores).

Gelificación

Tras la formación de la disolución coloidal se siguen produciendo reacciones de condensación entre las partículas formándose una red tridimensional de nanopartículas interconectadas de modo que llegado un punto de condensación se produce la gelificación (transformación de *sol* a *gel*) produciéndose un aumento brusco de la viscosidad.

Envejecimiento

En la siguiente etapa, de envejecimiento, se siguen produciendo reacciones de condensación, aumentando la viscosidad, produciéndose en algunos casos la denominada sinéresis en la que el *gel* reduce el tamaño y expulsa el disolvente, como ocurre por ejemplo en la preparación del TiO_2 . También se pueden producir otro tipo de reacciones como de reesterificación o incluso se pueden producir fenómenos de cristalización.

Secado

A continuación se lleva a cabo la etapa de secado en la que se eliminan los restos de disolvente del *gel* generándose los denominados *xerogel* o *aerogel*. Cuando el secado se realiza por calentamiento convencional se obtiene el *xerogel*, de modo que en este proceso se produce una reducción del tamaño de poros por aumento de la tensión superficial. En otros casos, se obtiene el *aerogel* cuando se utilizan fluidos supercríticos durante el secado. Se pueden emplear además aditivos químicos o surfactantes para disminuir la tensión superficial en los poros y evitar dicha reducción.

Calcinación

La última etapa es la calcinación del *aerogel* o *xerogel* de modo que se eliminan todos los residuos orgánicos de la síntesis. En esta etapa se produce de nuevo una disminución de los poros y aumento del tamaño de partícula. Además se produce también una deshidroxilación de grupos adsorbidos sobre la superficie sin reaccionar tras la hidrólisis que pueden alterar la posterior función o actividad del material que se está preparando. En este paso se forma el enlace Metal-Oxígeno-Metal (*M-O-M*) del óxido propiamente dicho y el proceso de cristalización.

3.1.1. Síntesis del núcleo ferrimagnético

En este trabajo las composiciones sintetizadas han sido Fe_3O_4 y NiFe_2O_4 . Además se han obtenido ambas composiciones dispersas en una matriz de SiO_2 con el fin de disminuir la interacción magnética entre las nanopartículas magnéticas así como evitar la interacción de éstas con el recubrimiento de TiO_2 en las estructuras híbridas.

3.1.1.1 Síntesis de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$

Los reactivos precursores que se emplearon en esta síntesis son las correspondientes sales inorgánicas de Fe y Ni, concretamente los nitratos de Fe^{3+} y de Ni^{2+} . Como se ha descrito anteriormente, en primer lugar se forma el aquacatión correspondiente por coordinación de las moléculas de agua al ión metálico central (Fe^{3+} o Ni^{2+}); a continuación por desprotonación se produce la hidrólisis y por último se produce la condensación formándose los enlaces $M\text{-O-M}$ del óxido correspondiente (ver esquema en la figura 3.1).

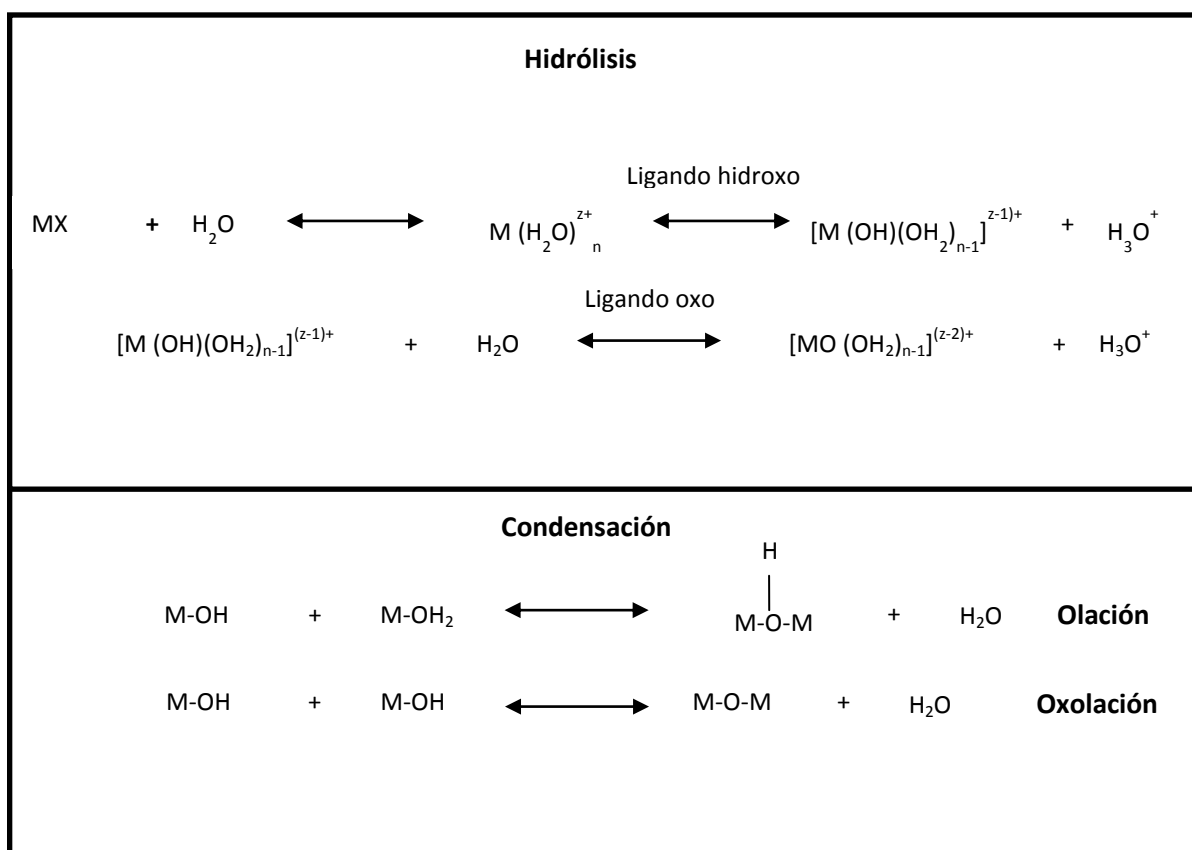


Figura 3.1 Esquema de las reacciones de hidrólisis y condensación que se producen en la síntesis M : Fe o Ni; X : anión de la sal (NO_3^-)

En la preparación de compuestos formados por óxidos mixtos del tipo NiFe_2O_4 , es importante tener en cuenta la naturaleza de los metales para conseguir la heterocondensación y evitar la formación o segregación de fases. Así si la naturaleza del enlace $M\text{-X}$ y $M'\text{-X}$ (siendo M y M' dos metales diferentes) es muy diferente, la velocidad de hidrólisis y condensación también lo serán. Para evitar la segregación de fases es necesario poder separar correctamente ambos

procesos de hidrólisis. Para ello se puede realizar una prehidrólisis de la sal que presente una menor velocidad de hidrólisis asociada a una menor diferencia de electronegatividad en el enlace $M-X$. Otra posibilidad es la que se emplea en este trabajo, el empleo de un agente gelificante (ácido cítrico) que favorece el mayor grado de condensación y entrecruzamiento como resultado de la condensación de los grupos OH resultantes de la hidrólisis de los nitratos con los grupos ácido carboxílico del ácido cítrico.

A continuación se describen los pasos seguidos durante el procedimiento de síntesis para las nanopartículas de $Fe_3O_4/NiFe_2O_4$.

Formación del sol

Se preparó una disolución acuosa con los precursores (nitrato férrico ($Fe(NO_3)_3$) y nitrato de níquel (II) ($Ni(NO_3)_2$) con relación molar 2:1 para el nitrato férrico y el nitrato de níquel manteniendo la estequiometría Fe:Ni en el $NiFe_2O_4$ y únicamente con nitrato férrico para el Fe_3O_4 . Se calentó a $70^\circ C$ hasta formarse la disolución coloidal marrón de $NiFe_2O_4/Fe_3O_4$. En caso de querer incrementar el pH con respecto a 1 (pH inducido por la hidrólisis ácida de las sales precursoras) se añadió hidróxido amónico (NH_4OH).

Gelificación

Se añadió la disolución acuosa de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) recién preparada con la relación molar sales precursoras:ácido cítrico deseada añadiéndose gota a gota a la disolución coloidal. Cuando se alcanzó la relación molar 1:1 todo el ácido cítrico es oxidado por los nitratos. En cambio, cuando la relación es mayor de 1 el ácido cítrico que no es oxidado por los nitratos, se oxida a temperaturas superiores. Se mantuvo la temperatura a $70^\circ C$ produciéndose a continuación un aumento de la viscosidad, dando lugar a la gelificación. El tiempo de gelificación depende de las condiciones de síntesis pero para la mayoría de las muestras sintetizadas se encuentra entre una 1.5 a 2 h.

Calcinación

Llegado este punto se calcinó el gel a diferentes temperaturas para estudiar el efecto en la pureza y tamaño de las nanopartículas ($400^\circ C$ y $650^\circ C$ para el gel de $NiFe_2O_4$ y Fe_3O_4 ,

respectivamente, ver capítulo V). Durante esta etapa se produce la autocombustión del ácido cítrico mediada por los nitratos presentes en el gel. De esta manera, el calor liberado en este proceso exotérmico es empleado para la cristalización. En el caso del Fe_3O_4 se trató el gel en atmósfera inerte de Ar para evitar su oxidación a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

En la siguiente tabla se resumen los diferentes parámetros empleados durante la síntesis para el posterior estudio comparativo.

Muestras	<u>Ni:Fe:cítrico</u>	<u>pH</u>	<u>h</u>	<u>T calcinación/t</u>
NiFe_2O_4 - I	1:2:3	1	90	400°C/2h
NiFe_2O_4 - II	1:2:4	1	90	400°C/2h
NiFe_2O_4 - III	1:2:4	1	125	400°C/2h
NiFe_2O_4 - IV	1:2:3	4	90	400°C/2h
NiFe_2O_4 - V	1:2:2	1	125	400°C/2h
Fe_3O_4	1:2 (Fe:cítrico)	1	125	650°C/2h

Tabla 3.1. Parámetros de síntesis empleados en la preparación de NiFe_2O_4 y Fe_3O_4 . Relación molar Ni:Fe:cítrico, pH, relación de hidrólisis (h), Temperatura de calcinación y tiempo de calcinación (t).

3.1.1.2 Síntesis de nanopartículas de $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ / $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$

Para la síntesis de las nanopartículas ferrimagnéticas en una matriz de sílice, se empleó como reactivo el alcóxido precursor, añadiendo tetraetoxiortosilicato ($\text{TEOS-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), a la disolución coloidal recién formada a partir de la hidrólisis y condensación de los nitratos iniciales. En la tabla 3.2 se resumen las condiciones de síntesis empleadas en este caso para el estudio del proceso de síntesis.

	<u>Ni : Fe : cítrico</u>	<u>pH</u>	<u>h</u>	<u>T calcinación/t</u>	<u>APS:NiFe₂O₄</u>
NiFe ₂ O ₄ @SiO ₂ - I	1:2:2	1	125	400 °C/2h	1:5
NiFe ₂ O ₄ @SiO ₂ - II	1:2:2	1	125	400°C/2h	1:30
NiFe ₂ O ₄ @SiO ₂ - III	1:2:3	1	125	400°C/2h	1:5
NiFe ₂ O ₄ @SiO ₂ - IV	1:2:4	1	125	400°C/2h	1:5
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	1:1 (Fe:cítrico)	1	125	400°C/2h	1:5

Tabla 3.2. Parámetros de síntesis empleados en la preparación de NiFe₂O₄@SiO₂ y Fe₃O₄@SiO₂. Relación molar Ni:Fe:cítrico, pH, relación de hidrólisis (h), Temperatura de calcinación y tiempo de calcinación (t).

Formación del sol

En un primer paso se añadió agua al nitrato férrico (Fe(NO₃)₃) y al nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂) en relación estequiométrica 2:1 y nuevamente únicamente nitrato férrico para Fe₃O₄. Se calentó la disolución a 70°C de modo que pasado un tiempo se produce la formación de la disolución coloidal de color marrón de NiFe₂O₄ o Fe₃O₄. El pH se mantuvo igual a 1.

Adición TEOS a la disolución coloidal

A continuación se añadió una disolución acuosa de APS (3-aminopropiltrimetoxisilano- H₂N(CH₂)₃Si(O(CH₃)₃)) recién preparada con una relación de hidrólisis h:10 para asegurar la hidrólisis completa del alcóxido. Se prepararon dos concentraciones diferentes: 1:5 y 1:30 (APS:NiFe₂O₄). La función del APS es disminuir las interacciones magnéticas durante el proceso de formación de las nanopartículas además de funcionar como iniciador de la posterior condensación del TEOS. A continuación se añadió la disolución alcohólica del precursor de SiO₂, tetraetoxiortosilicato de silicio (TEOS), con una relación molar 1:4:8 (TEOS: etanol: agua). En esta disolución el TEOS es prehidrolizado debido a su baja velocidad de hidrólisis y una vez añadido a la disolución coloidal da lugar a la condensación con formación de SiO₂. Se añadió una cantidad de TEOS del 50% en peso con respecto al NiFe₂O₄, correspondiente a aproximadamente un 23% en peso de SiO₂ final.

Gelificación

Se mantuvo a 70°C la disolución hasta observarse un incremento de la viscosidad y la gelificación.

Calcinación

Se trató el gel a 400°C durante 2 horas para ambas composiciones, pero en el caso del Fe₃O₄ se volvió a emplear una atmósfera inerte de Ar para evitar su oxidación.

3.1.2. Síntesis de nanopartículas de TiO₂

El óxido de titanio, TiO₂, se prepara usualmente mediante la hidrólisis de diferentes alcóxidos metálicos como el tetrabutóxido de titanio o el tetraisopropóxido de titanio (TTIP-Ti(OCH(CH₃)₂)₄). La diferente reactividad de los diferentes alcóxidos de titanio permite ajustar las condiciones de síntesis y modificar la morfología del material final. En este trabajo, el tetraisopropóxido de titanio ha sido el alcóxido elegido como reactivo precursor en el proceso de preparación.

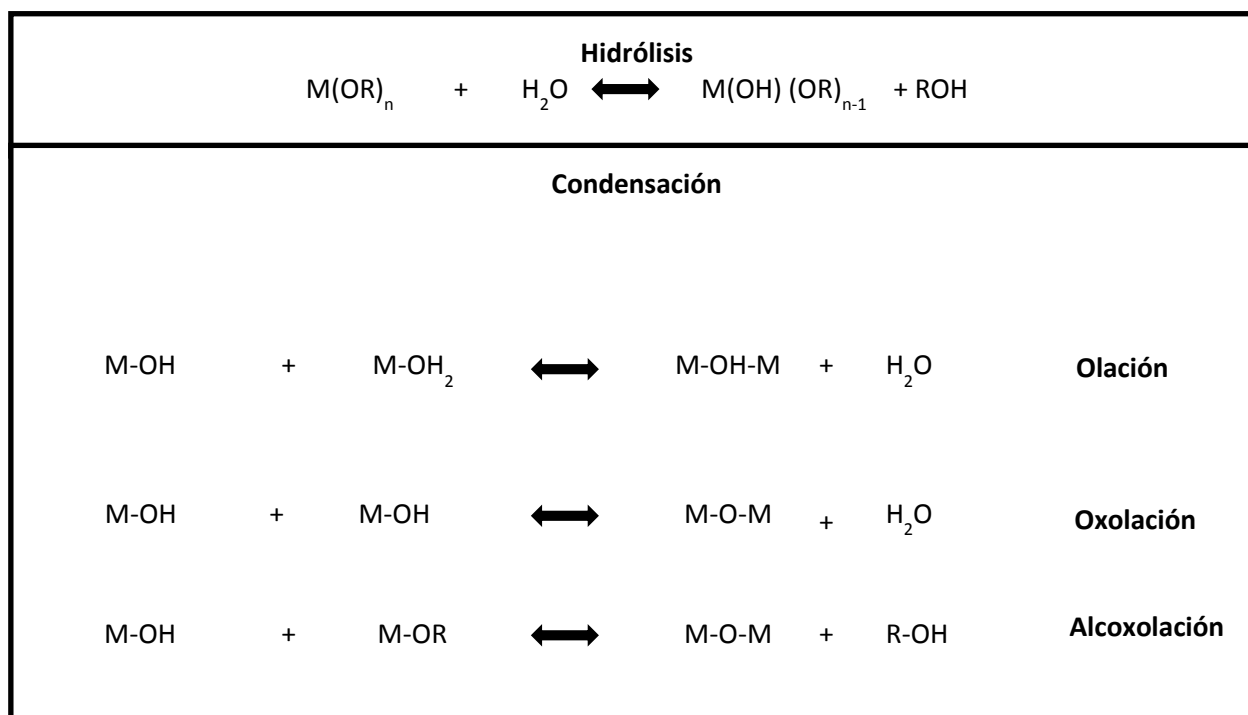


Figura 3.2. Esquema de las reacciones de hidrólisis y condensación que se producen durante la síntesis de TiO₂.

Las reacciones de hidrólisis y posibles vías de condensación en la preparación del óxido de titanio a partir del tetraisopropóxido de titanio están esquematizadas en la figura 3.2.

Muestras	Relación de hidrólisis (<i>h</i>)	T Calcinación (°C)/t
TiO ₂	3	300,400/1h,3h
	6	300,400/3h,3h
N-TiO ₂ / SOL + urea	3	300,400/1h,3h
N-TiO ₂ /GEL + urea	3	300,400/1h,3h
Fe-TiO ₂	3	300,400/1h,3h
N,Fe-TiO ₂	3	300,400/1h,3h

Tabla 3.3. Tabla resumen de las muestras de TiO₂ sintetizadas así como de las condiciones de síntesis empleadas.

Con el fin de modificar determinadas propiedades del óxido de titanio, como el espectro de absorción o las propiedades magnéticas, se introdujeron elementos dopantes metálicos como el Fe y no metálicos como el N durante el proceso de síntesis. Como resumen de todas las muestras sintetizadas así como de las condiciones de síntesis empleadas en cada una de estas muestras se presenta la tabla 3.3. A continuación se describe paso a paso el proceso de síntesis llevado a cabo en cada caso particular.

Nanopartículas de TiO₂

En un primer paso, se disolvió el alcóxido precursor de Ti, el tetraisopropóxido de titanio (TTIP), en etanol (EtOH) con una relación molar de 1:4 (TTIP: EtOH) y se añadió a continuación gota a gota ácido nítrico hasta alcanzar un *pH* aproximado de 2 para evitar mediante la posterior adición de agua la precipitación del hidróxido de titanio. En el caso de la síntesis de las nanopartículas de TiO₂ sin dopar una vez alcanzada la temperatura de 50°C, se añadió el agua de hidrólisis hasta alcanzar un valor de *h* igual a 3 y 6. Se utilizaron dos relaciones de hidrólisis diferentes con el fin de realizar un estudio posterior sobre su efecto en propiedades

como la temperatura de transición anatasa-rutilo. De este modo, se obtuvo el correspondiente *gel* que posteriormente se secó a 70°C durante 2 horas para *h*:3 y 15 horas para *h*:6. Estos geles se calcinaron posteriormente a 300°C durante 1 hora (*h*:3) o 3 horas (*h*:6) y a 400°C durante 3h para ambas relaciones de hidrólisis. El empleo de dos temperaturas de calcinación diferentes permitió estudiar, como se muestra en el apartado 5.3.2.1, el efecto en la fracción de anatasa-rutilo obtenida para cada temperatura de calcinación.

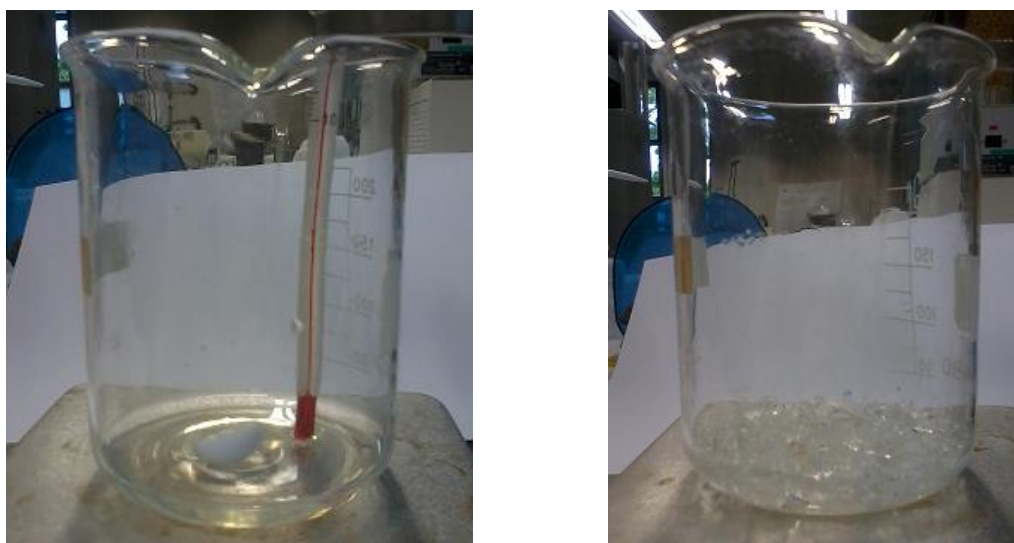


Figura 3.3. Fotografías de la transición de sol a gel en la síntesis de nanopartículas de TiO_2 .

Nanopartículas de Fe-TiO₂

Una vez añadido el ácido nítrico, se disolvió la sal precursora de Fe, nitrato férrico, en la proporción de agua necesaria para alcanzar *h*:3. De esta manera una vez alcanzada la temperatura de 50°C se añadió la disolución acuosa a la disolución etanólica de TTIP gota a gota hasta que transcurridos unos minutos se produjo la gelificación, obteniéndose un gel de color amarillento. Este gel de nuevo se secó a 70°C durante 2 horas y se calcinó a 300°C (1h) y a 400°C (3h).

Nanopartículas de N-TiO₂

Para la obtención de las nanopartículas dopadas con nitrógeno se emplearon dos métodos diferentes. En el primer método, una vez obtenida la disolución etanólica del TTIP, se añadió al agua de hidrólisis urea utilizado como reactivo precursor de N en una relación molar TTIP: urea

de 10:1. Se añadió a la disolución de TTIP gota a gota hasta obtener un *gel* blanquecino. No fue posible mediante este método aumentar la relación relativa urea:TTIP debido a que al incrementar la proporción de urea se induce la precipitación del hidróxido de titanio. En este primer método se empleó *h*:3 (menor al número de grupos alcóxido) ya que con este valor se puede inducir el ataque nucleofílico del N de la urea frente al oxígeno del agua de mayor poder nucleofílico y por tanto obtener la sustitución del grupo alcóxido por el N de la urea. Una vez obtenido el *gel* se procedió con el secado a 70°C durante 2h y la posterior calcinación en aire durante 1h a 300°C y 3h a 400°C.

El segundo método empleado con el fin de incrementar el porcentaje de N final consistió en añadir directamente el agua de hidrólisis sin urea a la disolución alcohólica de TTIP. Una vez obtenido el *gel* transparente, se añadió la urea con una relación molar de 1:2 y 1:3 de TTIP: urea, mezclando posteriormente de manera mecánica ambos (*gel* y urea). Este *gel* recién preparado se secó a 70°C durante 2h y de nuevo fue calcinado a 300°C (1h) y 400°C (3h).

3.1.3. Síntesis de nanoestructuras híbridas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

Como se ha descrito en el capítulo II, el objeto final del trabajo es la preparación de nanoestructuras híbridas constituídas por un núcleo magnético en una matriz de sílice y un recubrimiento de TiO_2 para su utilización en aplicaciones fotocatalíticas.

Como se verá en posteriores apartados, se seleccionaron las nanopartículas de Fe_3O_4 como núcleo magnético debido al mayor valor de imanación de saturación que presentan frente a las muestras de NiFe_2O_4 . Por otra parte, desde el punto de vista de las aplicaciones fotocatalíticas, es necesario emplear un recubrimiento previo de SiO_2 para disminuir las interacciones magnéticas entre las nanopartículas ferrimagnéticas así como para evitar la interacción electrónica del núcleo con el recubrimiento de TiO_2 .

Se seleccionó un recubrimiento de TiO_2 dopado con N ya que en los análisis realizados se encontró una optimización de la actividad fotocatalítica con respecto a las nanopartículas de óxido de titanio sin dopar (ver capítulo VII). Además por último, se analizaron dos métodos de recubrimiento empleando en ambos casos el método *sol-gel*. La calcinación del *gel* precursor

se llevó a cabo mediante calcinación con una mufla convencional y por otro lado mediante calentamiento por hipertermia magnética.

Se partió de las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ previamente sintetizadas por *sol-gel* y se dispersaron en etanol con una relación molar 4:1 (EtOH: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) durante 30 minutos aproximadamente, mediante el empleo de ultrasonidos. A continuación se añadió el ácido nítrico gota a gota en la misma proporción que se utilizó en la síntesis de las nanopartículas de TiO_2 aisladas hasta alcanzar un valor de $\text{pH}:2$ para evitar la precipitación del correspondiente hidróxido. Se calentó la dispersión hasta alcanzar una temperatura de 50°C y se añadió el agua de hidrólisis hasta obtener $h:3$. Una vez formado el *gel*, se añadió la urea con una relación molar 1:3 (TTIP: urea) obteniéndose un *gel* marrón oscuro como consecuencia de la presencia de las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. A continuación se sometió a una etapa de secado a 70°C durante 3 h y por último se calcinó en la mufla durante 1h a 300°C . De esta manera se obtuvo un polvo de color marrón compuesto por nanopartículas ferrimagnéticas recubiertas de nanopartículas de N- TiO_2 .

Por otra parte, se analizó la técnica de hipertermia magnética como técnica alternativa para obtener estas nanoestructuras híbridas. Como se muestra en la introducción, esta técnica consiste en la disipación de la energía magnética de las nanopartículas magnéticas en forma de calor. En este trabajo se ha empleado un equipo de hipertermia no comercial diseñado en el departamento de Física (UPNa). El equipo consta de los siguientes componentes (ver figuras 3.4 y 3.5):

- Generador de funciones con frecuencias de trabajo de radiofrecuencia modelo Rhode and Schwarz 5M300 (9kHz-3GHz)
- Amplificador de 2kW modelo RF Bonn Elektronik BSA 0110-100 (9kHz-100 MHz)
- Circuito *RC*, formado por cinco condensadores y una bobina de cobre con 6 vueltas (100 espiras/metro).
- Circuito de refrigeración.
- Sensor de temperatura óptico Neoptix modelo T1

El equipo permite realizar medidas de curvas de calentamiento en función del tiempo para una frecuencia de resonancia constante (333 kHz) y diferentes voltajes correspondientes a diferentes amplitudes de campo. El procedimiento consiste en introducir la muestra directamente en un portamuestras y mediante un sensor óptico determinar la temperatura de la muestra en función del tiempo.

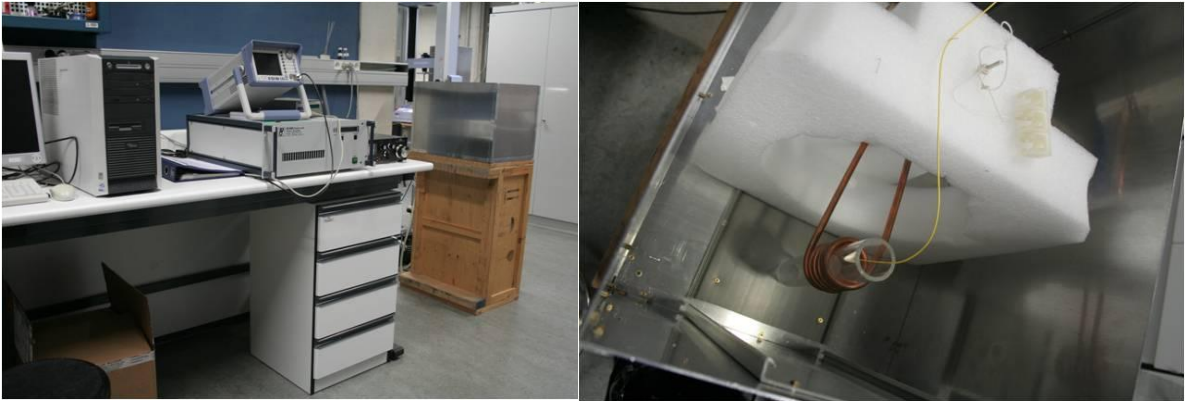


Figura 3.4. Fotografías del equipo de hipertermia utilizado en las medidas

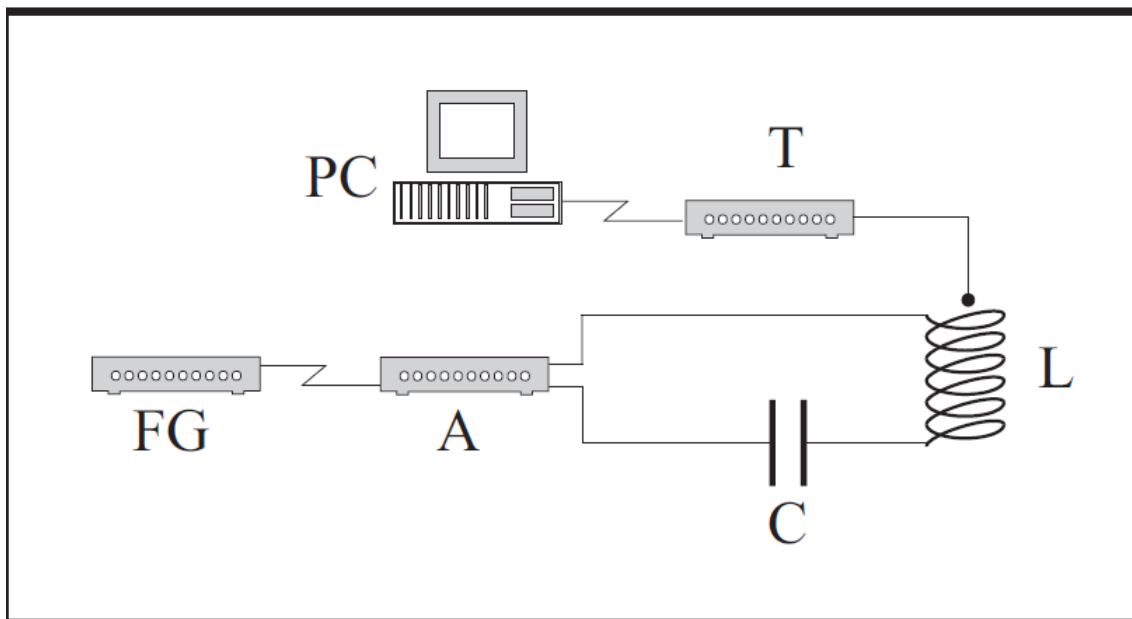


Figura 3.5. Esquema equipo de hipertermia. PC:ordenador, T: sensor fibra óptica, FG : generador de funciones, A:amplificador, C:condensadores y L: bobina.

El procedimiento experimental consistió en la dispersión inicial mediante agitación mecánica de las nanopartículas ferrimagnéticas en el *gel* precursor de óxido de titanio con una relación en peso de 15% aproximadamente de nanopartículas ferrimagnéticas. La mezcla posteriormente se introduce en un crisol de porcelana y a continuación en el interior de la bobina generadora del campo magnético. Se empleó un campo magnético fijo de amplitud 340 Oe y frecuencia 333 kHz. El incremento de temperatura asociado a los mecanismos de relajación de las nanopartículas de Fe_3O_4 da lugar a la descomposición térmica del *gel* y la cristalización de la fase anatasa del TiO_2 . Dada la novedad de esta técnica de calcinación, los estudios iniciales se realizaron empleando nanopartículas de Fe_3O_4 comerciales de Sigma Aldrich de 50 nm y con una gran capacidad de calentamiento. También se analizó este método de calcinación mediante las nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas mediante *sol-gel* (ver apartado 7.3).

Capítulo IV

Técnicas de caracterización

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.1 Técnicas de Análisis Químico

4.1.1. Analizador elemental C,N

Se ha utilizado un analizador elemental NC2500 (Carlo Ebra) modelo Thermo Quest (Servicio de Apoyo a la Investigación, UPNa) para determinar el porcentaje de C y N en peso de las muestras de TiO₂ tanto sin dopar como dopadas con Fe y N. Mediante la combustión con oxígeno puro a 1000°C de muestras inorgánicas como orgánicas se consigue la oxidación del C, H, y N hasta CO₂, H₂O y NO_x permaneciendo los restos inorgánicos sólidos retenidos en la columna de paso. Posteriormente mediante el paso de los gases generados por una columna con cobre metálico se consigue reducir los diferentes óxidos de nitrógeno (NO_x) a N₂. A continuación mediante una trampa de agua se elimina el agua generada durante la combustión y por último se hacen pasar los gases finales (CO₂ y N₂) por una segunda columna con reactivos específicos para su separación y posterior cuantificación. El empleo de un detector de conductividad térmica permite cuantificar en % peso el contenido en C y N. Se utiliza helio como gas portador para transportar los gases hasta el detector puesto que posee una baja conductividad térmica. El límite de detección del equipo se encuentra en torno al 0.01% en peso para el C y el N.

4.1.2. Espectroscopía de emisión atómica por plasma inducido acoplado (ICP-AES)

La espectroscopía de emisión atómica por plasma se basa en la medida de la intensidad a una longitud de onda definida del espectro de emisión atómico del elemento (espectro de líneas) a medir. Esta intensidad es directamente proporcional a la concentración del elemento a determinar. Dependiendo del sistema de excitación y atomización que se emplee, el límite de detección y la sensibilidad se pueden ver modificados. En este trabajo se ha empleado un equipo de Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) modelo MPX de Varian (Servicio de Apoyo a la Investigación, UPNa). Esta técnica de caracterización ha permitido determinar el porcentaje en peso de Fe en las muestras de TiO₂ dopadas con este elemento metálico, así como la concentración de otras posibles impurezas metálicas como Ni y Co. Previamente al análisis, las muestras deben ser sometidas a un proceso de digestión ácida de modo que se obtienen las correspondientes disoluciones con una concentración del elemento metálico definida. Se calibra previamente el equipo a partir

de disoluciones patrón del elemento metálico con concentraciones en torno a la concentración estimada.

Una vez calibrado el sistema se hace pasar la disolución de la muestra por un nebulizador formándose un aerosol que es transportado al plasma de Ar^+ mediante Ar (gas). La muestra al llegar al plasma es ionizada y posteriormente excitada de manera que se registra la intensidad de radiación emitida por los iones a una longitud de onda constante que permite posteriormente a partir de la recta de calibrado calcular exactamente la concentración del elemento en análisis.

4.2 Técnicas de caracterización estructural

4.2.1 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) constituye una herramienta indispensable en la caracterización de materiales para la determinación de su estabilidad térmica con la temperatura y para la caracterización de los procesos químicos de descomposición asociados. En este trabajo mediante análisis termogravimétrico se ha determinado la temperatura a la cual se descompone totalmente el componente orgánico del *gel* quedando como único residuo el óxido correspondiente. Esta será la temperatura empleada en la calcinación del *gel*. El equipo utilizado en este trabajo ha sido un HI-RES-2950 de TA instruments con una rampa de 20°C/min, atmósfera de aire o nitrógeno en un rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 925°C (Servicio de Apoyo a la Investigación, UPNa). La termobalanza utilizada presenta una precisión del orden de 0.0001 mg y permite determinar las variaciones de peso por descomposición térmica de las muestras con la temperatura para una velocidad de calentamiento y atmósferas controladas (en el presente estudio, atmósfera inerte de nitrógeno o atmósfera de aire sintético).

El equipo consta de un horno vertical dentro del cual se encuentra un hilo de platino con un gancho en el extremo inferior sobre el cual se coloca el crisol con la muestra. Este hilo de platino que soporta el crisol está conectado a un sistema mecánico extremadamente sensible que determina el peso del conjunto. Además verticalmente colocado en las cercanías de la muestra hay un termopar que mide la temperatura de la muestra durante el ensayo. Los

termogramas TGA consisten en el registro de la masa de la muestra en función de la temperatura bajo atmósfera controlada.

4.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido

Esta técnica se engloba dentro de las técnicas de análisis térmico junto con el anterior análisis termogravimétrico. Consta de una célula de medida aislada del medio exterior en la cual existen dos discos termoeléctricos sobre los cuales se colocan el crisol vacío y con muestra. El crisol vacío se utiliza como referencia, empleando el mismo material para los crisoles de la referencia y la muestra. Normalmente el material de los crisoles es aluminio aunque dependiendo del rango de temperaturas de trabajo también se puede emplear platino cuando las temperaturas máximas exceden los 600°C.

En las muestras sintetizadas se han analizado térmicamente los geles iniciales para estudiar las temperaturas de cristalización y de combustión. Este estudio permitió junto con el análisis TGA determinar la temperatura óptima de calcinación. El equipo empleado es un DSC-Q-100 de TA instruments (ver figura 4.1-a), con una rampa de 20°C/min, flujo de nitrógeno de 50mL/min en un rango de temperaturas desde temperatura ambiente a 600°C.



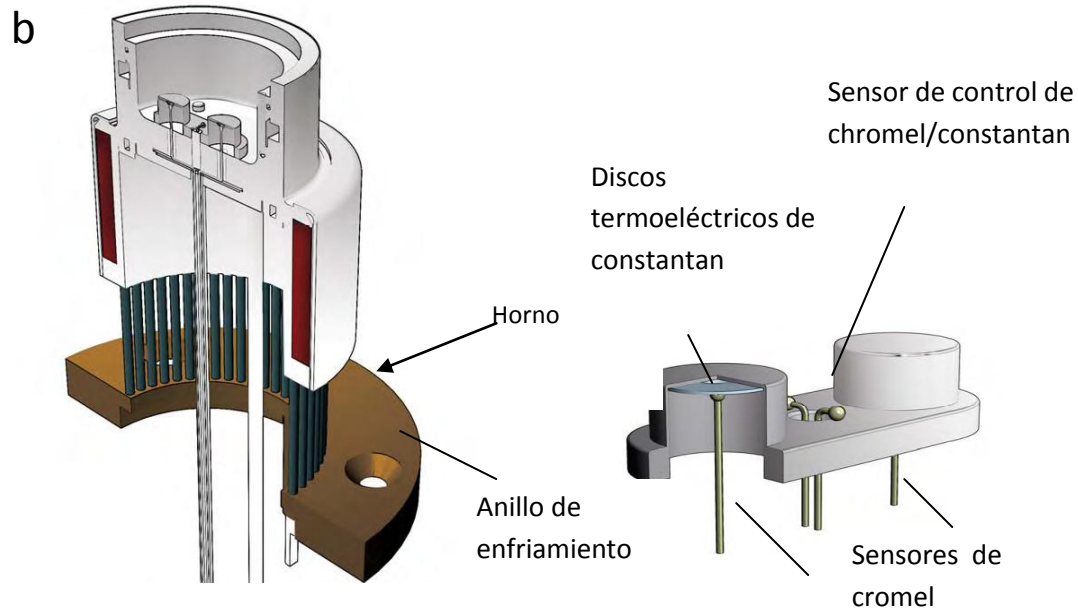


Figura 4.1. (a) Equipo DSC Q-100 TA- Instruments y (b) representación de los componentes de la célula de medida.

Durante el ensayo se calienta la célula con la rampa de velocidad controlada en atmósfera inerte. Debajo de cada crisol están colocados dos termopares que miden la diferencia de temperatura entre muestra y referencia. El sistema suministra calor a aquel crisol a menor temperatura con la finalidad de igualar la temperatura de ambos y así determinar mediante la potencia suministrada el equivalente al calor emitido o absorbido por la muestra. Los componentes de la célula aparecen en la figura 4.1-b. Los termogramas obtenidos representan el flujo de calor frente a la temperatura, de modo que aquellas transiciones con flujos de calor positivos están relacionados con transiciones exotérmicas y picos con flujos de calor negativos a transiciones endotérmicas.

4.2.3 Difracción de Rayos X

Cuando interacciona un haz de Rayos X (RX) con la materia se pueden producir varios fenómenos: dispersión elástica, dispersión inelástica, fluorescencia de Rayos X, emisión de electrones Auger y absorción de Rayos X. Los haces dispersados elásticamente pueden interferir constructivamente o destructivamente. Cuando interaccionan constructivamente se obtiene lo que se denomina el patrón de Rayos X, obteniéndose picos de difracción para

determinados ángulos de incidencia. El fondo del espectro corresponde a la dispersión inelástica del haz de Rayos X.

Materiales con estructura cristalina ordenada presentan un patrón de difracción característico cuando se les hace incidir Rayos X sobre la superficie. La causa de que se produzcan fenómenos de difracción es la similitud de la longitud de onda de los Rayos X con respecto a la distancia interplanar dentro de la estructura cristalina. Se hace por tanto incidir Rayos X para diferentes ángulos de incidencia (θ) obteniéndose picos de difracción solo para ciertos valores discretos de θ . Estos ángulos son característicos para cada tipo de estructura cristalina de manera que se cumple que para una determinada longitud de onda solo difractan los ángulos de incidencia que cumplen la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad 4.1)$$

siendo d la distancia interplanar, θ el ángulo de incidencia y λ la longitud de onda de la radiación de Rayos X empleada.

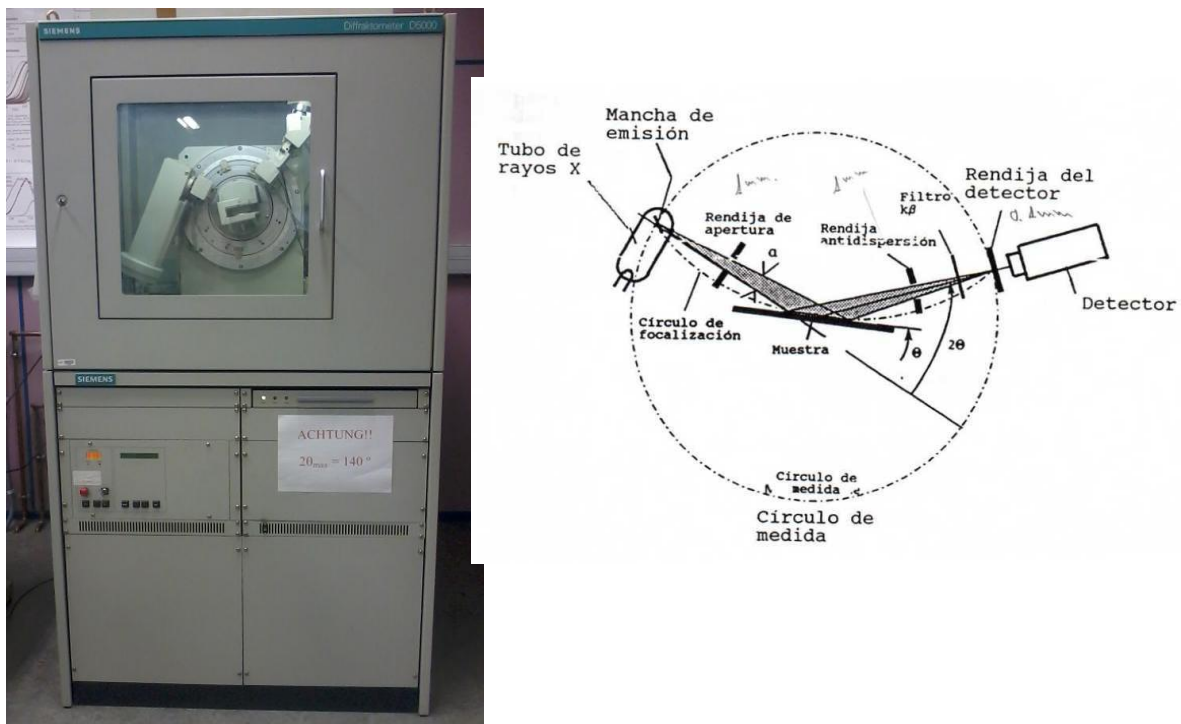


Figura 4.2. Imagen del difractómetro Siemens D5000 empleado y disposición de los componentes del equipo de difracción de Rayos X de configuración θ - 2θ .

En este trabajo se ha empleado la difracción de Rayos X (RX) para la determinación de las fases cristalinas presentes en las muestras así como el tamaño promedio de partícula. El equipo empleado es un Siemens D-5000, con un paso de 0.02° y un tiempo de paso de 1s desde 20° a 80° . El equipo de Rayos X modelo D5000 Siemens utilizado es un equipo con configuración θ - 2θ , esto quiere decir que la fuente de Rayos X está fija y es el detector el que gira en torno a la muestra mediante un goniómetro (ver figura 4.2).

Los diferentes componentes del equipo son: tubo de Rayos X ($K_\alpha\text{Cu}$: 1.5418\AA), rendija variable de la fuente de emisión, muestra, rendija variable antidispersiva, rendija del monocromador, monocromador, rendija del detector y el detector.

Cálculo del tamaño promedio de partícula

Mediante la ecuación de Debye-Scherrer se puede hacer una estimación del tamaño medio de partícula, d , de acuerdo con la siguiente expresión:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

siendo k la constante de Scherrer (del orden de 0.89) y β es el ancho a media altura del pico y θ se corresponde con el ángulo de incidencia.

Se ha corregido el ancho a media altura (β_{exp}) con la anchura asociada con el equipo instrumental, β_{inst} de modo que:

$$\beta = \beta_{exp} - \beta_{inst} \quad (4.3)$$

La caracterización de β_{inst} se ha realizado a través de la determinación de β_{exp} para un patrón de cuarzo estableciendo la relación lineal entre β_{inst} y 2θ (ver figura 4.3).

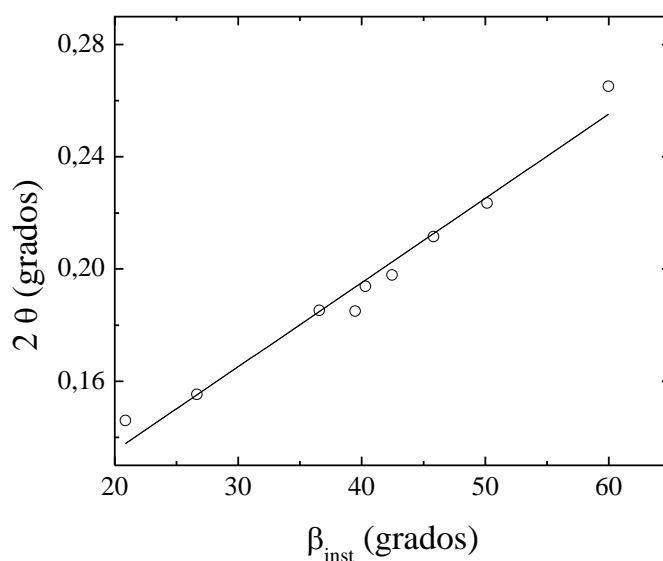


Figura 4.3. Dependencia lineal del β_{inst} con respecto al ángulo de incidencia para un patrón de cuarzo.

Refinamiento del patrón de difracción mediante el método Rietveld

Se ha utilizado el método Rietveld mediante el programa Fullprof (2008) para realizar tanto el análisis cuantitativo de las fases cristalinas así como para la determinación de los parámetros de red de las diferentes nanoestructuras sintetizadas. El método Rietveld se basa en el refinamiento del patrón de difracción experimental mediante la minimización del residuo (S_y) por mínimos cuadrados con respecto al patrón de difracción teórico de la correspondiente estructura cristalográfica.

$$S_y = \sum_i w_i (y(obs) - y(calc))^2 \quad (4.4)$$

donde w_i es el factor de peso, $y(obs)$ se corresponde con la intensidad observada e $y(calc)$ con la intensidad calculada.

Existen diversos parámetros para establecer el grado de refinamiento logrado. Los más significativos son:

$$R_{wp} = \left\langle \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right\rangle^{1/2} \quad (4.5)$$

$$R_{\text{exp}} = \frac{\sum |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum y_i(\text{obs})} \quad (4.6)$$

$$S = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \quad (4.7)$$

R_{wp} desde un punto de vista matemático es el factor más importante, puesto que en el cociente se encuentra el residuo que está siendo minimizado. Refleja por tanto el progreso del refinamiento. Por otra parte, un valor de S entre 1-1.3 indica que el modelo empleado es adecuado empleándose normalmente $\chi^2 = S^2$ en lugar de S como factor indicativo del ajuste.

4.2.4. Microscopía Electrónica

La Microscopía Electrónica constituye una herramienta imprescindible en la caracterización de diversos materiales inertes así como en el análisis de materiales y procesos biológicos. Debido a su alta resolución permite llegar a observar estructuras del orden de los nanómetros, de ahí el amplio rango de aplicaciones que presenta.

Se han realizado análisis morfológicos y composicionales mediante el empleo de un Microscopio Electrónico de Barrido por Emisión de Campo (FESEM) empleando el servicio externo de Fidena (Fundación para la Investigación y el Desarrollo de la Nanotecnología en Navarra) modelo Ultra Plus de la marca Carl Zeiss. La Microscopía Electrónica de Barrido consiste en la interacción de un haz de electrones con la superficie de la muestra a analizar. Los electrones son emitidos a través de un cátodo denominado filamento y acelerados por aplicación de un alto potencial. Dependiendo del voltaje aplicado, la resolución será diferente. Se necesita vacío para evitar la dispersión de los electrones. Normalmente los filamentos empleados suelen ser cátodos de wolframio (termoiónicos) pero en un FESEM el filamento empleado consiste en una punta metálica de radio lo suficientemente pequeño como para focalizar el haz de electrones sobre la muestra. Se necesitan potenciales menores y la densidad de electrones emitidos es mayor que en los microscopios electrónicos de barrido convencionales. Esto permite aumentar la resolución espacial y producir menos daños en las muestras.

Al interaccionar los electrones con la superficie se producen varios fenómenos: emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersados, emisión de Rayos X y emisión de electrones Auger. La emisión de electrones secundarios está fuertemente ligada a la topografía de la superficie por lo que mediante su detección se pueden obtener imágenes de la superficie y de la morfología de la muestra. Por último mediante el análisis de los Rayos X emitidos por la muestra, EDX (Energy Dispersive X-spectromery), se puede estudiar su composición química puesto que depende de la composición elemental.

De manera más particular la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), permite estudiar la morfología, cristalografía y composición de diversos tipos de muestras. No se realiza un barrido a través de toda la superficie de la muestra sino que se recoge la señal transmitida (señal clara) o señal transmitida (señal oscura) por la muestra tras hacerle incidir un haz acelerado de electrones. La resolución espacial es mayor que en la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), llegando a la escala atómica debido al alto voltaje empleado. La resolución es directamente proporcional a $\lambda^{3/4}$ donde λ es la longitud de onda de los electrones.

En la caracterización de las nanopartículas sintetizadas se ha empleado también TEM para la obtención de las correspondientes imágenes, así como para la realización del análisis químico por EDX. Las imágenes han sido obtenidas en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid (JEOL JEM 2000 FX de 200KV) y en el centro Servicio de Microscopía Electrónica de Transmisión, SERMET, de la Universidad de Cantabria (JEOL JEM 2100) en el caso de las nanopartículas de TiO₂.

4.2.5. Espectroscopía UV- Vis de Reflexión Difusa (DRS)

La espectroscopía de reflexión difusa permite realizar medidas de absorción en materiales sólidos en un rango amplio de frecuencias. Con el fin de determinar el espectro de absorción de las muestras de TiO₂ dopadas con Fe/N y del cálculo del ancho de banda (*band-gap*) se ha empleado la Espectroscopía de Reflexión Difusa en colaboración con el Departamento de Química de la Universidad de La Rioja (modelo Shimadzu UV3600).

Esta técnica consiste en la medida de dispersión desde la zona del Ultravioleta (190 nm) hasta el Visible (800 nm). Dado que la superficie no es lisa, una fracción de la radiación incidente al interactuar con la muestra es absorbida y el resto es posteriormente reflejada en todas direcciones. La reflectancia medida (fracción de radiación incidente no absorbida) se corresponde tanto con la suma de la reflectancia especular y la reflectancia difusa, consiguiendo una disminución de la contribución de la reflectancia especular mediante la geometría del haz incidente con respecto a la muestra. Como referencia se utiliza una muestra con un valor de reflectancia fijado del 100% que no absorba en el rango de longitudes de onda en el que se está midiendo, normalmente sulfato de bario (BaSO_4). Se emplea bromuro potásico como compuesto para diluir la muestra teniendo en cuenta que no absorbe en este rango de longitudes de onda.

Con el objetivo de estimar el *band-gap* del semiconductor suele emplearse la función de Kubelka – Munk mediante la cual se obtiene la absorción de la muestra teniendo en cuenta su reflectancia [98]:

$$F(R) = \frac{(1 - R^2)}{2R} \quad (4.8)$$

donde R es la reflectancia.

Una vez normalizado el espectro de absorción mediante la función de Kubelka-Munk (Eq 4.8), se procede con la representación de la ecuación conocida como gráfica de Tauc. El borde de absorción se determina a través del corte con las abscisas de la función $(F(R) \cdot h\nu)^\alpha$ obteniéndose el valor en eV del band-gap, E_g , correspondiente.

$$(F(R) \cdot h\nu)^\alpha \propto h\nu \quad (4.9)$$

El parámetro α se corresponde con $\frac{1}{2}$ o 2 dependiendo de si las transiciones electrónicas consideradas son indirectas o directas respectivamente. En el caso del TiO_2 analizado se toma $\alpha=1/2$ correspondiente a transiciones electrónicas indirectas.

4.3. Técnicas de caracterización magnética

4.3.1. Magnetometría SQUID

El dispositivo SQUID consiste en un anillo superconductor con una o dos uniones débiles o Josephson. Estas uniones consisten en un film aislante que une los dos semicírculos del anillo superconductor. Este dispositivo se basa en el paso de corriente a través de las uniones por

efecto túnel al sobrepasar una corriente mínima (I crítica) produciéndose una corriente de pares de Cooper (portadores de carga en un superconductor). En el superconductor al aplicar un campo magnético, tal y como describe el efecto Meissner-Oschenfeld, se crea un flujo magnético en la superficie, de modo que al eliminar el campo magnético permanece constante.

El flujo que queda atrapado en el anillo superconductor está cuantizado:

$$q\Phi = 2\pi n\hbar \quad (4.10)$$

Siendo n un número entero y $q=2e$ (una pareja de Cooper). La unidad de flujo magnético es el fluxón cuyo valor es $\Phi_0 = h/2e$, 2.07×10^{-15} Wb. En el dispositivo SQUID en modo DC se hace pasar una corriente constante I_0 , de modo que se crea una corriente cuyo flujo magnético es periódico de modo que cada período es un fluxón. Así al introducir la muestra, se producen variaciones en las oscilaciones del flujo magnético, siendo estas proporcionales al valor del fluxón, siendo este un valor muy pequeño, de ahí la alta sensibilidad del dispositivo. La muestra se introduce y se realiza un barrido a través del anillo superconductor mediante el empleo de una guía transporte. De este modo se realizan medidas de la imanación de la muestra en función de la temperatura para un campo magnético aplicado determinado o bien se obtienen curvas de imanación frente al campo magnético aplicado (ciclos de histéresis). Valores típicos de sensibilidad se encuentran en torno a 10^{-8} emu.



Figura 4.3. Imagen del magnetómetro SQUID empleado.

Para la realización de las medidas magnéticas se ha empleado un magnetómetro tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), el cual trabaja en un rango de temperaturas de 1.7-350K, con campos de hasta 7 Teslas. El modelo empleado es un magnetómetro MPMS XL7 Quantum Design. Además el sistema permite la determinación de la susceptibilidad AC en función de la temperatura para diferentes frecuencias (desde 0.2Hz hasta 200 Hz). Los rangos de temperatura y de campo empleados en las medidas realizadas van desde 5 hasta 300K y de desde 50 mT hasta 6T respectivamente.

4.4. Evaluación de la actividad fotocatalítica

Con el fin de evaluar cuantitativamente la actividad fotocatalítica de los diferentes fotocatalizadores sintetizados se empleó como sustrato un colorante orgánico utilizado ampliamente en la industria denominado naranja de metilo. Se distinguen tres etapas en la evaluación de la actividad fotocatalítica de los diferentes sistemas sintetizados:

- Preparación de la muestra de sustrato susceptible a la oxidación por acción del fotocatalizador.
- Irradiación con luz Ultravioleta (UV) o Visible (Vis) dependiendo del sistema en estudio.
- Medida de la concentración de sustrato a diferentes tiempos de irradiación.

Preparación de la muestra de naranja de metilo

Inicialmente se preparó para cada uno de los sistemas fotocatalizadores una disolución de naranja de metilo en agua con una concentración de 16 mg/L. Se pesaron 0.800 mg de naranja de metilo en una balanza de precisión ± 0.001 mg y se disolvieron mediante agitación magnética en agua destilada tipo II. A continuación se añadieron 4.0 mL de un buffer de citrato sódico (pH:2) hasta alcanzar aproximadamente un valor de *pH* final de 2.7 en un volumen final de 50 mL de disolución.

Irradiación con luz UV/Vis

Previa a la irradiación de la muestra con luz UV /Vis se añadió el correspondiente fotocatalizador con una concentración final de 0.5 g/L (25 mg en 50 mL) y a continuación se dejó en la oscuridad en agitación durante 90 minutos para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción para el cual ya no se adsorbe más sustrato en la superficie del fotocatalizador. Se

empleó un vaso de precipitados de borosilicato, el cual presenta un alto valor de transmitancia para las longitudes de onda de trabajo.

En el caso de aquellas muestras del tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, debido al comportamiento magnético del núcleo no es posible la utilización de agitación magnética para la dispersión de las nanopartículas en la disolución de naranja de metilo. Por tanto, se utilizó un sistema alternativo para estos fotocatalizadores que consistió en el burbujeo de aire comprimido directamente en la disolución mediante un difusor de aire.

A continuación se procedió a la irradiación de la disolución mediante luz UV o Vis. El sistema de luz UV consiste en una cámara oscura TLC con una lámpara UV monocromática con una longitud de onda centrada en 365 nm correspondiente al máximo de absorción del óxido de titanio y una potencia de 6W. El sistema de irradiación visible consistió en una lámpara de Xenon de 90W cuyo espectro de emisión es continuo en el visible, muy similar a la luz solar. La figura 4.4 representa una comparativa del espectro de emisión de una lámpara de Xenon y la luz solar donde puede verse cómo son muy similares los espectros, por lo que la lámpara de Xenon simula muy bien la luz solar.

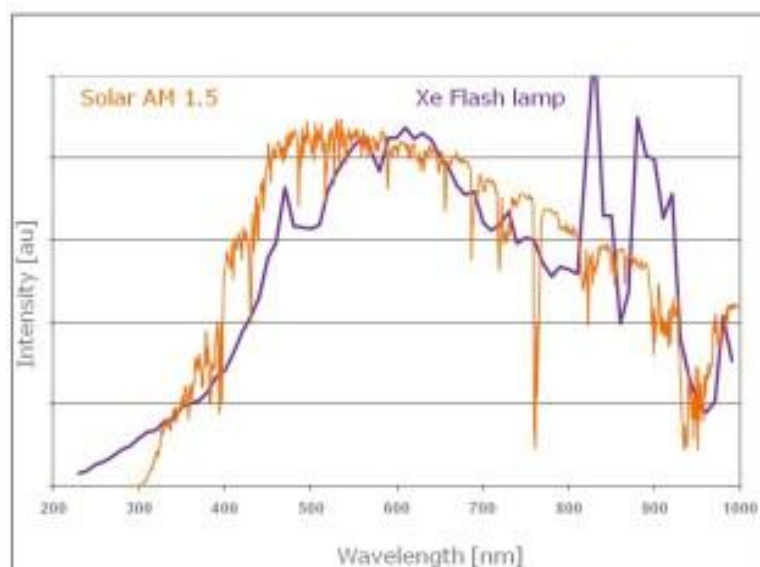


Figura 4.4. Comparativa de los espectros de luz solar y espectro de emisión correspondiente a una lámpara de Xenon[99].

Medida de la concentración del naranja de metilo con el tiempo

Se utilizó la espectroscopía de absorción visible como técnica para la cuantificación de la concentración de substrato. Para ello se empleó un colorímetro modelo LAN OPTICS 1104 RS (figura 4.5) con longitudes de onda de trabajo de 325 a 1000 nm. El naranja de metilo adquiere una coloración rojo-rosada a pH inferiores a 3.1 con una longitud de onda máxima de absorción en torno a 500 nm. Conforme el fotocatalizador va actuando se va degradando u oxidando el naranja de metilo observándose una decoloración de la disolución (ver figura 4.6) y una disminución de la señal de absorbancia a 500 nm. De acuerdo con la ley de Lambert Beer se establece una relación lineal de la absorbancia, A , con la concentración C :

$$A = \epsilon bC \quad (4.11)$$

El valor de ϵ es constante para una determinada longitud de onda y b se corresponde con el ancho de la cubeta de vidrio empleada durante las medidas (1 cm). De este modo, se puede cuantificar la concentración del naranja de metilo en función del tiempo bajo la acción del fotocatalizador.



Figura 4.5 Imagen del equipo de medida de absorbancia en la región del visible.



t: 0 min



t: 30 min



t: 50 min



t: 60 min

Figura 4.6 Decoloración de una disolución de naranja de metilo de concentración 10 mg/L a pH:2.7 por la acción del TiO_2 irradiado con luz UV (λ : 365nm).

Capítulo V

Núcleo magnético

5. NÚCLEO MAGNÉTICO

En el presente capítulo se va a describir la caracterización estructural y magnética de las nanopartículas magnéticas cuya síntesis ya se describió en el capítulo III (Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$). La función final de las partículas magnéticas es su empleo como núcleo en las estructuras híbridas. Por tanto, los principales objetivos serán determinar las condiciones de síntesis óptimas para la obtención de nanopartículas con estructura de espinela monofásica y con un tamaño lo suficientemente pequeño como para que se encuentren en el régimen superparamagnético.

La caracterización estructural consistirá en primer lugar en el análisis térmico asociado a los procesos químicos que se producen durante el tratamiento térmico del gel precursor. Asimismo se analizarán las fases cristalinas obtenidas mediante difracción de Rayos X, así como la distribución de tamaños de las nanopartículas mediante Microscopía Electrónica. Desde el punto de vista magnético, se analizarán desde una perspectiva aplicada aquellas nanopartículas con valores altos de imanación, con el fin de optimizar sus propiedades de focalización bajo campo magnético externo. Por último se analizaron los procesos de calentamiento por hipertermia magnética.

5.1 Análisis térmico y estructural: NiFe_2O_4

5.1.1 Análisis térmico de los geles precursores

Mediante la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el Análisis Termogravimétrico (TGA) se ha llevado a cabo el análisis tanto de las diferentes transiciones químicas y estructurales producidas durante la calcinación, así como la determinación de la temperatura óptima de descomposición del gel precursor. Se considerará como temperatura óptima de calcinación aquella para la cual se eliminan todos los restos orgánicos y disolventes empleados durante la síntesis junto con la obtención de nanoestructuras cristalinas.

A modo de ejemplo se seleccionaron las muestras denominadas NiFe_2O_4 -III y $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -I (ver tablas 3.1 y 3.2 del capítulo III) obtenidas bajo las condiciones de síntesis 1:2:4/pH:1/h:125 y 1:2:2/pH:1/h:125 para el análisis térmico. Es importante señalar que la modificación de los diferentes parámetros de síntesis analizados no introducía variaciones significativas en la temperatura final de descomposición y en los procesos químicos asociados.

La figura 5.1-a muestra el termograma (pérdida de peso en función de la temperatura) del *gel* inicial de la muestra NiFe_2O_4 así como la curva de la primera derivada. Como se puede observar prácticamente a 200°C se han eliminado todos los restos de disolvente y de materia orgánica. Es a 350°C cuando ya se elimina totalmente la carga orgánica y el crisol solo contiene el óxido correspondiente. En la curva de la primera derivada del termograma se observa un pico en torno a 165°C así como un pico en torno a 185°C . Estas transiciones están asociadas a la combustión del citrato añadido al *gel* mediada por la oxidación de los nitratos, así como a la cristalización de la fase espinela favorecida por el calor de combustión liberado [100-102]. La última pérdida de peso que se observa en el intervalo de temperaturas $200\text{-}300^\circ\text{C}$ se corresponde con la combustión del exceso de ácido cítrico añadido inicialmente. Este hecho ya se ha observado en la síntesis de NiFe_2O_4 empleando otro tipo de agentes gelificantes como el ácido poliacrílico (PAA) [102].

En cambio, para la muestra de $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (Fig 5.1-b), se observan pérdidas de peso en torno a los 100°C (evaporación del agua) y un pico asociado a la combustión del citrato (200°C). Como muestra la figura 5.1-b, a 200°C se produce la eliminación de la mayor parte de la carga orgánica siendo a 400°C cuando se elimina totalmente. Por tanto la presencia de SiO_2 no introduce diferencias relevantes en el termograma y en la temperatura final de descomposición. Sin embargo, en sistemas similares de Fe_3O_4 (ver apartado 5.2.1) se observa que la introducción de la SiO_2 disminuye considerablemente la temperatura de descomposición. Este efecto de la sílice, como se analizará posteriormente, se debe a la interacción de los grupos OH sin condensar en la superficie remanentes de la síntesis de la ferrita junto con los grupos OH provenientes de la hidrólisis del reactivo precursor de la sílice. Por tanto, la fracción de grupos OH en la superficie cuya eliminación requiere un tratamiento a altas temperaturas disminuye de manera general con la introducción de sílice. Sin embargo, en el caso de la síntesis de NiFe_2O_4 , además de producirse la condensación entre los grupos OH de la hidrólisis de la sal de Fe con los grupos ácido carboxílico del ácido cítrico, se produce la heterocondensación entre los grupos OH de la hidrólisis de ambas sales de Fe y Ni. De este modo se disminuye el grupo total de grupos hidroxilo, disminuyendo el efecto de la introducción de SiO_2 y obteniéndose una temperatura de descomposición térmica similar para ambos sistemas.

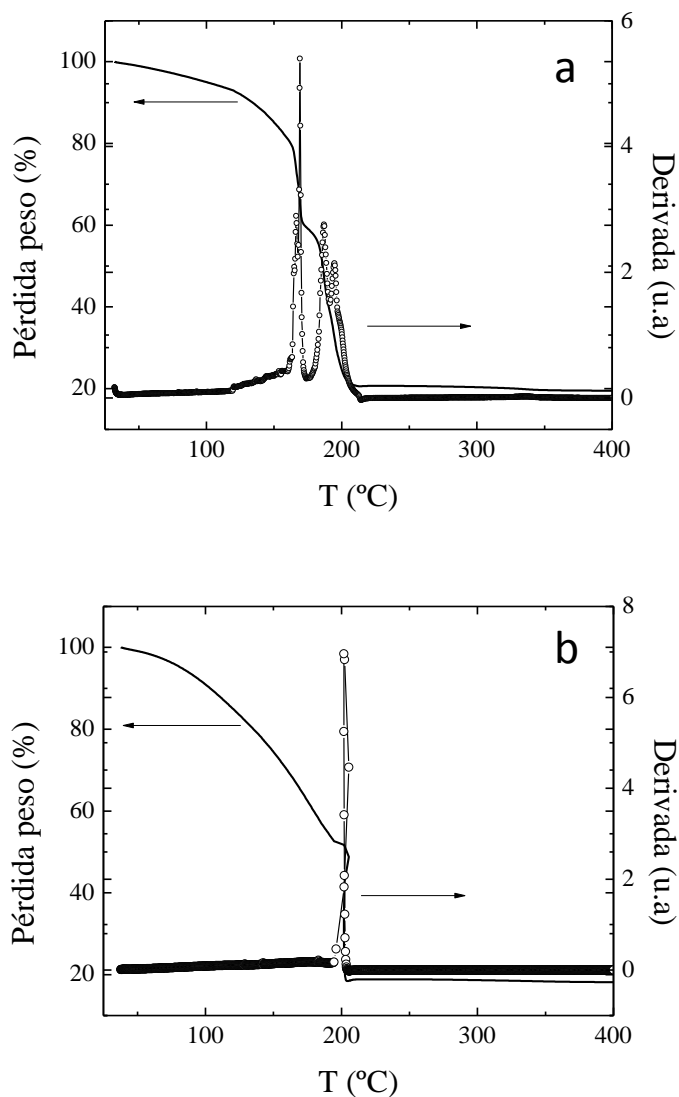


Figura 5.1. Termogramas TGA de los geles de las muestras (a) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-III}$ y (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-I}$.

Por otra parte respecto al análisis de los termogramas DSC para el *gel* precursor de NiFe_2O_4 (ver figura 5.2-a) se observa que a temperaturas superiores a 400°C ya no aparecen picos de descomposición térmica, al igual que ocurría en los termogramas TGA. En primer lugar, se observan varios picos endotérmicos a bajas temperaturas que se pueden correlacionar con la evaporación de agua y otros disolventes. A temperaturas superiores a 200°C , se detecta otra transformación en este caso exotérmica relacionada con la oxidación de los nitratos y cristalización del óxido correspondiente. Al añadirse mayor proporción de ácido cítrico con respecto a las sales precursoras se observa un pico ancho exotérmico debido a la combustión de la materia orgánica (ácido cítrico) en exceso. En la muestra con sílice (figura 5.2-b) aparecen identificados los mismos picos en torno a 100°C y 200°C como consecuencia de la

evaporación de agua y disolventes y la combustión de los citratos respectivamente. En cambio, no se aprecia el pico exotérmico a mayor temperatura asociado con la combustión de citratos en exceso. Para esta muestra la proporción de ácido cítrico añadido durante la síntesis es menor y por tanto es oxidado previamente por los nitratos.

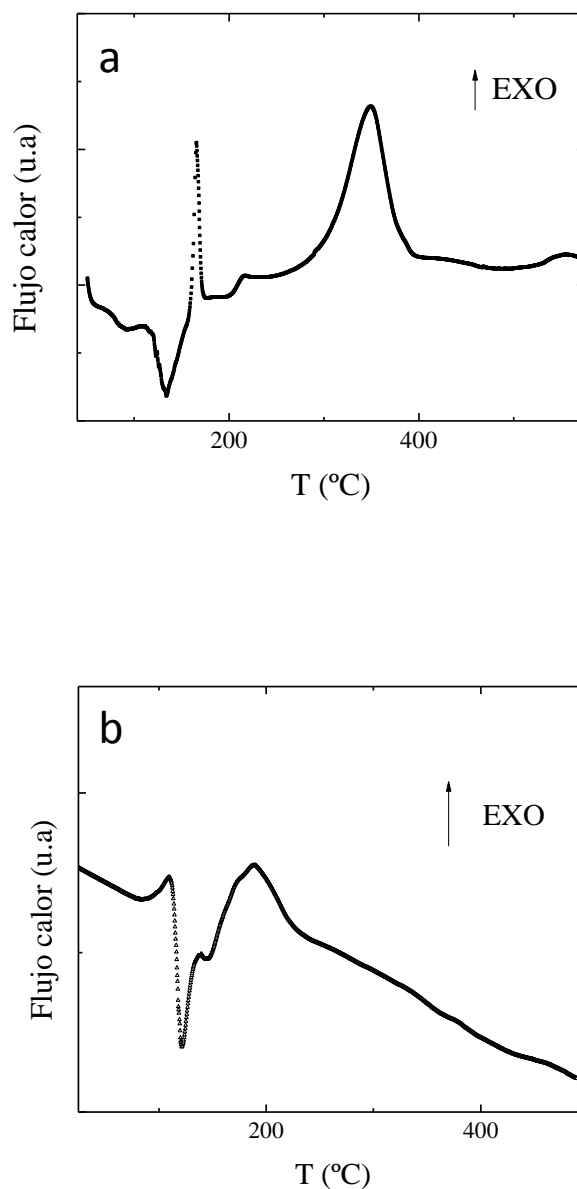


Figura 5.2. Termogramas DSC de los geles de las muestras (a) NiFe_2O_4 y (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4@SiO_2$.

Por tanto, el análisis térmico indica que a temperaturas en torno a 400°C se consigue eliminar todos los restos orgánicos en ambas muestras obteniéndose como único residuo el óxido correspondiente.

5.1.2 Análisis estructural. Difracción de Rayos X

Se han evaluado mediante difracción de Rayos X los efectos en la pureza y el tamaño de partícula de los diferentes parámetros de síntesis para determinar las condiciones óptimas en cada sistema. Para ello se caracterizaron los difractogramas de Rayos X para las diferentes muestras de NiFe_2O_4 y $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ calcinadas a 400°C en aire durante 2 horas. Los parámetros de medida empleados son: 2θ desde 20° a 80° , paso de 0.02° y tiempo de paso de 20s

5.1.2.1 Nanopartículas de NiFe_2O_4

Como se presentó en el apartado 3.1.1 durante la síntesis *sol-gel* se modificaron los siguientes parámetros con el fin de encontrar las condiciones óptimas de síntesis: *pH*, relación de hidrólisis y relación molar sales precursoras:ácido cítrico.

A modo de ejemplo la figura 5.3 se muestra el difractograma de Rayos X obtenido para la muestra obtenida con unos parámetros de síntesis de *pH*:1, *h*:125 y Ni:Fe:cítrico de 1:2:4, obteniéndose un patrón característico de la fase espinela NiFe_2O_4 .

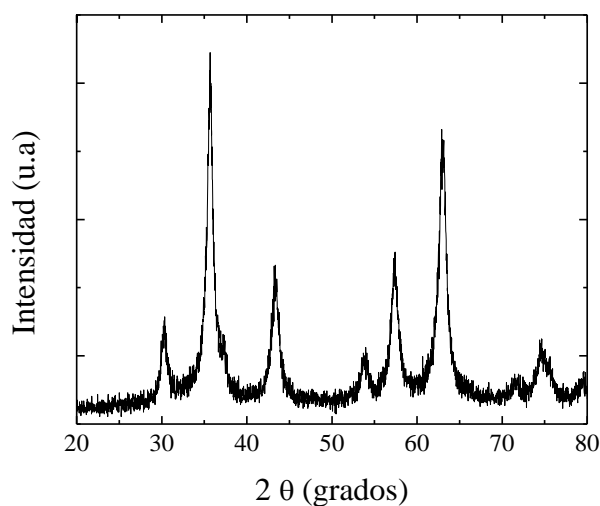


Figura 5.3. Difractogramas de Rayos X para la muestra $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-III}$ con relación molar 1:2:4, *pH*:1 y *h*:125 calcinada a 400°C durante 2 horas en aire.

En la tabla 5.1 se resumen los resultados obtenidos del análisis de los patrones de difracción (fases cristalinas, tamaño promedio estimado a partir de la ecuación de Debye – Scherrer) en función de los diferentes parámetros de síntesis. En primer lugar, manteniendo el $pH:1$ y $h:125$ la relación molar sales precursoras:ácido cítrico óptima obtenida es 1:2:4, puesto que para estos valores a priori solo aparecen en el difractograma picos debidos a la fase de espinela de $NiFe_2O_4$. Para las relaciones 1:2:2 y 1:2:3 se observan picos de la fase cristalina de hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) y una fase de (Fe,Ni) denominada awaruita. Este resultado puede interpretarse teniendo en cuenta que al incrementarse la proporción de ácido cítrico se favorece la heterocondensación entre las sales de Fe y Ni mediada por la condensación con los grupos ácido del ácido cítrico. En cuanto al tamaño de partícula, se observa que el aumento de la proporción de ácido cítrico da lugar a una disminución en el diámetro promedio, obteniéndose un valor en torno a 11 nm para la muestra $NiFe_2O_4$ -III (1:2:4). Este efecto en el control del tamaño de la partícula puede asociarse a factores estéricos del ácido cítrico. Este resultado ya ha sido observado en la síntesis de nanopartículas de $NiFe_2O_4$ mediante el empleo de otros agentes gelificantes como el PAA (ácido poliacrílico) [102]. La observación de picos de Al_2O_3 en la muestra $NiFe_2O_4$ -IV deben relacionarse con un proceso de contaminación durante la calcinación.

Por otra parte, el efecto del pH influye sobre todo en la pureza de la muestra. Así, a pH ligeramente ácido ($pH :4$) aparecen picos de un mayor número de fases como hematita, NiO y fases de Fe:Ni. Los tamaños de partícula calculados son 16 y 37 nm para los valores de pH 1 y 4 respectivamente. Por tanto además de afectar a la pureza, el pH produce un aumento del tamaño de partícula como consecuencia del incremento de la velocidad de condensación asociada.

Finalmente se encuentra que la relación de hidrólisis, h , produce una ligera disminución en el tamaño de partícula. Se ha observado en otros sistemas que al aumentar h disminuye el aumento de la velocidad de nucleación con la temperatura, dando lugar a una disminución en el tamaño de partícula [103-104].

<u>Parámetros</u> <u>síntesis</u>	<u>Muestra</u>	<u>Parámetros</u> <u>síntesis</u>	<u>Fases Cristalinas</u>	<u>Diámetro</u> <u>(nm)</u>	<u>Impurezas</u>
pH:1/h:125	NiFe ₂ O ₄ -V	(Fe:Ni:Cítrico) 1:2:2	NiFe ₂ O ₄	23	
	NiFe ₂ O ₄ -IV	(Fe:Ni:Cítrico) 1:2:3	NiFe ₂ O ₄	16	α-Al ₂ O ₃
	NiFe ₂ O ₄ -I	(Fe:Ni: Cítrico) 1:2:4	NiFe ₂ O ₄ +α-Fe ₂ O ₃	11	
Fe:Ni:cítrico: 1:2:4/ h: 125	NiFe ₂ O ₄ -I	pH:1	NiFe ₂ O ₄	16	α-Al ₂ O ₃
	NiFe ₂ O ₄ -IV	pH:4	NiFe ₂ O ₄ +α-Fe ₂ O ₃ +NiO+(Fe,Ni)	37	α-Al ₂ O ₃
Ni:Fe:cítrico: 1:2:4/pH:1	NiFe ₂ O ₄ -II	h:90	NiFe ₂ O ₄	14	
	NiFe ₂ O ₄ -III	h:125	NiFe ₂ O ₄	11	

Tabla 5.1. Resumen de los resultados de los difractogramas de Rayos X obtenidos bajo diferentes parámetros de síntesis en la preparación de NiFe₂O₄.

Por tanto, se concluye que las condiciones de síntesis óptimas en cuanto a pureza y menor tamaño de partícula son relación molar sales precursoras:ácido cítrico 1:2:4, pH:1 y h:125 correspondientes a la muestra denominada NiFe₂O₄-III.

5.1.2.2 Nanopartículas de NiFe₂O₄@SiO₂

Para la preparación de las nanopartículas de NiFe₂O₄ dispersas en la matriz de sílice se tomaron los valores óptimos de pH:1 y h:125 obtenidos en la preparación de las nanopartículas de NiFe₂O₄, y se evaluó el efecto de la relación molar sales precursoras : ácido cítrico y la relación de APS. Los parámetros de síntesis empleados así como las fases cristalinas obtenidas para cada uno de ellos del análisis de los difractogramas de Rayos X junto con el diámetro de partícula, se resumen en la tabla 5.2.

Según los resultados que aparecen en la tabla 5.2, las diferentes cantidades de APS empleadas durante la síntesis no modifican el patrón de difracción de Rayos X, puesto que en ambos casos se obtienen picos únicamente de la fase espinela de NiFe_2O_4 . El tamaño de partícula obtenido se mantiene en torno a los 10 nm.

<u>Parámetros síntesis</u>	<u>Muestra</u>	<u>Parámetros síntesis</u>	<u>Fases cristalinas</u>	<u>Diámetro (nm)</u>
pH:1/Fe:Ni:cítrico: 1:2:2/h:125	$\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-I}$	APS:NiFe₂O₄ 1:5	NiFe_2O_4	10
	$\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-II}$	APS:NiFe₂O₄ 1:30	NiFe_2O_4	12
pH:1/h:125/ APS:NiFe ₂ O ₄ : 1:5	$\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-I}$	(Fe:Ni:Ac.Cítrico) 1:2:2	NiFe_2O_4	10
	$\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-III}$	(Fe:Ni:Ac.Cítrico) 1:2:3	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + (\text{Fe,Ni})$	9
	$\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-IV}$	(Fe:Ni:Ac.Cítrico) 1:2:4	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + (\text{Fe,Ni})$	9

Tabla 5.2. Resumen de los resultados de los difractogramas de RX obtenidos bajo diferentes parámetros de síntesis en la preparación de $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Sin embargo, a diferencia de la síntesis de NiFe_2O_4 , en este caso se obtiene una mayor pureza cuanto menor es la cantidad de ácido cítrico añadido. La sílice ejerce un factor negativo en relación a la heterocondensación debido principalmente al impedimento de las reacciones de condensación por factores estéricos. El tamaño de partícula obtenido para las diferentes relaciones molares es similar siendo 10, 9 y 9 nm conforme se incrementa la proporción de ácido cítrico desde 1:2:2 hasta 1:2:4. Por tanto, en la preparación de las nanopartículas de $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$, las condiciones óptimas obtenidas son relación molar 1:2:2, $h:125$, $pH:1$ y APS 1:5. El correspondiente difractograma se representa en la figura 5.4.

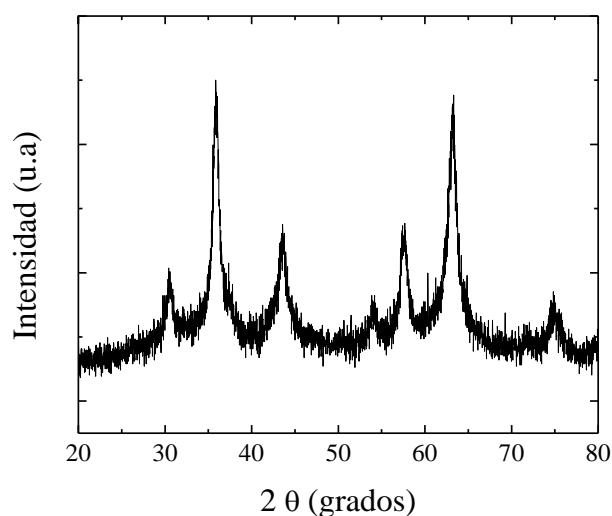


Figura 5.4. Difractogramas de Rayos X para la muestra de $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-I}$ con relación molar 1:2:2, pH:1, h :125 y relación molar APS 1:5 calcinada a 400°C durante 2h en aire.

Con el objeto de realizar un estudio en mayor profundidad de las fases presentes se realizó un ajuste Rietveld de los difractogramas de Rayos X para las dos muestras seleccionadas obtenidas bajo las condiciones de síntesis óptimas: $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-III}$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-I}$ (ver tablas 5.1 y 5.2 respectivamente).

5.1.2.3 Ajuste Rietveld

Como se ha descrito anteriormente, en los difractogramas de difracción solo se pueden observar a priori picos de difracción de la fase espinela NiFe_2O_4 . Sin embargo, el ajuste por el método Rietveld (programa Fullprof) indica una distribución de fases más compleja. Esto es debido al pequeño tamaño de partícula y al ensanchamiento de los picos asociados, así como a la coincidencia de los picos de difracción de varias fases (NiFe_2O_4 , Fe_3O_4 y NiO).

El ajuste inicial para la muestra seleccionada de NiFe_2O_4 ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-III}$) da lugar a la siguiente distribución de fases: NiFe_2O_4 ($84\pm 3\%$), Fe_3O_4 ($9\pm 2\%$) y NiO ($7.3\pm 0.3\%$). Por tanto, con la calcinación realizada ($400^\circ\text{C}/2\text{h}$) no se ha logrado la homogeneización total de la fase espinela de NiFe_2O_4 deseada. El parámetro de red de la fase mayoritaria de la espinela cúbica NiFe_2O_4 es $a=8.37\text{\AA}$. Este valor se encuentra dentro de los valores publicados [105-106]. En

comparación con el correspondiente valor para el *bulk* ($a:8.34\text{\AA}$), $[101] a$ es ligeramente inferior como consecuencia del efecto del tamaño nanométrico de las partículas.

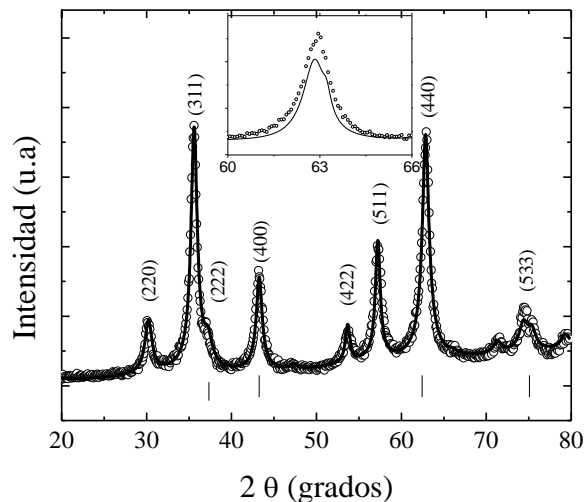


Figura 5.5. Difractograma de Rayos X para la muestra de $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-I}$. Conjuntamente se representa el ajuste a la curva mediante el método Rietveld (línea continua) y las posiciones de los picos del NiO (I). Inset: ajuste Rietveld sin tener en cuenta la fase desordenada.

Además, como muestra el inset de la figura 5.5, a pesar de tener en cuenta estas fases adicionales, se sigue sin poder ajustar el pico de difracción de la familia de planos (440). Este incremento de la intensidad experimental de la reflexión (440) puede atribuirse a la presencia de otras fases adicionales o a la existencia de textura. Así, por ejemplo la aparición de textura se ha observado en nanocubos de NiFe_2O_4 [97]. En el caso de la aparición de textura, se debería observar un incremento paralelo en la intensidad de la familia de planos (220) a $2\theta:30^\circ$ no detectada en los presentes difractogramas. Por otra parte la aparición de intensidades anómalas en patrones de difracción de nanopartículas de diferentes espinelas se ha interpretado como consecuencia de la presencia de estructuras de espinela tipo mixta en lugar de inversa. Sin embargo, en este caso se correspondería con la modificación de la intensidad relativa de los picos (220)/(222) [108]. Otro factor podría ser la presencia de vacantes de oxígeno en la estructura que pudiesen modificar la intensidad relativa. Sin embargo, las variaciones en las intensidades no son suficientes como para justificar las discrepancias observadas. En referencias bibliográficas referentes a la preparación de nanopartículas de NiFe_2O_4 por el mismo método de síntesis, se puede observar en los difractogramas de Rayos X una intensidad anómala similar en torno a la reflexión (440). Además se observa que conforme

va incrementando el tamaño de partícula, la intensidad relativa de este pico con respecto al pico de mayor intensidad (311) va disminuyendo [108]. Estos resultados podrían explicarse considerando la existencia de una fracción desordenada superficial, cuya contribución disminuye a medida que aumenta el tamaño promedio de partícula. En la figura 5.5 se muestra el ajuste final obtenido considerando una cuarta fase correspondiente a la contribución desordenada con estructura de espinela y un parámetro de red distorsionado. La distribución final estimada de las diferentes fases es: NiFe_2O_4 (70.5%), Fe_3O_4 (7.3%), NiO (6.2%) y la fase desordenada (16.0%).

Con el objeto de confirmar la contribución de la fase desordenada superficial se trató la muestra posteriormente a 600°C durante 2 horas. La figura 5.6 muestra el difractograma obtenido.

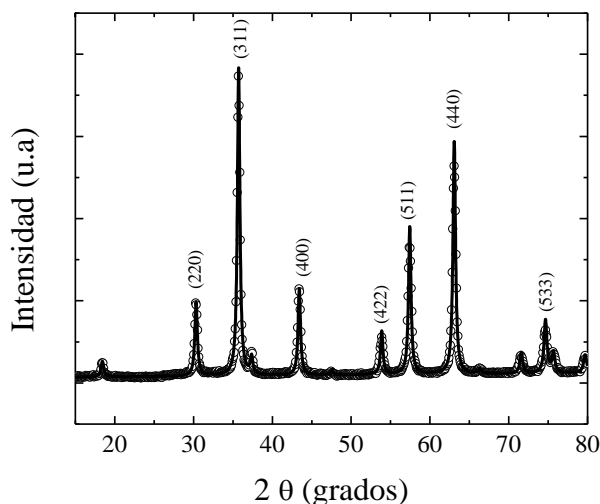


Figura 5.6. Difractograma de Rayos X para la muestra NiFe_2O_4 -III tratada posteriormente a 600°C . Conjuntamente se representa el ajuste a la curva mediante el método Rietveld(línea continua).

Como muestra la figura 5.6, se observa un estrechamiento de los picos de difracción como consecuencia del incremento del tamaño promedio de partícula ($d=30\text{nm}$). Además se observa una clara homogeneización de la muestra detectándose una única fase espinela NiFe_2O_4 con parámetro de red de $a=8.33\text{Å}$. En anteriores trabajos se han detectado reacciones de difusión atómica en estado sólido ($\text{NiO} + 2/3 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/6 \text{O}_2 \rightarrow \text{NiFe}_2\text{O}_4$) para temperaturas superiores a 450°C [109]. Estas reacciones justificarían no solo a la homogeneización de fases, sino también la desaparición de la fase superficial desordenada como consecuencia del aumento del tamaño promedio de partícula.

Por otra parte, en el caso de la muestra con sílice (ver figura 5.7-a, $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-I}$) se obtiene una distribución de fases similar: NiFe_2O_4 ($80\pm 1\%$), Fe_3O ($13.1\pm 0.4\%$) y NiO ($6.9\pm 0.3\%$). De nuevo como refleja el inset de la figura, es necesario introducir una fracción de una fase desordenada para ajustar el difractograma de Rayos X para la reflexión de los planos (440). Se obtiene una fase mayoritaria de NiFe_2O_4 (66.5%) con un parámetro de red a : 8.36\AA junto con un 10.9% de Fe_3O_4 , un 5.7% de NiO y un 16.9% de la fase desordenada, respectivamente.

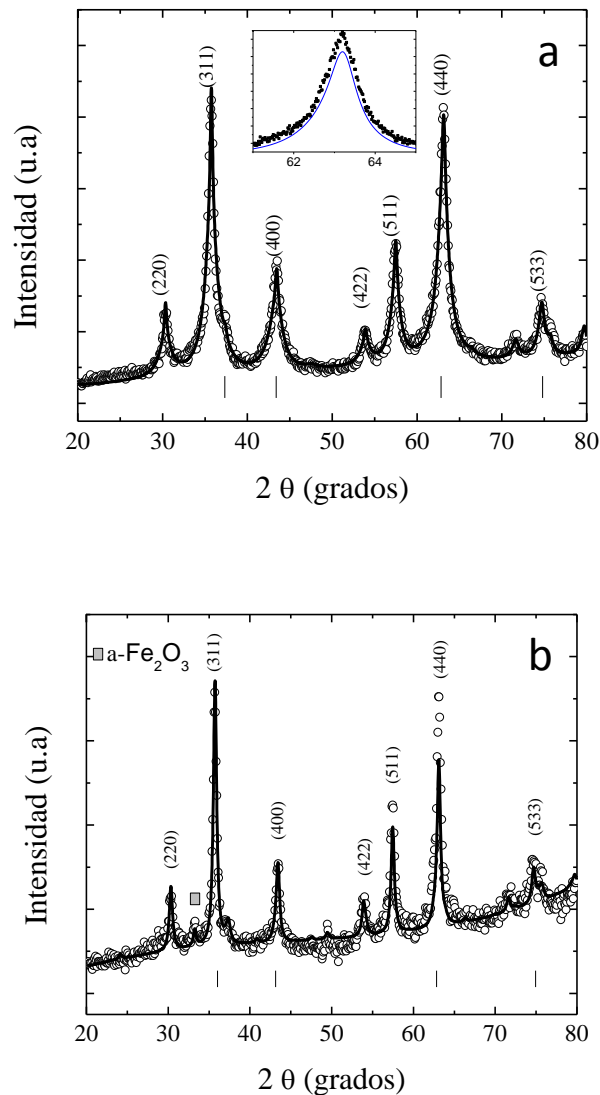


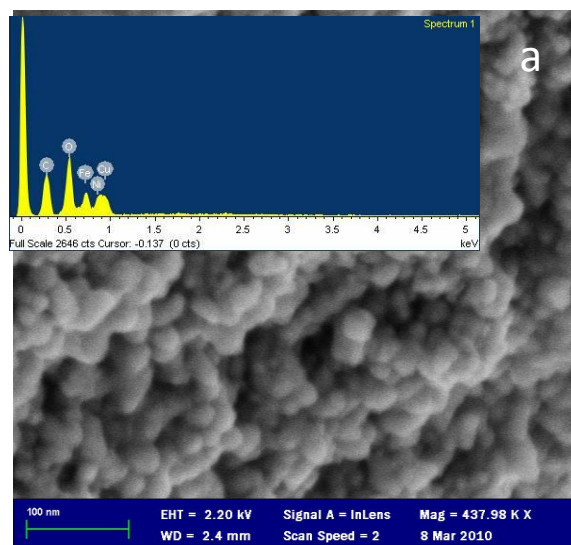
Figura 5.7. Difractograma de RayosX para la muestra de $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-I}$ calcinada a 400°C (a) y post-tratada a 600°C (b). Conjuntamente se representa el ajuste a la curva mediante el método Rietveld (línea continua) y las posiciones de los picos de NiO (I). Inset: Ajuste Rietveld sin tener en cuenta la fase desordenada.

Sin embargo, a diferencia de la anterior muestra sin sílice, cuando se trata esta muestra posteriormente a 600°C no se observa una clara homogeneización (ver figura 5.7-b), Además de detectar un ligero incremento del tamaño de partícula (19 nm) se observan picos de hematita provenientes de la oxidación de la fracción de magnetita inicial. En este caso, a la intensidad de la reflexión (440) podría estar contribuyendo la formación de silicatos de hierro como consecuencia de la difusión de iones entre el núcleo ferrimagnético y el recubrimiento poroso de SiO₂.

Como se analizará en el apartado 5.3, la existencia de esta fracción desordenada determinará la respuesta magnética de las nanopartículas y dará lugar a la observación de efectos superficiales inherentes a la escala nanométrica.

5.1.3 Microscopía Electrónica

Mediante la Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) se analizó la distribución de tamaños de las muestras seleccionadas de NiFe₂O₄ y NiFe₂O₄@SiO₂. La figura 5.8 muestra las imágenes obtenidas para la muestra sin sílice. El análisis por microanálisis de Rayos X (EDX) confirma la composición de la muestra (presencia mayoritaria de Fe y Ni). Los picos de Cu y C deben asociarse a la rejilla empleada.



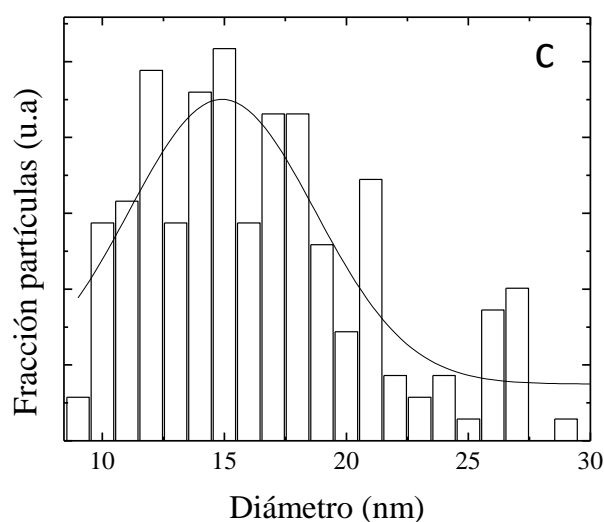
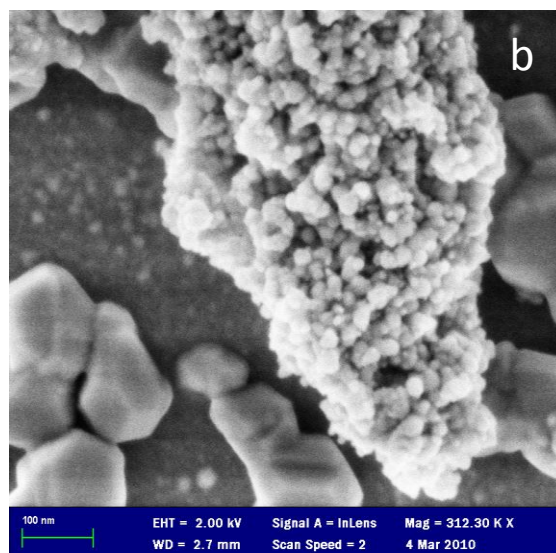
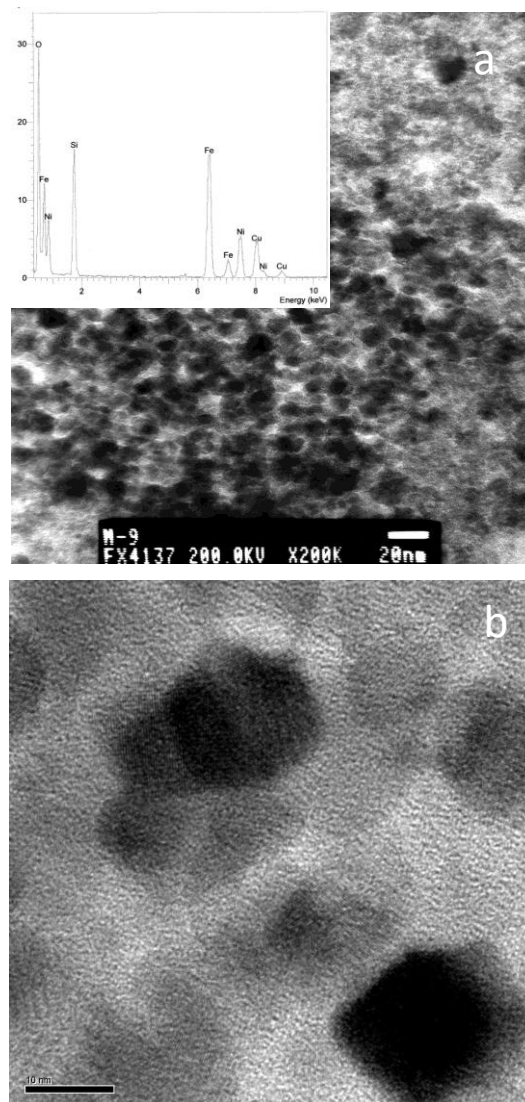


Figura 5.8. Imágenes de FESEM (a y b) de la muestra $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-III}$ calcinada a 400°C y el histograma correspondiente. Inset (a): análisis EDX.

Como se puede observar en las imágenes, las nanopartículas tienen forma esférica y presentan un alto grado de aglomeración. Esta aglomeración de partículas se debe al proceso de síntesis y a los parámetros empleados (alta relación de hidrólisis que produce un incremento de los grupos OH y por tanto de las reacciones de entrecruzamiento durante el proceso de condensación). La existencia de esta aglomeración influirá directamente en las propiedades magnéticas debido a las interacciones existentes entre estas. La figura 5.8-c muestra el histograma correspondiente con la distribución de tamaños.

El ajuste de la distribución a una función Gaussiana permite la obtención del valor medio del diámetro, d , de las partículas: $d = (15 \pm 4)$ nm. Este valor coincide con la estimación realizada mediante el análisis del patrón de difracción (ver tabla 5.1).

Por otra parte para la muestra $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ se han obtenido imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) en las que se puede observar nanopartículas esféricas como en el caso anterior. El análisis por EDX indica la presencia de Ni, Fe, O y Si. (Ver figura 5.9-a). El tamaño promedio obtenido a través del ajuste del histograma (figura 5.9-c) presenta en este caso un valor ligeramente inferior: $d = (11 \pm 3)$ nm y nuevamente coincide con la estimación previamente realizada por Difracción de Rayos X (ver tabla 5.2).



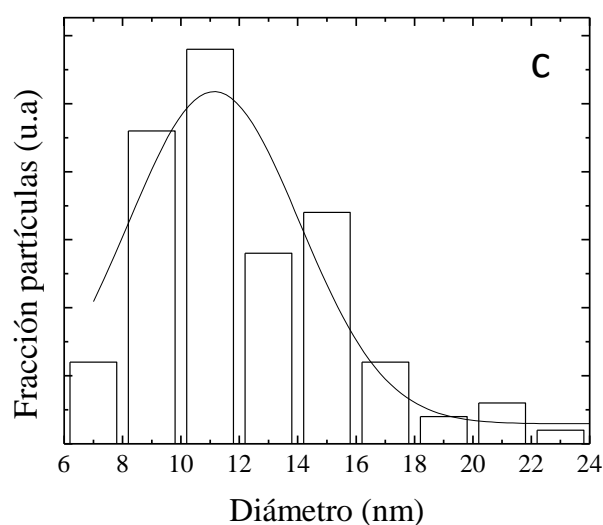


Figura 5.9. Fotografías del TEM de alta resolución obtenidas para las muestra $NiFe_2O_4@SiO_2$ calcinada a $400^\circ C$ (a y b) y el histograma correspondiente (c). Inset (a): análisis EDX.

5.2. Análisis térmico y estructural: Fe_3O_4

5.2.1 Análisis térmico de los geles precursores

La figura 5.10 muestra el termograma para el gel de Fe_3O_4 (a) y $Fe_3O_4@SiO_2$ (b) sintetizados con las mismas condiciones consideradas como óptimas para el $NiFe_2O_4$ (1:2/pH:1/h:125 y 1:1/pH:1/h:125 respectivamente). No se modificaron las condiciones de síntesis puesto que se utilizaron los mismos reactivos precursores (nitrato de Fe^{3+}) que en la preparación de la ferrita de níquel y en este caso la problemática de la heterocondensación no está presente como en la formación del óxido mixto. Los análisis térmicos se realizaron para este sistema en atmósfera inerte para evitar la posible oxidación de la magnetita a maghemita o hematita a alta temperatura.

En el caso de la síntesis de Fe_3O_4 , como se puede apreciar en el termograma de la figura 5.10-a la temperatura para la cual se descompone la práctica totalidad de la materia orgánica es $650^\circ C$. Sin embargo, para la muestra de $Fe_3O_4@SiO_2$ (ver figura 5.10-b) la descomposición final se observa para temperaturas inferiores a $400^\circ C$ en atmósfera inerte. Como se explicó anteriormente, esta diferencia en las temperaturas de descomposición final debe asociarse a la reducción de los grupos hidroxilos en la superficie con la introducción de la sílice.

Como puede observarse, ambas muestras presentan un pico por debajo de $200^\circ C$ relacionado con la evaporación de disolventes y agua. El segundo pico a $218^\circ C$ y $238^\circ C$ para las muestras

Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ respectivamente, se corresponde con la oxidación del ácido cítrico por medio de los nitratos provenientes de las sales inorgánicas. El tercer pico a 373°C y 334°C (Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ respectivamente) se asocia con la descomposición del ácido cítrico remanente o en exceso. Finalmente el pico a 635°C observado solo en el caso del gel precursor de Fe_3O_4 debe asociarse con la deshidroxilación de los grupos OH localizados en la superficie de las nanopartículas. Como antes se ha comentado, en las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, el enlace covalente entre los grupos hidroxilo procedentes de la hidrólisis del TEOS y aquellos procedentes de la hidrólisis del nitrato férrico da lugar a una disminución del número de átomos de OH en la superficie obteniéndose una menor temperatura de descomposición.

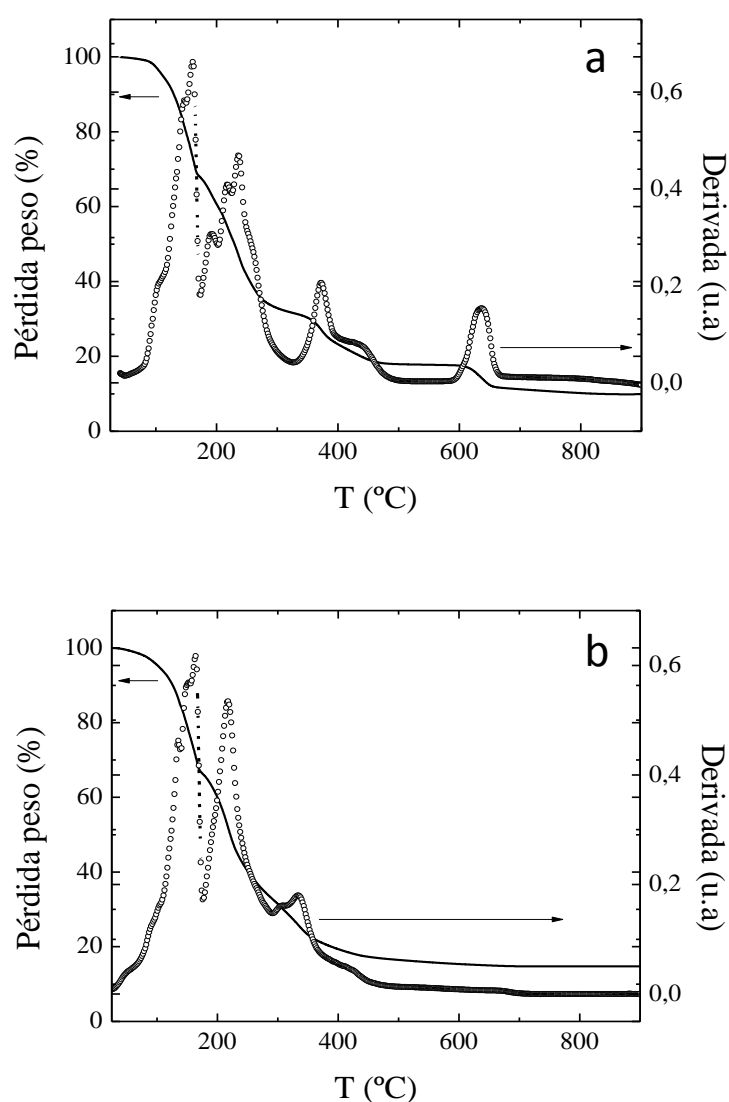


Figura 5.10 Termogramas TGA de los gels de las muestras Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (a y b respectivamente).

Por tanto, a modo de resumen la temperatura óptima de descomposición estimada para los geles de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ es de 650°C y 400°C , respectivamente.

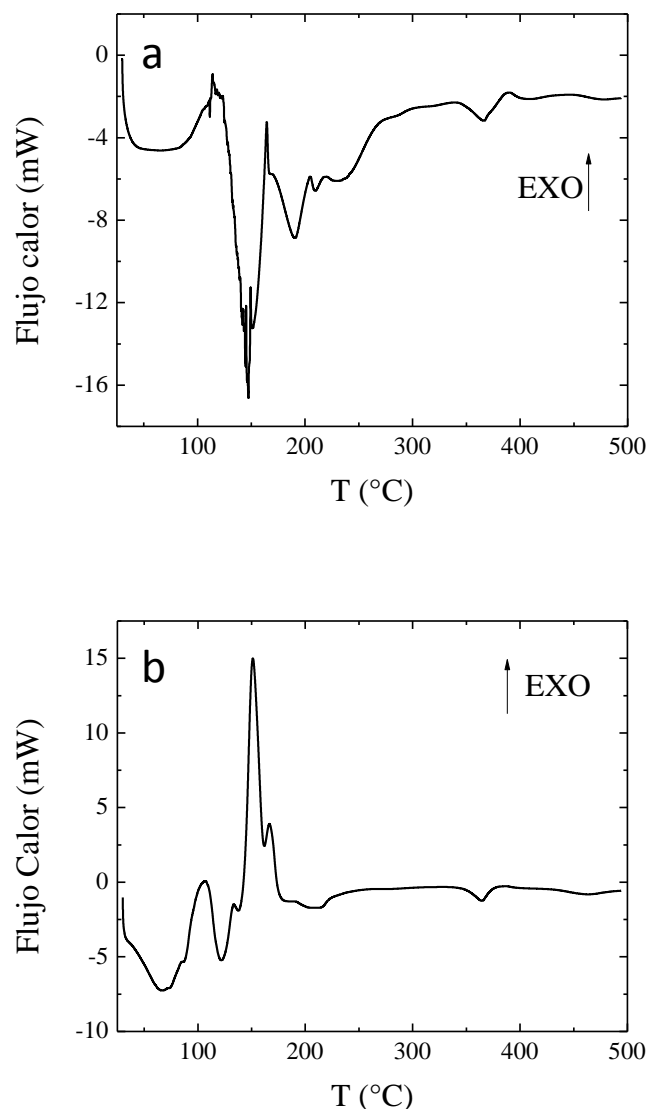


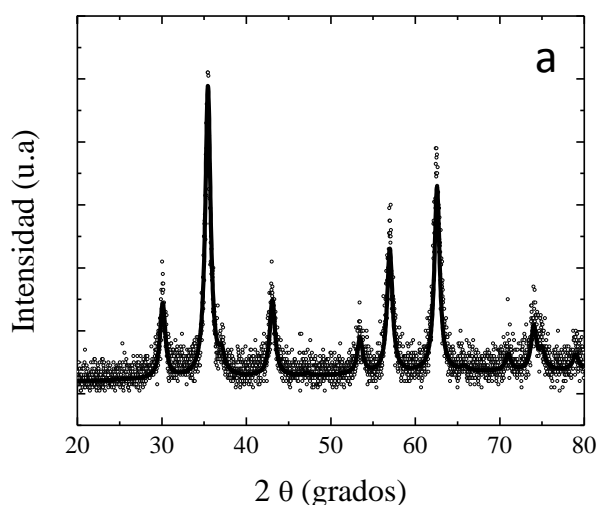
Figura 5.11. Termograma DSC obtenido para los geles de las muestras (a) Fe_3O_4 y (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Por otra parte, en el termograma DSC para la muestra de Fe_3O_4 (figura 5.11-a) se puede observar en primer lugar un pico endotérmico correspondiente a la evaporación del agua remanente a temperaturas inferiores a 100°C . A continuación se observan tres picos endotérmicos a 150°C , $200\text{-}250^\circ\text{C}$ y 370°C además de un pico exotérmico a 400°C que coinciden con los picos que aparecen en la derivada de la curva de pérdida de peso. Estos picos se corresponden con la descomposición de los citratos y oxidación de nitratos. El último pico

que se observa en la curva de pérdida de peso se corresponde con la deshidroxilación de los grupos OH remanentes, el cual no se detecta en la curva DSC por la limitación de la temperatura máxima durante el proceso de medida. En relación a la curva DSC del gel de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ de nuevo se observan los mismos picos que para la muestra sin sílice pero aparece un pico en torno a 150°C más remarcado referente a la oxidación de los nitratos presentes en la muestra.

5.2.2 Análisis estructural. Difracción de Rayos X

Las figuras 5.12-a y b muestran los difractogramas de Rayos X correspondientes a las muestras de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ calcinadas a 650°C y 400°C respectivamente. Como se puede observar en los difractogramas la única fase obtenida en ambos casos es la fase espinela de Fe_3O_4 . Los picos son anchos debido al pequeño tamaño de partícula (10 nm) estimado a partir de la ecuación de Debye-Scherrer. El ajuste Rietveld de los difractogramas confirma la homogeneidad de la fase Fe_3O_4 obtenida y la ausencia de fases adicionales. El parámetro de red estimado (8.38\AA) se aproxima al valor de la magnetita en bulk (8.40\AA) [110]. En trabajos previos se ha observado una disminución lineal del parámetro de red desde 8.40\AA hasta 8.35\AA para el sistema $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ desde Fe_3O_4 hasta $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ asociada con la generación de vacantes de oxígeno. Por tanto, se podría concluir que el tratamiento en Ar ha sido efectivo teniendo en cuenta que parece no haberse producido el proceso de oxidación de la magnetita (Fe_3O_4) a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).



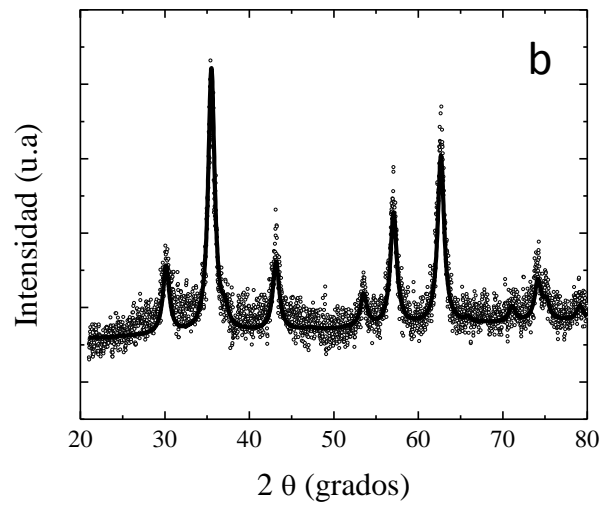
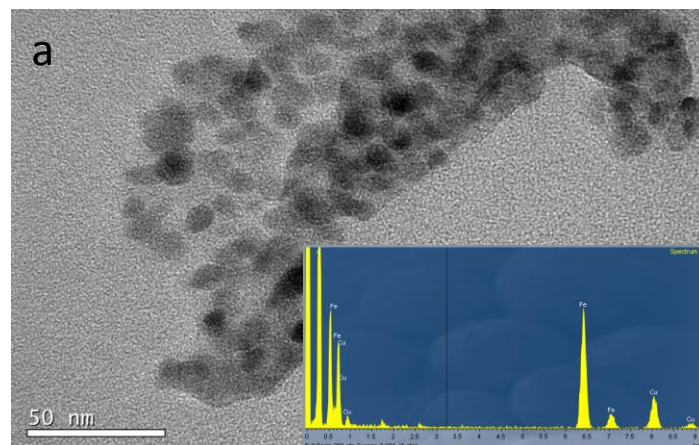


Figura 5.12. Difractograma de Rayos X para las muestras de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ calcinadas a 650°C (a) y a 400°C (b), respectivamente. Ajuste de la curva mediante el método Rietveld (línea continua).

5.2.3 Microscopía Electrónica

En la figura 5.13 aparecen las imágenes obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) correspondientes a la muestra Fe_3O_4 calcinada junto con el histograma y el análisis obtenido por EDX. El tamaño promedio de partícula observado para la muestra de magnetita es de 7 ± 1 nm, valor ligeramente inferior al estimado a partir del difractograma de Rayos X. En el espectro EDX se pueden detectar sólo picos debidos al Fe y O además de las señales debidas a la rejilla empleada, por lo que no parece existir ninguna contaminación apreciable durante la síntesis.



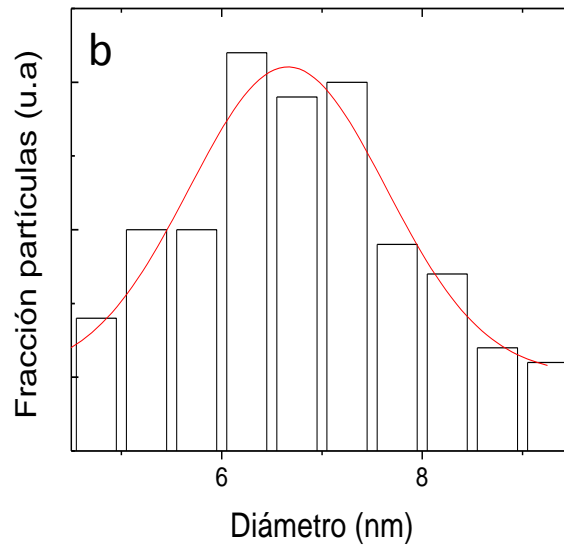
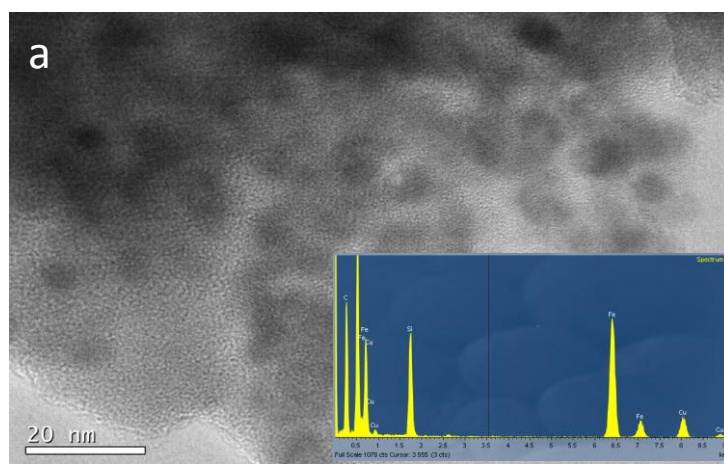


Figura 5.13. Imágenes del TEM de alta resolución obtenidas para la muestra de Fe_3O_4 (a) junto con el histograma (b). Inset (a): análisis EDX.

En la figura 5.14 está incluida la imagen y el análisis (EDX) para la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Se vuelven a detectar picos del Fe, O y además de Si, confirmando la presencia de SiO_2 en la muestra. Respecto al histograma de la distribución del tamaño de las nanopartículas (ver figura 5-13-b), se encuentra un tamaño promedio de $7\pm 2\text{nm}$.



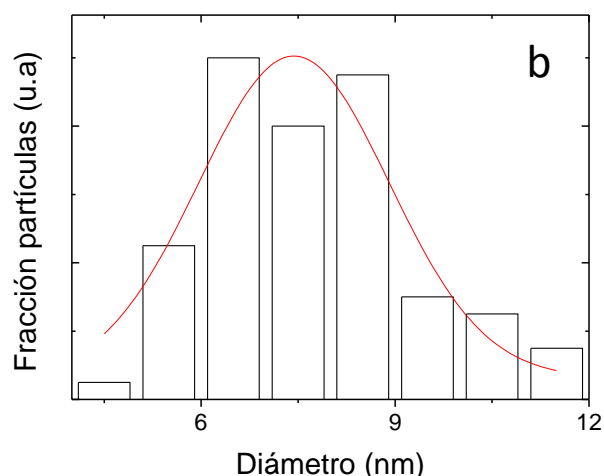


Figura 5.14. Fotografía del TEM de alta resolución obtenida para la muestra de $Fe_3O_4@SiO_2$ (a) junto con el histograma (b). Inset (a): análisis EDX.

5.3 Propiedades magnéticas

Una vez analizadas estructuralmente las nanopartículas ferrimagnéticas sintetizadas se procedió con la caracterización magnética de dichas nanopartículas mediante magnetometría SQUID. En el presente apartado se van a describir aquellas propiedades magnéticas que derivan del tamaño nanométrico de las partículas. Cabe destacar entre ellas el comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente, así como las anomalías detectadas en la imanación de saturación y en la disminución del valor de imanación con respecto al *bulk*. Asimismo se analizará la observación de fenómenos de *exchange bias* como consecuencia de la estructura de *core-shell* asociada a la presencia de una capa superficial desordenada. Se estudiará paralelamente, el efecto del recubrimiento con sílice en los efectos de desorden superficial. Por último se presentarán las curvas de calentamiento por hipertermia magnética para evaluar su efectividad en la calcinación del gel precursor de óxido de titanio posteriormente empleado en el diseño de las nanoestructuras híbridas.

La caracterización magnética servirá como base, junto con la caracterización estructural, para determinar cuáles son las nanopartículas óptimas para llevar a cabo el posterior recubrimiento con óxido de titanio. Por tanto, desde el punto de vista práctico, las nanopartículas óptimas serán aquellas que presenten un valor mayor de imanación de saturación junto con comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Estos dos factores optimizarán

la respuesta de las nanoestructuras híbridas (mayor focalización bajo campo magnético externo y disminución de las interacciones magnéticas en ausencia de campo magnético aplicado). El análisis de las propiedades magnéticas se ha centrado en las nanopartículas previamente analizadas NiFe_2O_4 -III y NiFe_2O_4 -SiO₂-I calcinadas a 400°C y en las nanopartículas de Fe_3O_4 y Fe_3O_4 @SiO₂ calcinadas a 650°C y 400°C respectivamente (ver tablas 3.1 y 3.2).

5.3.1 Superparamagnetismo

Inicialmente, el primer paso ha consistido en la confirmación del comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente mediante la caracterización de las curvas de imanación Zero Field Cooled – Field Cooled (ZFC/FC) y por otro lado de los ciclos de histéresis a 300 K para comprobar el comportamiento anhisterético.

Como puede observarse en las figuras 5.15-a y b, donde se muestran las curvas ZFC/FC para las muestras NiFe_2O_4 y Fe_3O_4 respectivamente, existe una clara irreversibilidad en las curvas ZFC y FC. Este comportamiento debe interpretarse como resultado del pequeño tamaño de las partículas y de la existencia de comportamiento superparamagnético en las muestras. No existe un máximo correspondiente a la temperatura de bloqueo (T_B) bien definido, posiblemente debido a la amplia distribución de tamaños que se observaban en los histogramas de las diferentes muestras. Sin embargo, en todas las muestras puede estimarse un valor de T_B por debajo de 300K excepto en el caso de las muestras de Fe_3O_4 en la que no llega a observarse un comportamiento bien definido. En la muestra de Fe_3O_4 se observa un máximo en la curva ZFC en torno a 125K que correspondería con la temperatura de Verwey. En diferentes trabajos se ha puesto de manifiesto que la transición de Verwey se ve desplazada a temperaturas inferiores conforme va disminuyendo el tamaño de partícula [111] llegando a desaparecer para tamaños de partícula inferiores a 50 nm. La observación de la transición en esta muestra se asociaría a la gran dispersión de tamaños y a la presencia de partículas de mayor tamaño con respecto al valor promedio estimado.

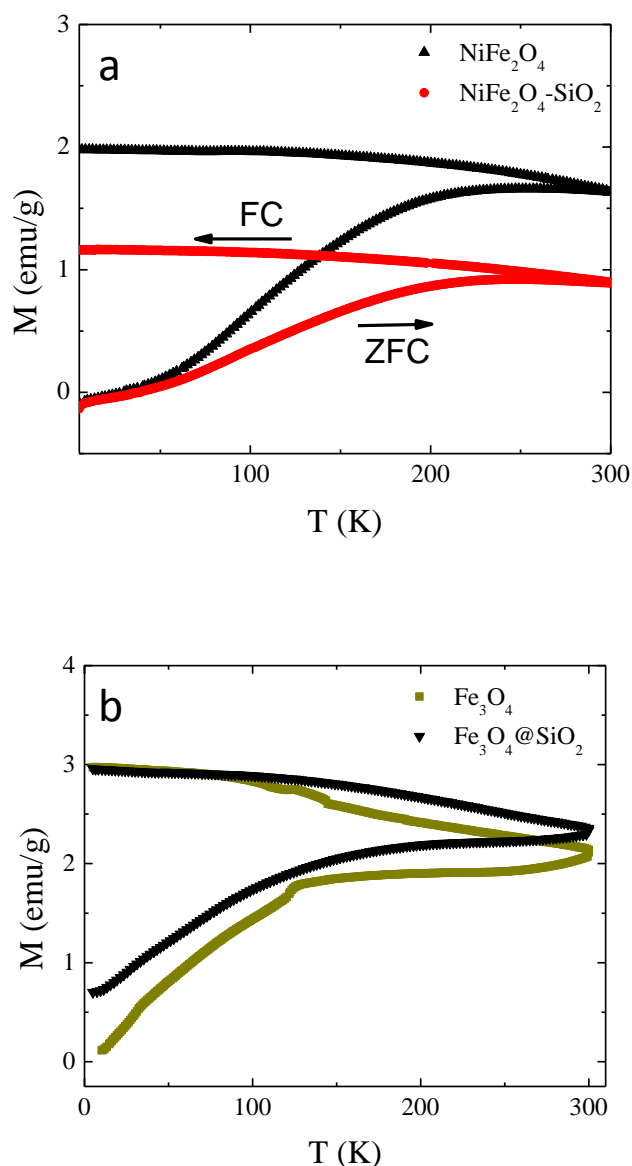


Figura 5.15. Curvas ZFC/FC medidas a 50 Oe para las muestras (a) NiFe_2O_4 , $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{@SiO}_2$ y (b) Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2$.

Las figuras 5.16-a y b muestran los ciclos de histéresis a 300K y 5K para las nanopartículas analizadas bajo campo magnético máximo de 6T. Las muestras presentan un comportamiento anhisterético a temperatura ambiente (ver figura 5.1-a) confirmando un valor de T_B inferior a 300K. No obstante, la muestra de Fe_3O_4 presenta un valor de coercitividad de 15 Oe, que podría nuevamente explicarse con la existencia de una amplia distribución en el tamaño de las partículas y la existencia de partículas de mayor tamaño con respecto a la media.

Por otra parte, la figura 5.16 -b muestra los ciclos de histéresis a baja temperatura (5K) para las muestras analizadas. En primer lugar, se observa como cabría esperar, un aumento de la imanación de saturación respecto a los valores detectados a temperatura ambiente. Para las muestras de NiFe_2O_4 la imanación es menor debido al menor momento magnético del níquel con respecto al hierro. Además entre las muestras de la misma composición la imanación es menor en las muestras de nanopartículas en matriz de sílice ya que los valores mostrados no se han corregido con respecto al porcentaje en sílice. Como se muestra en la figura 5.16-b la imanación a alto campo y baja temperatura se encuentra por debajo de los valores del *bulk* para ambas composiciones (56 emu/g para el NiFe_2O_4 y 92 emu/g para el Fe_3O_4)[112]. Como se analizará posteriormente, el carácter nanométrico de las partículas lleva asociado valores de la imanación de saturación por debajo de los valores de *bulk* en ambos casos.

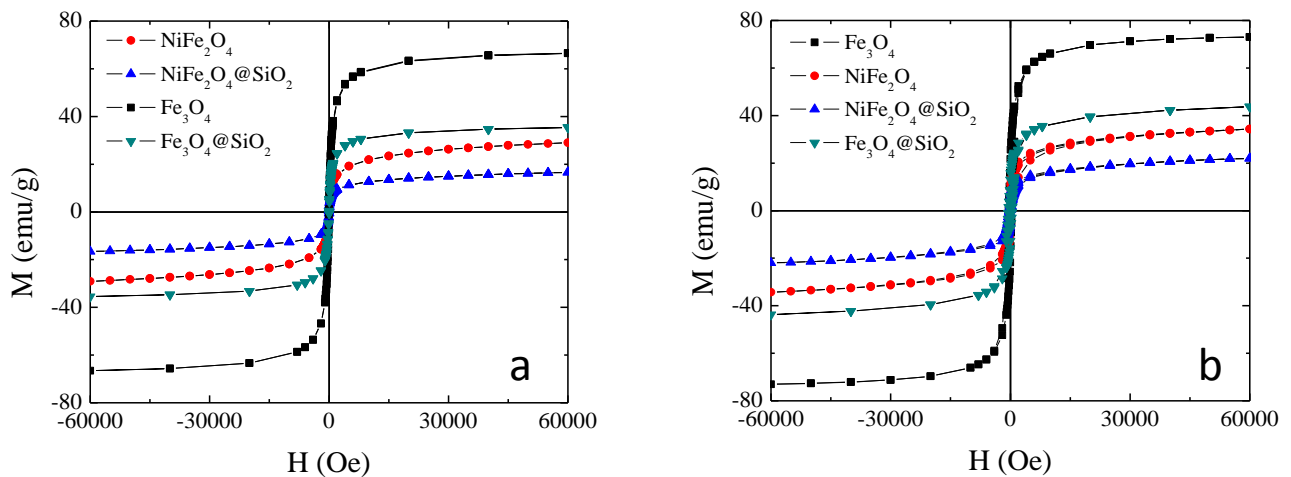


Figura 5.16. Ciclos de histéresis a 300K (a) y 5 K (b) para las muestras de NiFe_2O_4 y $\text{NiFe}_2\text{O}_4@SiO_2$ y Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$, respectivamente.

Con el fin de estimar la temperatura de bloqueo promedio, T_B , se analizó la dependencia térmica del campo coercitivo, H_c , con la temperatura (ver figura 5.17). Para sistemas de nanopartículas uniáxicas no interactuantes se encuentra [77]:

$$H_c = \frac{2K_{eff}}{M_s} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right] \quad (5.1)$$

siendo K_{eff} la constante de anisotropía efectiva y M_s la imanación de saturación a 0K.

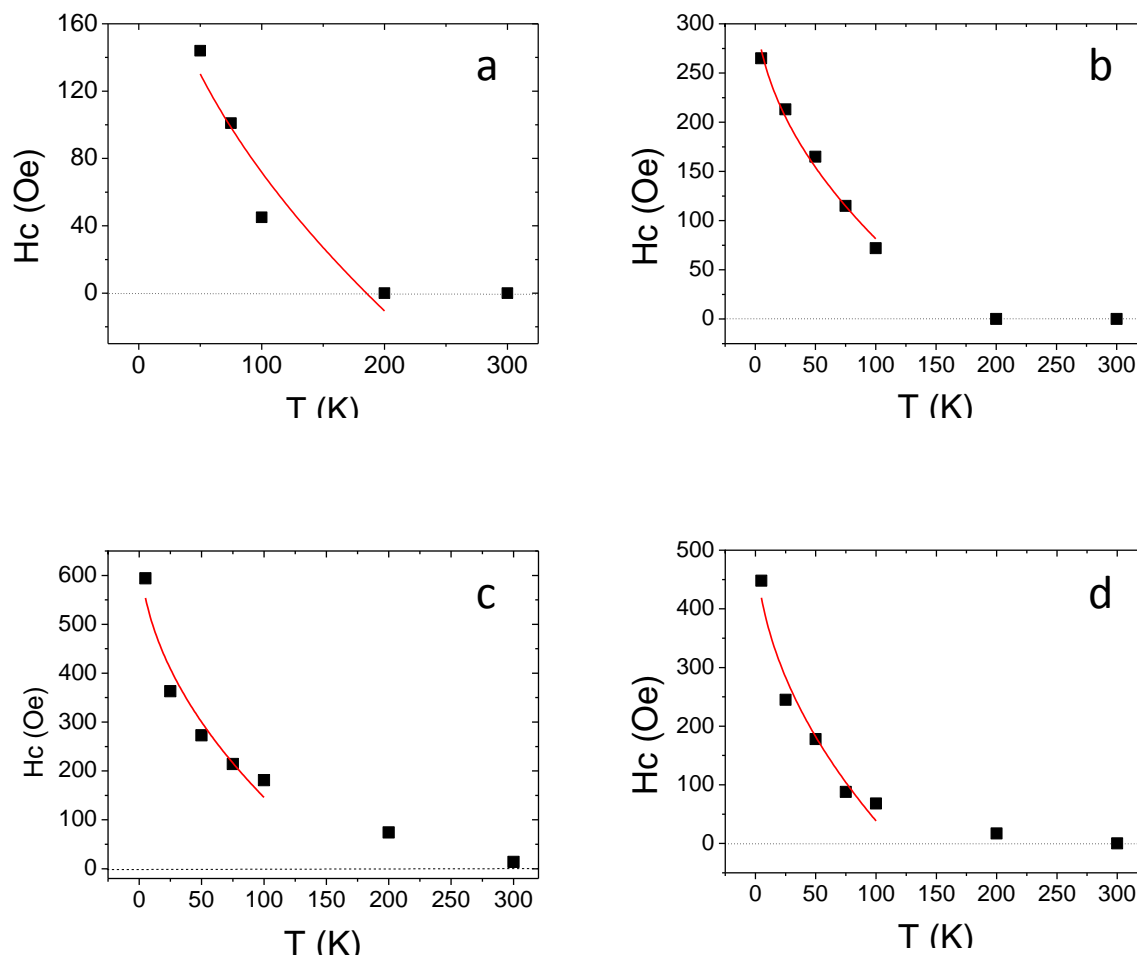


Figura 5.17. Dependencia de la coercitividad con la temperatura para las muestras $NiFe_2O_4$ (a), $NiFe_2O_4@SiO_2$ (b), Fe_3O_4 (c), $Fe_3O_4@SiO_2$ (d). Línea continua: ajuste $H_c-T^{1/2}$.

Las diferentes temperaturas de bloqueo y parámetros de ajuste están resumidos en la tabla 5.3. Teniendo en cuenta el valor de T_B obtenido y el diámetro promedio estimado a partir de los histogramas se puede estimar el valor de la constante de anisotropía efectiva (K_{eff}) según la

ecuación $T_B = \frac{K_{eff} \langle V \rangle}{25K_B}$ con V el volumen promedio de partícula y k_B la constante de

Boltzmann. Como muestra la tabla 5.3, los valores estimados para K_{eff} son muy superiores a la

anisotropía magnetocristalina de los sistemas en *bulk* (K (NiFe_2O_4): $0.07 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ [113] y K (Fe_3O_4): $6.5 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$ -[114]). Incrementos similares en K_{eff} se han observado en diferentes sistemas de nanopartículas [83] asociándose a la contribución de la constante efectiva de términos superficiales. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la ecuación 5.1 representa únicamente una aproximación y que diferentes factores pueden contribuir a la sobreestimación de K_{eff} a través de la temperatura de bloqueo. En primer lugar, la existencia de una distribución de tamaños como muestra el histograma y por tanto la correspondiente distribución en las temperaturas de bloqueo. En segundo lugar, la existencia de interacciones entre las partículas como resultado de la aglomeración observada. Estas interacciones normalmente de naturaleza magnetostática, darían lugar a un aumento de T_B que no se correspondería con un incremento en la anisotropía efectiva del sistema [115-116].

Muestras	$2K_{\text{eff}}/M_s(\text{Oe})$	T_B (K)	d_{TEM} (nm)	K_{eff} (erg/cm^3)
NiFe_2O_4	270 ± 40	180 ± 30	15 ± 4	$0.25 \cdot 10^6$
$\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$	330 ± 10	170 ± 30	11 ± 3	$0.84 \cdot 10^6$
Fe_3O_4	670 ± 50	160 ± 20	7 ± 1	$3.07 \cdot 10^6$
$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$	528 ± 40	120 ± 10	7 ± 2	$2.3 \cdot 10^6$

Tabla 5.3 Parámetros de ajuste de la ley $H_c - T^{1/2}$ de acuerdo con la ecuación 5.1.

5.3.2 Evidencia de efectos superficiales en las nanopartículas magnéticas

El incremento de las constantes efectivas de anisotropía y la considerable disminución de la imanación a altos campos con respecto al valor del *bulk*, ponen de manifiesto la presencia de efectos superficiales en las nanopartículas [83].

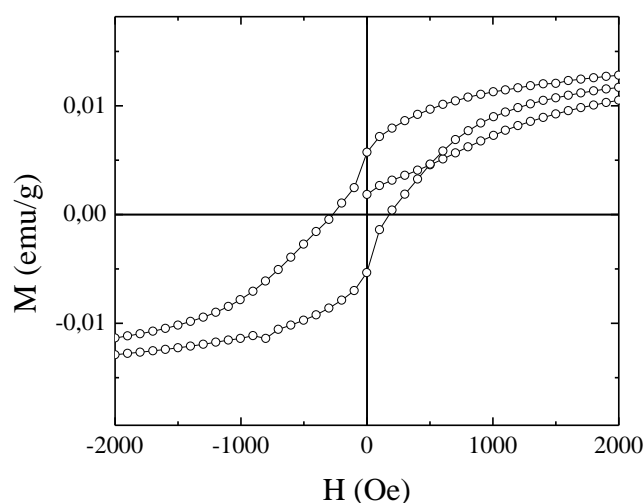


Figura 5.18. Ampliación de la zona central del ciclo de histéresis a 5 K para la muestra de $NiFe_2O_4@SiO_2$.

Además los ciclos de histéresis a 5K (ver figura 5.18) presentan un efecto anómalo en el proceso de imanación a baja temperatura. Este efecto se observa en todas las muestras analizadas aunque en mayor medida en las muestras con Ni y puede interpretarse como consecuencia de los efectos superficiales [83]. Se puede observar que la muestra no llega a saturarse a altos campos y además que el ciclo no llega a cerrarse completamente hasta altos campos aplicados [90]. Este efecto se ha observado también en nanopartículas de ferritas de Co así como en nanopartículas de NiO y se interpreta como consecuencia de la presencia de una fracción superficial desordenada o con spines descompensados [89].

Para continuar con la caracterización magnética y los efectos superficiales de las nanopartículas, se analizó la dependencia térmica de la imanación a 6T para las muestras de $NiFe_2O_4$ y Fe_3O_4 . Como muestra la figura 5.19 ambos sistemas presentan un comportamiento anómalo caracterizado por una rápida disminución de la imanación a baja temperatura. De hecho, las curvas experimentales pueden ajustarse a la ley de Bloch modificada donde se introduce un término exponencial para describir dicho comportamiento:

$$M = M_s(0)(1 - BT^\alpha) + M_s(0)A_0 e^{\left(\frac{-T}{T_f}\right)} \quad (5.2)$$

donde $M_s(0)$ es la imanación de saturación a 0K, B es la constante de Bloch [117]. En este caso el mejor ajuste se obtiene considerando $\alpha=2$ siendo este valor superior al valor esperado para la ley de Bloch en sistemas masivos (*bulk*) ($\alpha=3/2$). Un comportamiento similar se ha observado en diferentes sistemas de nanopartículas [83,117].

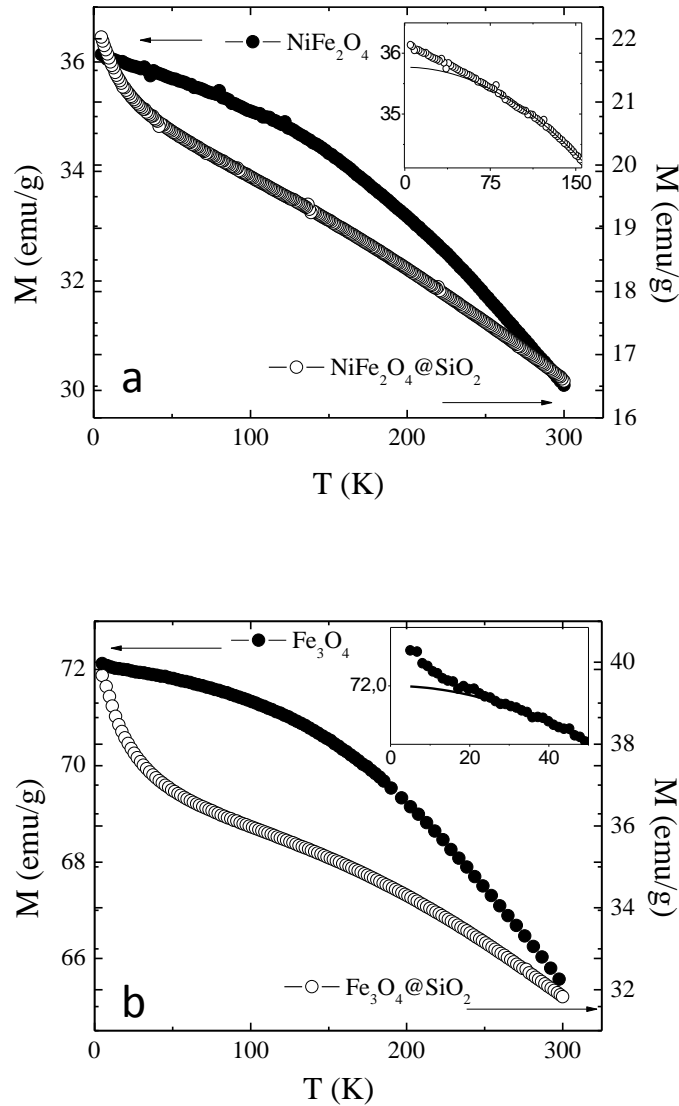


Figura 5.19 Curvas de dependencia de la imanación a alto campo (μ_0H : 6T) con la temperatura para NiFe_2O_4 , $\text{NiFe}_2\text{O}_4@SiO_2$ (a), Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ (b). En los correspondientes insets aparece la desviación a la ley de Bloch observada a baja temperatura para cada una de las muestras sin SiO_2 .

En la tabla 5.4 aparecen los parámetros calculados a partir del ajuste a la ley de Bloch modificada para cada una de las muestras.

Muestras	B (K ⁻²)	A ₀	T _f (K)	M _s (0)(emu/g)
Fe ₃ O ₄	1.1 10 ⁻⁶	3.3e-3	8	72
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	3.2 10 ⁻⁶	0.116	15	48
NiFe ₂ O ₄	1.60 10 ⁻⁶	0.01	32	36
NiFe ₂ O ₄ @SiO ₂	2.75 10 ⁻⁶	0.09	25	26

Tabla 5.4. Parámetros obtenidos a partir del ajuste de la curva de imanación a alto campo a la ley de Bloch modificada (ecuación 5.2). Los valores de M_s para las muestras con SiO₂ aparecen corregidos con respecto al contenido en SiO₂ (23% peso).

En primer lugar, la constante de Bloch, *B*, se aproxima al valor del *bulk* (~10⁻⁶) [83,118]. Sin embargo, se detecta un ligero aumento conforme aumenta la contribución del término superficial en la ecuación de Bloch modificada. De este modo se observa un incremento de la contribución de los términos de desorden superficial (*A*₀) con la introducción de sílice en ambos sistemas. Un comportamiento similar ya se ha observado en sistemas de nanopartículas de ferritas de Ni [119-120]. Este incremento en la contribución superficial debe interpretarse como consecuencia de la interacción química entre el recubrimiento de sílice y el núcleo ferrimagnético. De hecho, a través de medidas del espectro de infrarrojo se deduce una disminución de la coordinación en la superficie de las nanopartículas con la introducción de sílice en sistemas similares [121].

Como se ha comentado anteriormente, es importante señalar que los valores de *M_s* (0 K) son considerablemente menores en todas las muestras, respecto a los valores del *bulk* (56 emu/g y 92 emu/g para las muestras de NiFe₂O₄ y Fe₃O₄ respectivamente), incluso teniendo en cuenta la corrección del valor de SiO₂. Este hecho es inherente a la presencia de efectos de desorden de espín superficial y ha sido ampliamente analizado en la literatura en diferentes sistemas de nanopartículas [78,79,87]. En relación a las nanopartículas de NiFe₂O₄, la existencia de una cierta inhomogeneidad no justifica la disminución de la imanación observada. Como se describe en el apartado 5.1.2.3, el análisis Rietveld de los difractogramas de Rayos X indicaba la existencia de pequeñas fracciones de Fe₃O₄ y NiO además de la fase mayoritaria de NiFe₂O₄.

Teniendo en cuenta la posible disminución de la imanación considerando un valor prácticamente nulo de imanación por parte del NiO antiferromagnético, la imanación corregida se incrementaría hasta valores de 38.5 y 29 emu/g para el NiFe_2O_4 Y $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ respectivamente. Estos valores nuevamente distan mucho de los valores correspondientes a la imanación del *bulk* en ambos sistemas.

Con el fin de analizar la naturaleza magnética de la fase desordenada se llevó a cabo el estudio de las curvas ZFC/FC bajo diferentes campos magnéticos aplicados (ver figura 5.20).

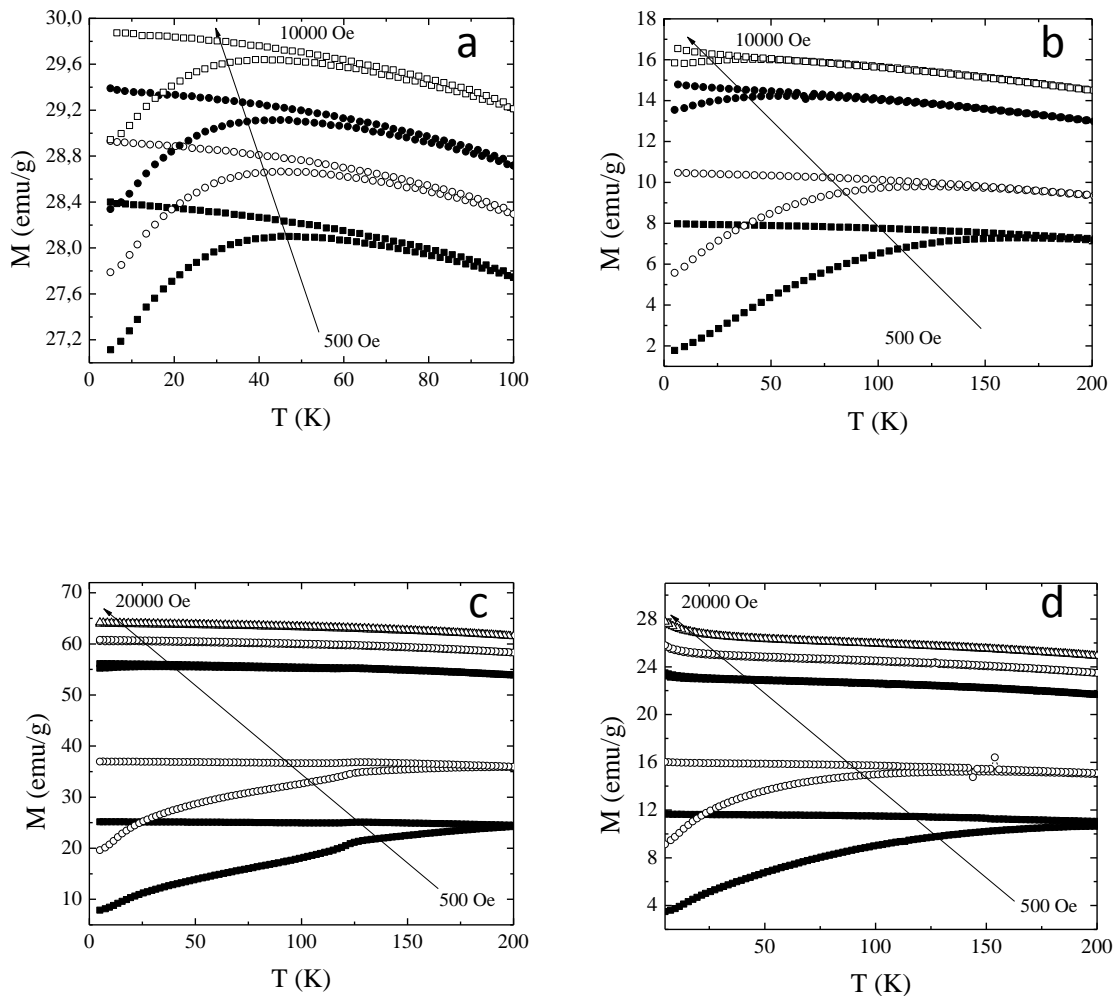


Figura 5.20. Curvas ZFC/FC bajo diferente campo magnético aplicado para la muestra NiFe_2O_4 (a), $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b), Fe_3O_4 (c), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (d). Campos empleados: 500 Oe (\blacksquare), 1000 Oe (\circ), 5000 Oe (\bullet), 10000 Oe (\square) y 20000 Oe (Δ).

Como muestra la figura 5.20 se observa una clara irreversibilidad en las curvas *ZFC* / *FC* para campos aplicados superiores a 1T. Sin embargo, en las nanopartículas de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ la irreversibilidad desaparece a bajos campos (campos superiores a 1T).

Como se describe en la introducción, Almeida y Thouless [89-90,122] definieron los límites que separan el estado *spin-glass* en función del campo magnético aplicado:

$$H = H_0 \left(1 - \frac{T}{T_f} \right)^{3/2} \quad (5.3)$$

donde H_0 corresponde con un campo crítico y T_f es la temperatura característica de *freezing*. A través de la ecuación 5.3 definieron la línea de A.T que separa el estado *spin-glass* del estado magnético a alta temperatura ($T > T_f$). Esta ecuación puede emplearse para analizar el fenómeno de irreversibilidad en las curvas *ZFC/FC*, donde $T = T_p$ representa la temperatura para la cual existe irreversibilidad (máximo en las curvas *ZFC*) y H es el correspondiente campo magnético aplicado [123]. En la figura 5.21 se representa la correlación de T_p con H para el sistema NiFe_2O_4 y los parámetros de ajuste aparecen resumidos en la tabla 5.5. El ajuste de las curvas experimentales a la ecuación 5.3 indicaría la existencia de un estado *spin-glass* a baja temperatura ($T < T_f$), que debería asociarse a la existencia de la capa desordenada previamente analizada [124-125].

Es importante destacar que el comportamiento experimental solo se ajusta a la ley de Almeida – Touless a baja temperatura. Las variaciones a bajo campo (alta temperatura) estarían asociadas con las variaciones en la barrera energética asociada al comportamiento superparamagnético de las nanopartículas.

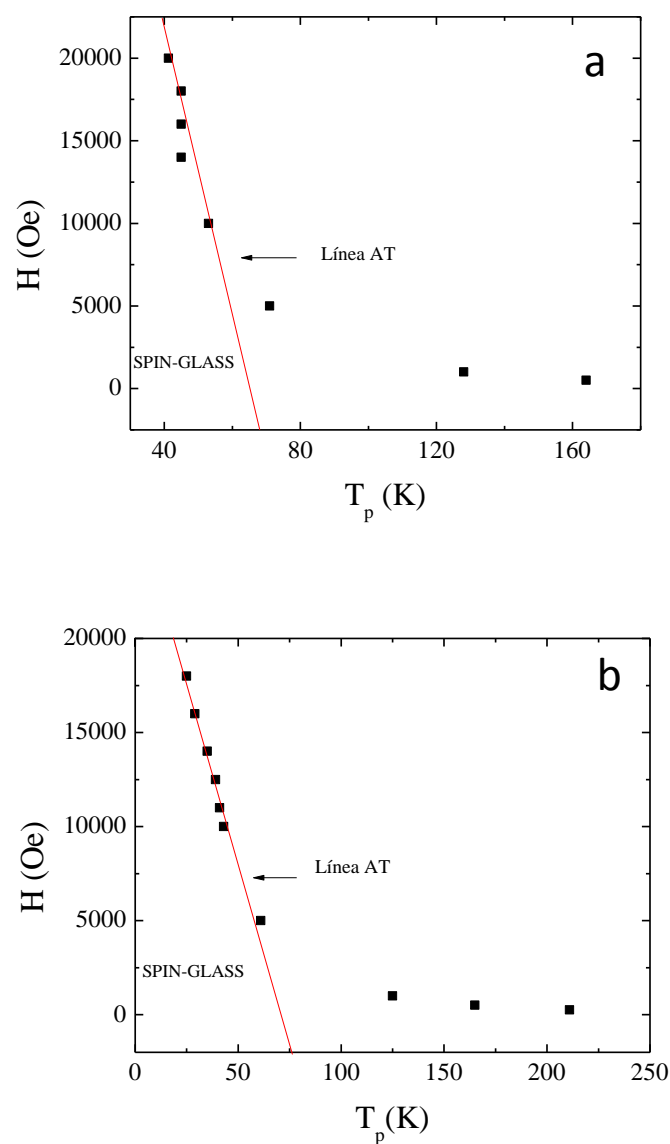


Figura 5.21. Ajustes a la ley de Almeida – Thouless para las muestras (a) NiFe_2O_4 y (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4@SiO_2$.

Muestras	T_f (K)	H_0 (T)
NiFe_2O_4	73	6.8
$\text{NiFe}_2\text{O}_4@SiO_2$	79	3.2

Tabla 5.5 Parámetros de ajuste a partir de la ley de Almeida-Thouless (ecuación 5.3). T_f : temperatura de freezing y H_0 : campo crítico

Respecto a los parámetros de ajuste, los valores de campo crítico, H_0 , son considerablemente mayores para la muestra de NiFe_2O_4 . En cuanto a la temperatura de freezing (T_f), se encuentran valores similares en ambas muestras siendo estos valores ligeramente superiores a los obtenidos en sistemas equivalentes [126].

En lo referente a las muestras de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, no se observa un ajuste a la ley de Almeida – Thouless en el rango de temperaturas y amplitud de campo empleado en las medidas. Como se ha indicado, la irreversibilidad desaparece a campos en torno a 1T. En este caso, la irreversibilidad observada en las curvas *ZFC/FC* debe meramente atribuirse a la barrera energética asociada con el comportamiento superparamagnético de las nanopartículas.

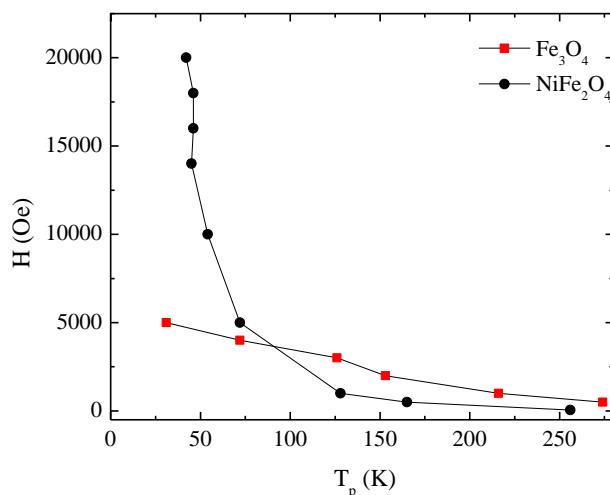


Figura 5.22. Comparativa de la dependencia de la temperatura T_p (máximo en la curva *ZFC*) con respecto al campo magnético aplicado para Fe_3O_4 y NiFe_2O_4 .

Por tanto, se pueden distinguir dos tipos de mecanismos de relajación magnética asociados con el reducido tamaño en las nanopartículas: comportamiento *spin-glass* y superparamagnetismo. En el caso del sistema NiFe_2O_4 se encontraría la coexistencia de ambos mecanismos, mientras que en el caso de Fe_3O_4 se observaría un único mecanismo de relajación superparamagnética.

5.3.3 Exchange Bias

La existencia de desorden superficial con comportamiento *spin-glass* en las nanopartículas, conlleva la observación de fenómenos de tipo *exchange bias* como se verá a continuación. Estos efectos surgen como consecuencia de la interacción de espines entre la capa superficial desordenada y el núcleo ferromagnético. Estos fenómenos se han observado ampliamente en sistemas formados por bifases ferromagnético-antiferromagnético (FM-AFM) y más particularmente en sistemas de nanopartículas con estructuras *core-shell* [78,91,126-129]. Con el fin de analizar la aparición de fenómenos de *exchange bias* en las muestras analizadas, se caracterizaron los ciclos de histéresis habiendo enfriado previamente desde temperatura ambiente las muestras con un campo aplicado de 1T hasta diferentes temperaturas de medida. Los ciclos de histéresis se midieron con un campo máximo de 6T. A partir de estos ciclos de histéresis se determinó el desplazamiento, H_{Ex} , y la coercitividad, H_c , a través de las siguientes expresiones (ver figura 5.23)

$$H_{ex} = \frac{(H_{c1} - H_{c2})}{2} \quad 5.4)$$

$$H_c = \frac{(H_{c1} + |H_{c2}|)}{2} \quad 5.5)$$

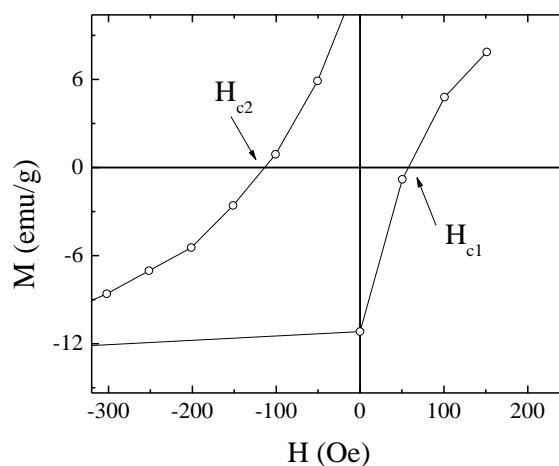


Figura 5.23 Ciclo de histéresis donde se puede visualizar el desplazamiento del ciclo con respecto al eje de campo.

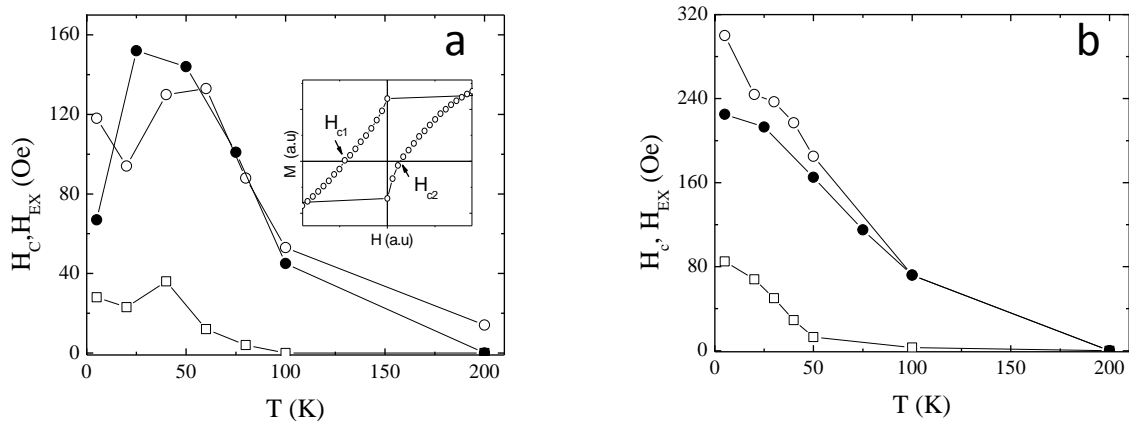


Figura 5.24. Dependencia de H_{EX} , (\square), H_c ZFC (\bullet) y H_c FC (\circ) con la temperatura para un campo de enfriamiento aplicado de 1 Tesla para las muestras $NiFe_2O_4$ (a) y $NiFe_2O_4@SiO_2$ (b).

Las figuras 5.24-a y b muestran la dependencia térmica de H_c y H_{ex} para las dos muestras $NiFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4@SiO_2$ analizadas. Ambas magnitudes disminuyen progresivamente con la temperatura hasta alcanzar valores prácticamente nulos a alta temperatura. Es importante señalar la correlación de la temperatura para la que H_{ex} se anula y la temperatura de *freezing*, T_f , anteriormente estimada mediante la ley de Almeida-Thouless. Este resultado confirma la directa relación entre la existencia de la capa superficial desordenada y la aparición de fenómenos *exchange-bias*. En diferentes trabajos se han observado fenómenos de *exchange bias* como resultado de la estructura *core-shell*. En ferritas de Ni se ha llegado a observar un desplazamiento (H_{EX}) de 1.2 kOe en nanopartículas de 2.5nm [125] o de 500 Oe en nanopartículas de 10nm [129]. Estos valores son muy superiores a los obtenidos en las muestras analizadas pero hay que tener en cuenta que el valor de H_{EX} , la fracción de superficie desordenada y su comportamiento está directamente relacionado con el tamaño de partícula y con el proceso de síntesis. No hay que descartar la posible contribución al *exchange bias* de la fase antiferromagnética de NiO. Sin embargo, teniendo en cuenta la coincidencia del valor de T_f estimado para la fase con comportamiento de *spin-glass* y la temperatura por debajo de la cual el valor de H_{EX} se hace distinto a cero, parece indicar que la principal contribución al *exchange bias* observado es debida a la capa superficial con comportamiento *spin-glass*. Por otra parte en la muestra de $NiFe_2O_4$ aparece una anomalía caracterizada por la aparición de un máximo en H_{EX} y H_c en torno a 50K (ver figura 5.24). Esta anomalía a bajas temperaturas se ha detectado en otros sistemas de nanopartículas con estructura de *core-shell* y ha sido interpretado en términos de la contribución de los spines superficiales descompensados [91].

Finalmente, comentar que se realizó una caracterización similar de los ciclos de histéresis a 5K bajo las mismas condiciones de campo de enfriamiento y campo de saturación en el sistema de Fe_3O_4 . Se encontraron valores de H_{EX} muy inferiores a los de las muestras de NiFe_2O_4 , encontrándose en el límite de resolución del equipo. Este resultado confirma la diferente naturaleza magnética de la capa desordenada en ambos sistemas, así como la correlación entre el comportamiento *spin-glass* y la aparición de fenómenos de *exchange bias*.

5.3.4 Hipertermia magnética

Como ya se ha descrito en el capítulo III en referencia a la síntesis de las nanoestructuras híbridas, se va a emplear como método alternativo para el recubrimiento con TiO_2 de las nanopartículas ferrimagnéticas, la calcinación del gel precursor de TiO_2 mediante calentamiento por hipertermia magnética. Con este fin se realizó un estudio previo de los fenómenos de generación de calor al aplicar un campo magnético externo (hipertermia) en las nanopartículas de Fe_3O_4 y de NiFe_2O_4 caracterizadas previamente.

La figura 5.25 incluye las curvas de calentamiento (ΔT , variación de temperatura, en función del tiempo, t , para las nanopartículas analizadas bajo un campo magnético de 340 Oe y una frecuencia de 333 kHz. Se repitieron las medidas 5 veces para poder estimar el error asociado. Como cabría esperar, se observa un incremento de temperatura superior en la muestra de Fe_3O_4 como resultado del mayor valor de imanación de esta muestra a temperatura ambiente con respecto a las muestras de NiFe_2O_4 . Respecto al efecto del recubrimiento con sílice en el caso de la muestra de NiFe_2O_4 se observan curvas similares (ver figura 5.25-a). Sin embargo, en el caso del Fe_3O_4 la introducción de la sílice provoca una disminución considerable del incremento máximo de temperatura (figura 5.25-b).

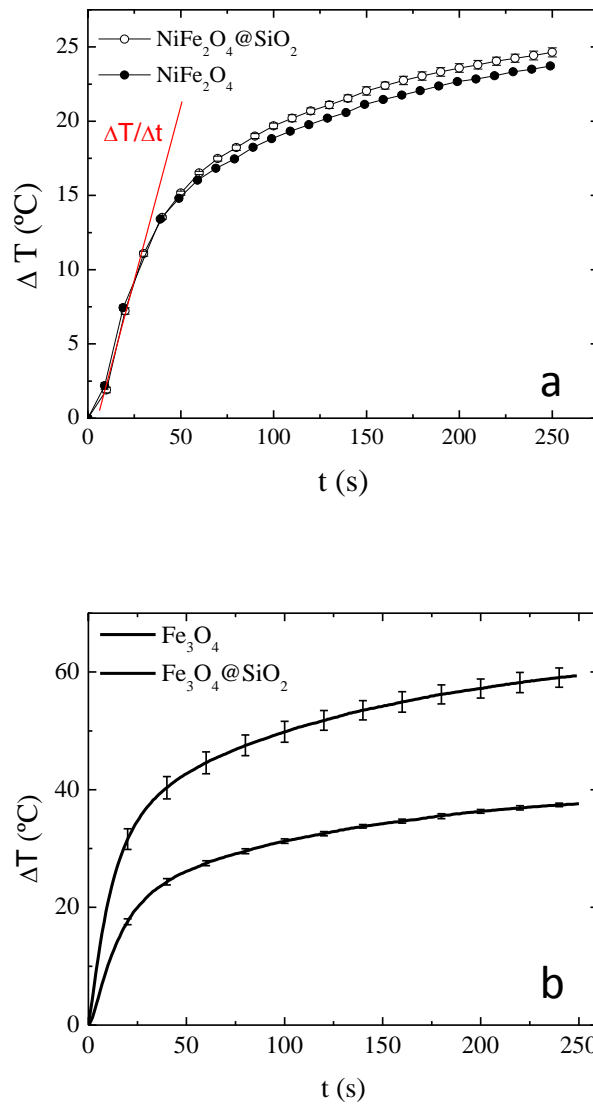


Figura 5.25 Curvas de calentamiento para un campo aplicado de 340 Oe y una frecuencia de 333 kHz: (a) NiFe_2O_4 y $\text{NiFe}_2\text{O}_4@SiO_2$ (b) Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$

Con el objeto de normalizar la respuesta de calentamiento, se determinó el SAR (*Specific Absorption Rate*) empleando las siguientes expresiones:

$$SAR_{NM @ SiO_2} = \frac{(c_{SiO_2} m_{SiO_2} + c_{NM} m_{NM}) \Delta T}{m_{NM} \Delta t} \quad (5.6)$$

$$SAR_{NM} = c_{NM} \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (5.7)$$

donde MM se refiere al núcleo magnético (Fe_3O_4 , NiFe_2O_4), c es el calor específico de cada componente y m su respectiva masa; y $\Delta T/\Delta t$ la pendiente inicial de la curva de calentamiento.

La tabla 5.5 muestra los valores obtenidos teniendo en cuenta que $c(\text{NiFe}_2\text{O}_4)$ [130] : $0.64 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$; $c(\text{Fe}_3\text{O}_4)$: $0.937 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ [131] y $c(\text{SiO}_2)$: $0.713 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ [132].

Muestras	SAR (W/g)
Fe_3O_4	1.5 ± 0.1
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	1.08 ± 0.04
NiFe_2O_4	0.40 ± 0.01
$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$	0.46 ± 0.01

Tabla 5.5 Valores SAR obtenidos con un campo de 340 Oe y 333 kHz.

Como se esperaba a partir de las curvas de calentamiento de la figura 5.26, el valor de SAR es superior en la muestra de Fe_3O_4 . Además en este sistema la introducción de SiO_2 da lugar a una ligera disminución en el SAR. Sin embargo, en el caso del sistema NiFe_2O_4 la introducción de SiO_2 tiene asociado un ligero incremento en los valores estimados.

De modo general, el calentamiento por hipertermia magnética (SAR) puede considerarse directamente proporcional al área asociada con la pérdida por histéresis [95]. En la aproximación lineal, el SAR viene determinado por la siguiente expresión:

$$SAR(H_{AC}, f) \propto \frac{\chi''(f) H_{AC}^2}{\rho} \quad (5.8)$$

donde χ'' es la componente imaginaria de la susceptibilidad magnética, H_{AC} es la amplitud del campo magnético y ρ es la resistividad del material.

Las figuras 5.26-a y b muestran la dependencia del SAR con la amplitud de campo magnético aplicado. En ambos sistemas se observa una clara dependencia cuadrática tradicionalmente asociada a la relajación de Néel en nanopartículas superparamagnéticas y válida para la aproximación lineal descrita mediante la ecuación 5.8 [133]. Sin embargo, las muestras NiFe_2O_4 y Fe_3O_4 presentan un diferente comportamiento con la introducción de la sílice: disminución de los valores para Fe_3O_4 y un ligero aumento en el caso del sistema NiFe_2O_4 . Este diferente comportamiento debe interpretarse en términos de la diferente contribución de la fase desordenada y la distinta naturaleza del núcleo superparamagnético de las nanopartículas.

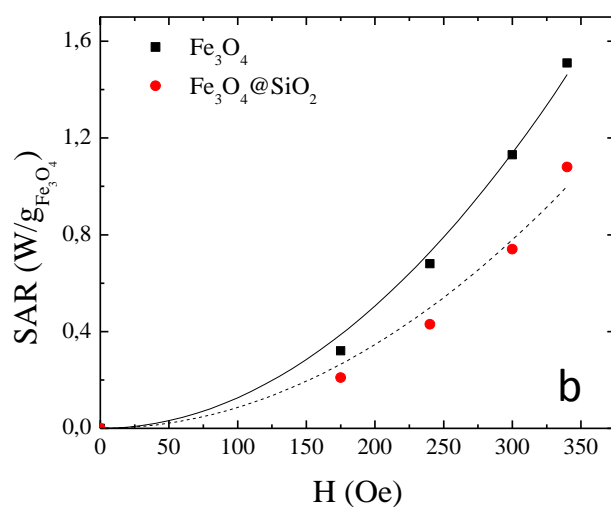
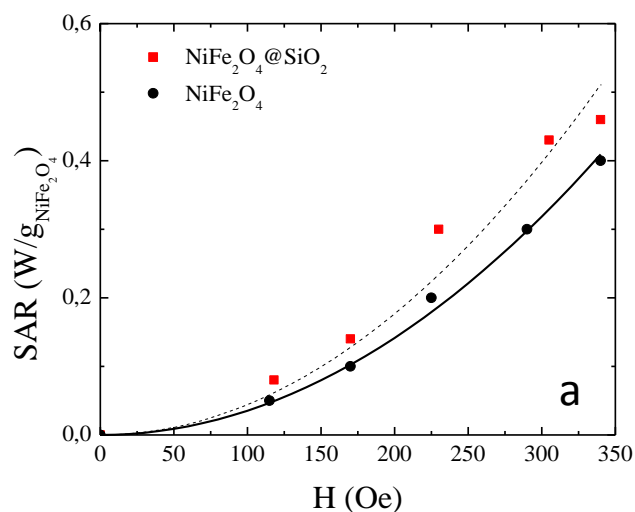


Figura 5.26. Dependencia del SAR con la amplitud de campo magnético aplicado para las muestras (a) NiFe_2O_4 y (b) Fe_3O_4 . Líneas continua y discontinua: ajuste a H^2 .

Con el objetivo de analizar el diferente comportamiento en ambos sistemas, se analizó el efecto de la capa desordenada en los valores de SAR mediante un estudio comparativo en las muestras con y sin sílice (ver figura 5.27).

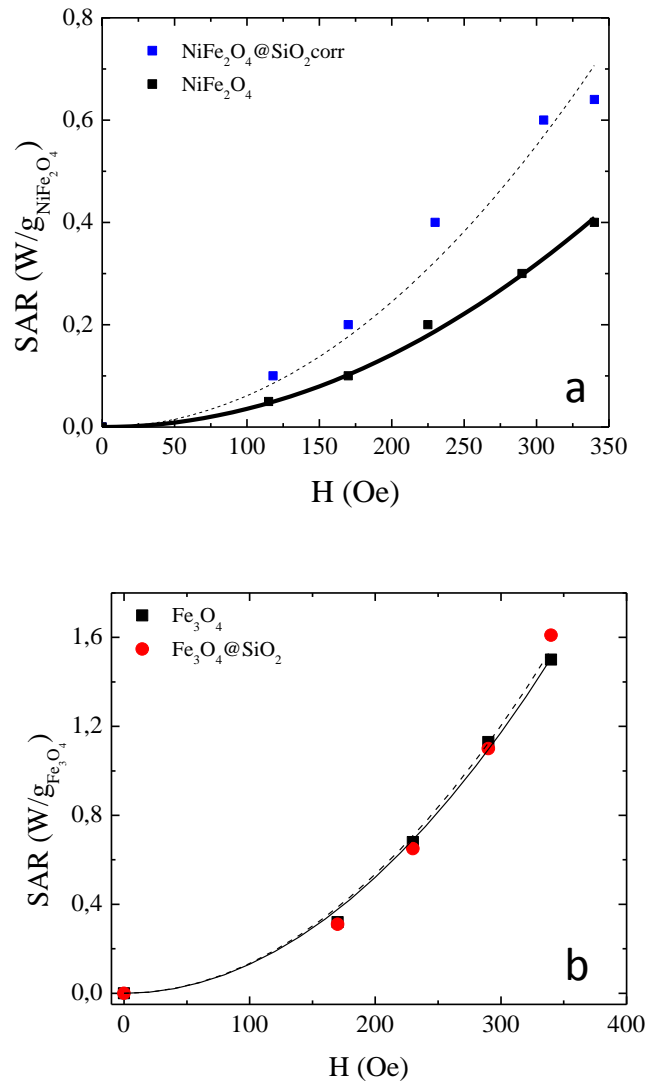


Figura 5.27. Dependencia del SAR con la amplitud de campo magnético alterno aplicado junto con el SAR corregido con la fracción desordenada para las muestras (a) NiFe₂O₄ y (b) Fe₃O₄.

Líneas continua y discontinua: ajuste a H^2 .

Para ello se estimó el factor de disminución del valor de la imanación de saturación a temperatura ambiente de la muestra con sílice con respecto a la muestra sin ella (debido al incremento de los efectos superficiales) y se corrigió el SAR recalculando la fracción de átomos magnéticos (m_{NM}) que realmente son efectivos en el calentamiento a temperatura ambiente. De esta manera Fe₃O₄@SiO₂ presenta un valor de imanación a 300K de 32 emu/g (41.6 emu/g

una vez se ha eliminado la fracción de sílice (23 % en peso)) frente a 65 emu/g para Fe_3O_4 . Por tanto, comparando ambos valores resulta que la introducción de la sílice y de los efectos superficiales inducidos por esta, producen una disminución del 36 % de la imanación por unidad de masa del sistema. Estos valores permiten concluir que solo un 64 % de la masa del $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ es efectiva en el calentamiento a temperatura ambiente. Tras la corrección de los valores de SAR (ver figura 4.27-b), se puede observar que en el caso de la muestra de Fe_3O_4 ambas curvas coinciden encontrándose un comportamiento equivalente. En cambio, en el caso de NiFe_2O_4 realizando una corrección similar, se encuentra que un 72% de los átomos magnéticos contribuyen al calentamiento a temperatura ambiente en la muestra de $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ con respecto a la muestra de NiFe_2O_4 . Teniendo en cuenta esta corrección, los valores de SAR aumentan considerablemente con el recubrimiento con sílice (ver figura 4.27-a).

El aumento del SAR con la introducción de SiO_2 en el sistema de NiFe_2O_4 debe interpretarse como consecuencia del endurecimiento magnético asociado al recubrimiento. De hecho, como indica la figura 5.24 la muestra de $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ presenta valores de coercitividad a baja temperatura claramente superiores a los de la muestra NiFe_2O_4 . Un análisis adicional de la componente imaginaria de la susceptibilidad (χ'') a 300 K confirma el endurecimiento magnético con el recubrimiento. Una vez hecha la corrección de la masa de SiO_2 (23%) se obtuvieron los siguientes valores en ambas muestras por masa de NiFe_2O_4 : $5.90 \cdot 10^{-4} \text{ emu}_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} \text{Oe}^{-1}$ y $7.14 \cdot 10^{-4} \text{ emu}_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} \text{Oe}^{-1}$ (NiFe_2O_4 y $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ respectivamente). A pesar de que estos valores no se corresponden con las mismas condiciones de amplitud de campo magnético y frecuencias que en la determinación del SAR (3.5 Oe y 200 Hz para las medidas de χ''), el valor superior de χ'' encontrado en la muestra con sílice indicaría una mayor contribución por pérdidas magnéticas y por tanto justificaría el aumento anómalo del SAR en esta muestra.

Por tanto, como resultado del análisis del comportamiento de las nanopartículas bajo aplicación de un campo magnético alterno, se puede concluir que las nanopartículas óptimas para el recubrimiento son las nanopartículas de Fe_3O_4 ya que presentan un mayor efecto de calentamiento. Hay que tener presente que como se explicaba en la introducción, es necesario introducir una capa intermedia de sílice para su posterior recubrimiento con TiO_2 con el fin de

eliminar posibles interacciones electrónicas entre el núcleo ferrimagnético y el dióxido de titanio de cara a las aplicaciones fotocatalíticas.

Capítulo VI

Nanopartículas de óxido de titanio

6. NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO

En el presente capítulo se va a describir la caracterización de las nanopartículas de TiO₂ sintetizadas según el método descrito anteriormente en el capítulo III. (TiO₂, Fe-TiO₂ y N-TiO₂). Se analizará inicialmente la composición química de las muestras para conocer cuál es el porcentaje real de cada uno de los dopantes (Fe y N) así como la existencia de algún contaminante en las muestras de TiO₂ sin dopar. Mediante el análisis de los patrones de difracción de Rayos X de las muestras calcinadas a diferentes temperaturas se caracterizará la temperatura óptima de calcinación con el fin de obtener como única fase la anatasa, fase con una mayor actividad fotocatalítica. El empleo de la espectroscopía de reflexión difusa (DRS) permitirá determinar las condiciones de síntesis y composición que dan lugar a una mayor absorción en el rango del visible. De este modo mediante este estudio previo se determinará el recubrimiento óptimo de TiO₂ para la preparación de las nanoestructuras híbridas descritas en el siguiente capítulo.

Paralelamente se presentará un estudio de las propiedades magnéticas de las nanopartículas de TiO₂ sin dopar y dopadas con Fe o N. Desde un punto de vista básico el interés es determinar las condiciones de síntesis y dopantes que pueden dar lugar a comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente.

6.1 Nanopartículas de TiO₂. Caracterización estructural

6.1.1 Análisis térmico de los geles precursores

Al igual que en la preparación de las nanopartículas magnéticas se ha procedido al análisis térmico del gel precursor del TiO₂ preparado mediante el método *sol-gel*. El objetivo es determinar la temperatura óptima de calcinación para la cual se consigue eliminar todos los restos de materia orgánica y disolventes empleados durante la síntesis. Para ello se obtuvieron las curvas de Análisis Termogravimétrico (TGA) y DSC en atmósfera de aire sintético y nitrógeno respectivamente.

En primer lugar, se realizó un estudio comparativo de las curvas de descomposición térmica del gel precursor del TiO₂ con diferente relación de hidrólisis, *h*, con valores de *h*:3 y *h*:6 para analizar su efecto en la temperatura de descomposición final. En las figuras 6.1 y 6.2 se pueden ver respectivamente los termogramas y curvas DSC de los geles precursores de las

nanopartículas de óxido de titanio sin dopar obtenidas con $h:3$ y 6 . Como se puede observar, para las dos muestras obtenidas con distintas relaciones de hidrólisis, a 150°C prácticamente se ha eliminado la materia orgánica. Sin embargo, se sigue observando una ligera pérdida de peso por encima de esta temperatura hasta los 400°C aproximadamente, que como se analizará posteriormente (ver apartado 6.1.2.1) se asocia con la existencia de un pequeño porcentaje de carbono remanente. El porcentaje en peso final de la muestra con $h:3$ (19%) es algo mayor que en el caso de $h:6$ (7%) debido principalmente al menor contenido en agua en la primera muestra.

En relación a las curvas DSC se detecta un pico endotérmico en torno a 100°C (T_1) debido a la evaporación del agua y a los disolventes y un segundo pico exotérmico a $T_2=160-180^{\circ}\text{C}$ debido a la descomposición de la matriz orgánica y a la cristalización del óxido de titanio. El pico a 110°C (T_2) para $h:3$ podría estar relacionado con la descomposición del ácido nítrico empleado como catalizador ácido. Por último se observa un pico exotérmico a 310°C y 373°C (T_4) para $h:3$ y $h:6$ respectivamente correspondientes a la transición de fase de anatasa a rutilo como se confirmará posteriormente mediante los difractogramas de Rayos X de las muestras calcinadas a 300°C y 400°C .

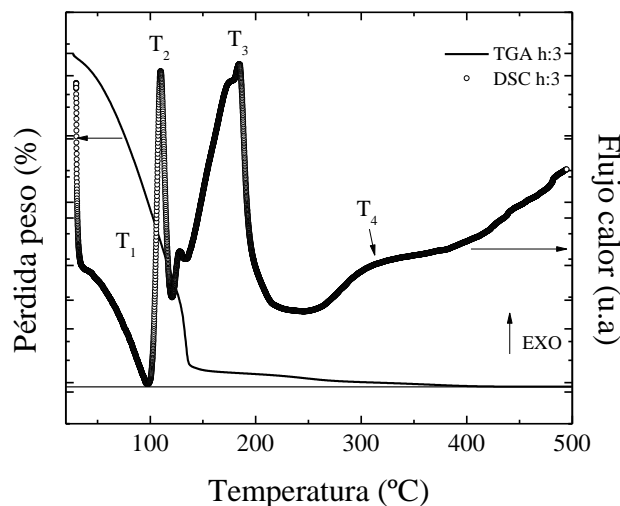


Figura 6.1. Comparativa TGA y DSC para el gel precursor de TiO₂ ($h:3$)

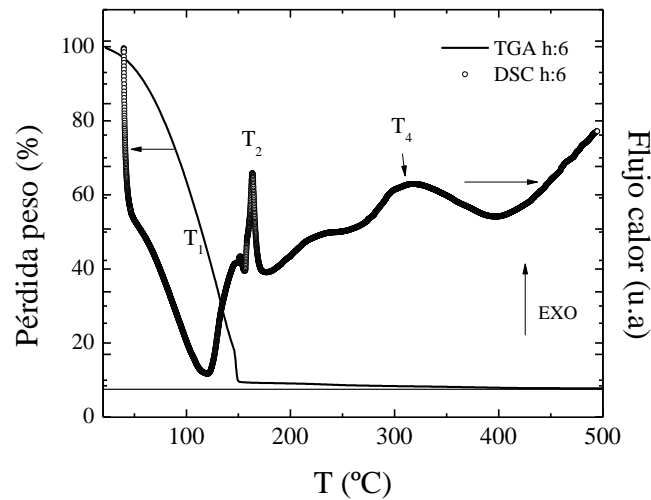


Figura 6.2 Comparativa TGA y DSC para el gel precursor de TiO₂ con h:6.

Respecto a las muestras de TiO₂ dopadas con Fe y N, en las figuras 6.3 y 6.4 se representan las curvas TGA y DSC de la muestra dopada con un 0.35 % peso teórico de Fe-TiO₂ y de las muestras dopadas con nitrógeno (N-TiO₂) mediante los dos métodos descritos anteriormente con una relación de hidrólisis h:3 (apartado 3.1.2). Como recordatorio decir que en el primer método la urea se añadió inicialmente al agua de hidrólisis y posteriormente al *sol* de TiO₂ (relación molar TTIP:urea de 10:1) mientras que mediante el segundo método se añadió directamente la urea al *gel* recién preparado de TiO₂ (relación molar de TTIP: urea de 1:3), figuras 6.4-a y 6.4-b respectivamente.

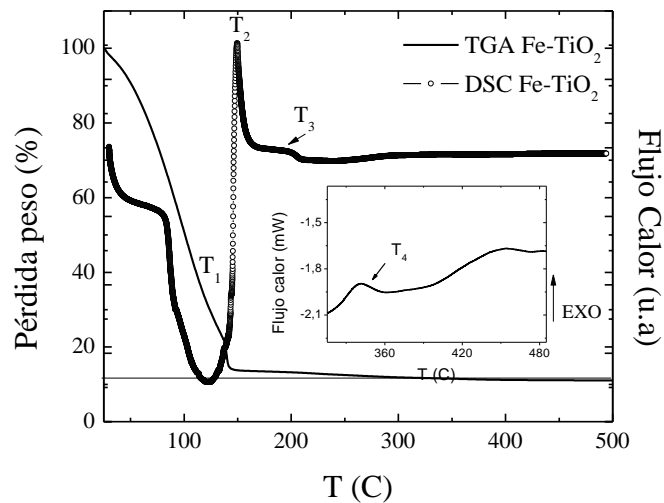


Figura 6.3 Comparativa TGA y DSC para el gel precursor de TiO₂ dopado con Fe.

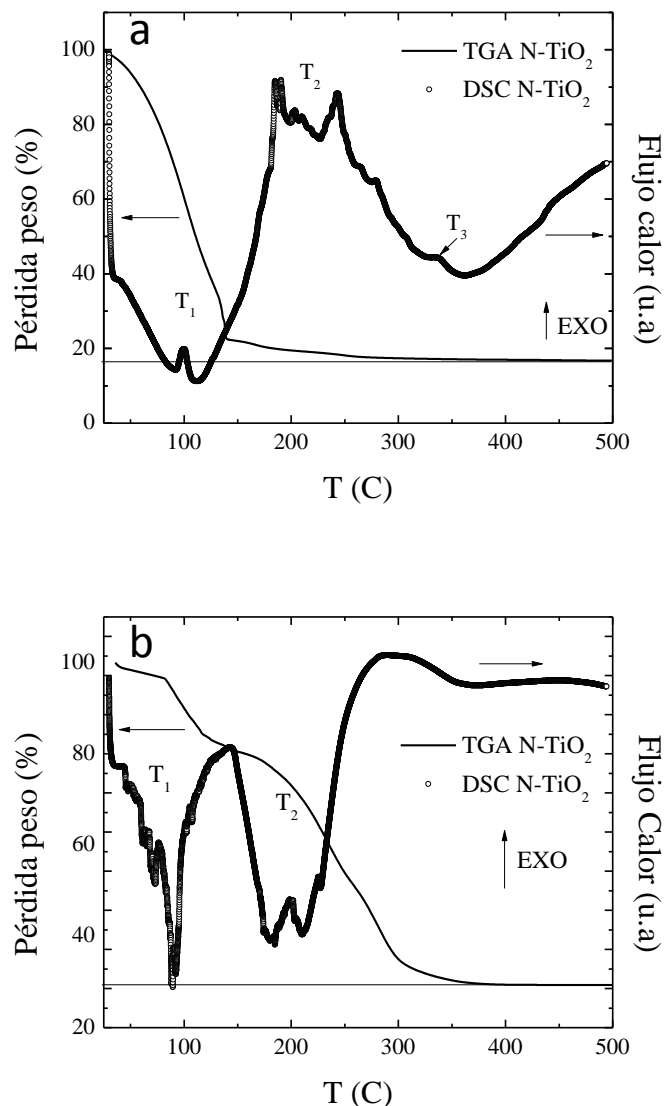


Figura 6.4 Comparativa TGA y DSC para el gel precursor de TiO₂ dopado con N. Relación molar TTIP:urea 10:1 (a) y 1:3 (b)

En la curva TGA correspondiente a la muestra de Fe-TiO₂ no se observan diferencias apreciables con respecto al gel precursor de la muestra de TiO₂ sin dopar. En cambio, en la curva DSC si se puede observar un ligero aumento en las temperaturas de las transformaciones químicas asociadas a los picos observados. Así, el primer pico endotérmico se desplaza desde 110°C hasta 147°C (T_1), el primer pico exotérmico desde 97°C hasta 124°C (T_2) y por último el segundo pico exotérmico desde 180°C hasta 200°C (T_3). Esto puede ser interpretado como resultado del cambio que produce la introducción de la sal de Fe³⁺ en la estructura y en la descomposición del gel precursor. Por último se puede observar un pequeño pico exotérmico

en torno a 342°C (T_4). Este pico debe asociarse a la transición anatasa-rutilo, teniendo en cuenta que en este rango de temperaturas no se observa pérdida de peso alguna en la curva TGA y tal como se confirmará posteriormente mediante el análisis de Rayos X.

En relación a las curvas correspondientes a las muestras de N-TiO₂ resaltar la diferencia existente entre los diferentes métodos empleados en la incorporación de la urea. Así para la muestra con menor concentración de urea (TTIP:urea/10:1), para la cual se añadía la urea al agua de hidrólisis y posteriormente a la disolución alcohólica de TTIP, se obtiene una curva TGA prácticamente idéntica a la correspondiente a la muestra de TiO₂ sin dopar. En cambio, en la curva DSC sí que se pueden apreciar diferencias notables, en concreto la aparición de picos exotérmicos en torno a 150-300°C correspondientes a la descomposición de la urea. Por último el pico exotérmico a 338°C parece corresponderse con la transición anatasa-rutilo. Cuando la urea es directamente añadida al *gel* de TiO₂ con una relación molar TTIP:urea de 1:3 (ver figura 6.4-b), se observa un incremento del porcentaje de pérdida de peso en el rango de temperaturas de 200-300°C correspondiente al pico exotérmico observado en la curva DSC. Este pico puede correlacionarse de nuevo con la descomposición de la urea añadida. Otra diferencia con la muestra de TiO₂ sin dopar radica en el pico endotérmico observado a 150-250°C posiblemente relacionado con procesos de deshidroxilación de los grupos OH superficiales [134].

Como conclusión, la temperatura óptima de calcinación no parece verse modificada en gran medida con la relación de hidrólisis empleada ni con la introducción de los diferentes elementos dopantes (Fe, N). Esta temperatura teniendo en cuenta las curvas TGA se sitúa en torno a los 300°C. Señalar que la adición de la urea no provoca una modificación de la temperatura de descomposición final pero sí un incremento de la pérdida de peso relativo a temperaturas en el intervalo de 200-300°C. Por último teniendo en cuenta los procesos químicos observados en las curvas DSC, puntualizar que tanto la introducción de Fe como de N producen un incremento en la temperatura de transición anatasa –rutilo como se confirmará posteriormente mediante los difractogramas de Rayos X. Así se detecta un aumento de la temperatura de transición para las muestras sintetizadas con *h*:3 desde 310°C para TiO₂ sin dopar *h*:3 hasta 342°C y 338°C para las muestras dopadas con Fe y N respectivamente.

6.1.2 Análisis químico

6.1.2.1 Análisis C,N

Con el objeto de determinar el porcentaje remanente en C y el contenido en N tras el proceso de calcinación, se empleó un analizador elemental de C y N. La tabla 6.1 resume los resultados obtenidos en las muestras calcinadas a 300°C así como tras un proceso de calcinación a 400°C durante 3h. En las muestras sin dopar puede observarse un cierto contenido en N del orden de 0.01-0.03 %N en peso posiblemente debido al ácido nítrico utilizado en la síntesis. Valores similares de nitrógeno se detectan en las muestras dopadas con Fe.

En cuanto a las muestras dopadas con N mediante el primer método se consigue alcanzar valores de 0.1% en peso de N. En cambio, cuando se incrementa la relación molar TTIP:urea al añadirse directamente la urea al *gel* precursor, se consigue alcanzar valores de 0.3% y 0.7% para las relaciones molares de 1:2 y 1:3, respectivamente, en las muestras calcinadas a 300°C durante 1h. Cuando los geles son calcinados a 400°C durante 3h se reduce considerablemente el contenido de nitrógeno junto con el carbono residual del proceso de descomposición.

TiO₂

Muestras	%C	%N	% at C	% at N
TiO ₂ h:6 300°C-3h	0,16±0,01	0,01-0,03	0,35±0,02	0,02-0,06
TiO ₂ h:3 300°C-1h	0,21±0,01	0,01-0,03	0,46±0,02	0,02-0,06
TiO ₂ h:6 400°C-3h	0,23±0,01	0,04±0,01	0,5±0,02	0,08 ± 0,02
TiO ₂ h:3 400°C-3h	0,04±0,01	N.D	0,09±0.01	N.D

N-TiO₂ / h:3

Muestras	%C	%N	% at C	% at N
TiO ₂ 10:1 300°C-1h	0,60±0,01	0.10±0,01	1,31±0,02	0,20±0,02
TiO ₂ 1:2 300°C-1h	0,21±0,02	0,29±0,02	0,46±0,04	0,58±0,04
TiO ₂ 1:3 300°C-1h	0,24±0,02	0,7±0,08	0,52±0,04	1,04±0,16
TiO ₂ 1:2 400°C-3h	0,01-0,04	0,01-0,04	0,03-0,09	0,02-0,08
TiO ₂ 1:3 400°C 3h	0,08±0,02	0,13±0,02	0,18±0,04	0,26±0,04

Fe-TiO₂ / h:3

Muestras	%C	%N	% at C	% at N
TiO ₂ 0.14%Fe 300°C-1h	0,16±0,02	0,01-0,04	0,35±0,04	0,02-0,08
TiO ₂ 0.35%Fe 300°C-1h	0,18±0,02	0,01-0,04	0,39±0,04	0,02-0,08
TiO ₂ 0.14%Fe 400°C-3h	0,01-0,04	0,01-0,04	0,02-0,09	0,02-0,08
TiO ₂ 0.35%Fe 400°C-3h	0,19±0,02	0,01-0,04	0,39±0,04	0,02-0,08

Tabla 6.1 Tabla resumen de los análisis de C y N en las diferentes muestras de TiO₂ sintetizadas. N.D: No detectado

6.1.2.2 Análisis Fe-ICP

Mediante el empleo de Espectroscopía de Emisión ICP-AES se determinó el porcentaje en Fe de las muestras dopadas con este elemento mediante la adición de la sal de Fe³⁺. Los datos aparecen en la tabla 6.2.

Muestras	% peso Fe	% peso Fe teórico
TiO ₂ 0.14%Fe 300C-1h	0,111±0,002	0,14
TiO ₂ 0.35%Fe 300C-1h	0,321±0,002	0,35

Tabla 6.2 Tabla resumen del contenido en Fe determinado mediante ICP en las muestras de Fe-TiO₂ sintetizadas.

El porcentaje de Fe medido se aproxima al porcentaje teórico reflejado también en la misma tabla. Este resultado confirma la práctica solubilidad total del Fe en las muestras durante el proceso de síntesis.

De acuerdo con estos análisis, las muestras sometidas a posteriores análisis recibirán la siguiente denominación:

- Muestras TiO₂ sin dopar: TiO₂ h:3 y TiO₂ h:6
- Fe-TiO₂: 0.32 % Fe TiO₂ y 0.11 % Fe TiO₂
- N-TiO₂ : 0.1 %N TiO₂; 0.3%N TiO₂; 0.7%N TiO₂.

6.1.3 Difracción de Rayos X

Se ha caracterizado estructuralmente mediante difracción de Rayos X las diferentes nanopartículas de óxido de titanio una vez calcinadas. Los parámetros de medida empleados son: 2θ desde 20° a 80° , paso de 0.02° y tiempo de paso de 20s. Las figuras 6.5, 6.6 y 6.7 muestran los difractogramas obtenidos para las muestras de TiO₂ sin dopar, N- TiO₂ y Fe- TiO₂ respectivamente calcinadas a 300°C durante 1 h. En todas las muestras se observan únicamente los picos asociados a la fase anatasa. Las tablas 6.3, 6.4 y 6.5 resumen los parámetros de red y el volumen de celda de la fase tetragonal anatasa detectada en las muestras.

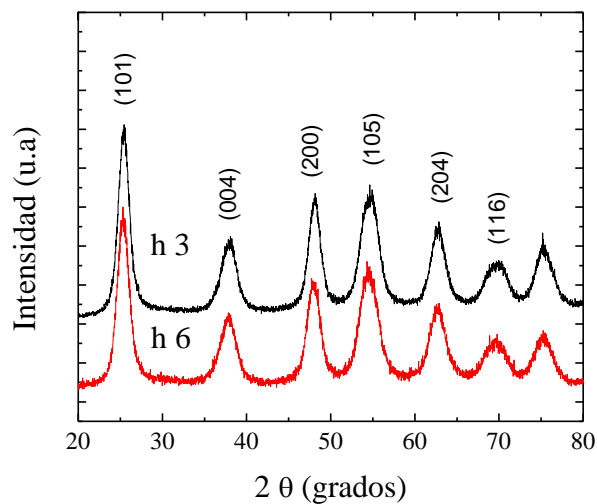


Figura 6.5. Difractogramas para las muestras de TiO₂ calcinadas a 300°C -1h.

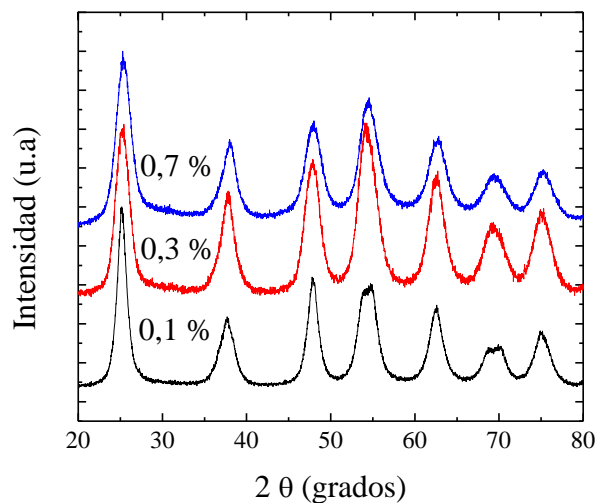


Figura 6.6. Difractogramas para las muestras de N-TiO₂ calcinadas a 300°C -1h.

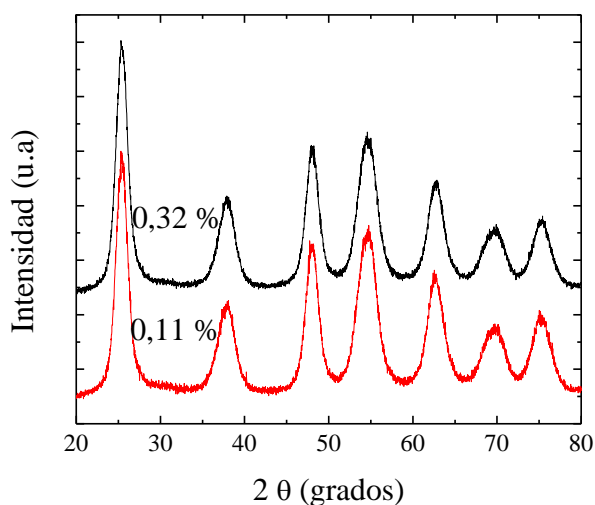


Figura 6.7. Difractogramas correspondientes a las muestras de Fe-TiO₂ calcinadas a 300°C-1h.

Muestras	a (Å)	c (Å)	Vol celda (Å ³)	Diámetro (nm)
TiO ₂ h:6 300°C-3h	3.788±0.001	9.499±0.004	136.3	5.3
TiO ₂ h:3 300°C-1h	3.786±0.001	9.497±0.003	136.3	6.0

Tabla 6.3. Parámetros de red obtenidos por ajuste Rietveld para las muestras de TiO₂. Diámetro de las nanopartículas estimado a través de la ecuación de Deby Scherrer.

Muestras	a (Å)	c (Å)	Vol celda (Å ³)	Diámetro (nm)
TiO ₂ 0.1% N 300°C-1h	3.785±0.001	9.501±0.003	136.1	6.5
TiO ₂ 0.3% N 300°C-1h	3.798±0.002	9.491±0.006	136.9	4.8
TiO ₂ 0.7% N 300°C-1h	3.797±0.001	9.493±0.004	136.9	4.4

Tabla 6.4. Parámetros de red obtenidos por ajuste Rietveld para las muestras de N-TiO₂. Diámetro de las nanopartículas estimado a través de la ecuación de Deby Scherrer.

Muestras	a (Å)	c (Å)	Vol celda (Å ³)	Diámetro (nm)
TiO ₂ 0.14% Fe 300c-1h	3.792±0.001	9.511±0.004	136.8	5.5
TiO ₂ 0.35% Fe 300C-1h	3.789±0.001	9.509±0.003	136.5	5.5

Tabla 6.5. Parámetros de red obtenidos por ajuste Rietveld para las muestras de Fe-TiO₂. Diámetro de las nanopartículas estimado a través de la ecuación de Deby Scherrer.

Se puede observar como en todas las muestras analizadas los parámetros de red se aproximan a los valores de la fase tetragonal de la anatasa ($a = 3.78\text{\AA}$ y $c = 9.49\text{\AA}$). En relación a las muestras dopadas con N no se observa un incremento considerable en los parámetros de red (ver figura 6.8) excepto en las muestras dopadas con mayor contenido de N donde se observa un ligero incremento en c y en el volumen de la celda en comparación con la muestra sin dopar. Este resultado puede interpretarse como consecuencia de la inclusión de los iones de N de mayor radio iónico en posiciones sustitucionales con respecto al O²⁻. En cambio, en las muestras dopadas con Fe ambos parámetros a y c aumentan con respecto a los valores de la muestra sin dopar, observándose también un ligero aumento en el volumen de celda.

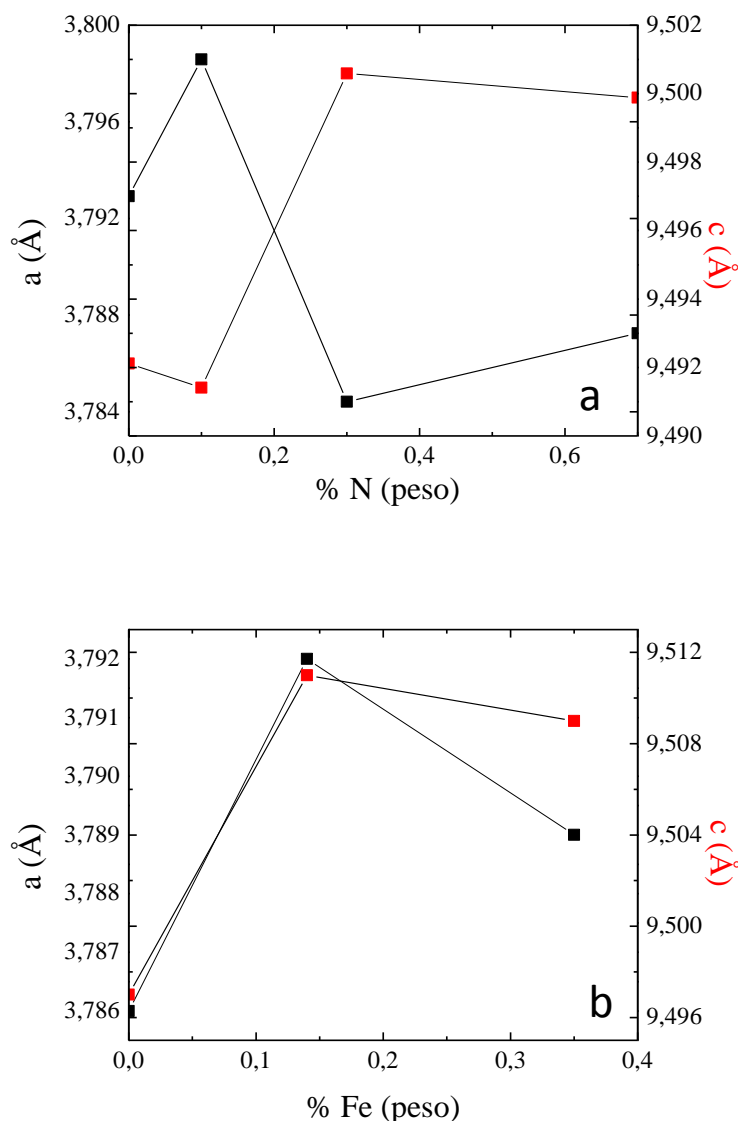


Figura 6.8. Evolución de los parámetros de red con el contenido en N (a) y Fe (b).

Por otra parte, las tablas 6.3,6.4 y 6.5 también incluyen los diámetros de las nanopartículas estimados a partir de los difractogramas mediante la ecuación de Debye-Scherrer. Un aumento en la relación de hidrólisis da lugar a una disminución en la velocidad de nucleación y por tanto a una ligera disminución del diámetro promedio. En cuanto al dopaje con N y Fe, ambos parecen producir también una ligera disminución del diámetro conforme se incrementa la concentración del dopante [135-136].

6.1.3.1 Estudio del efecto de los dopantes y de la relación de hidrólisis en la temperatura de transición anatasa-rutilo (ATR)

Como se ha descrito en la introducción, dado que desde el punto de vista de la fotocatalisis la fase activa es la fase anatasa, interesa caracterizar cómo influyen las condiciones de síntesis (relación de hidrólisis y elementos dopantes) en la temperatura de transición anatasa-rutilo (ATR). Para ello se analizaron los difractogramas de Rayos X en las muestras calcinadas a 400°C durante 3h, temperatura ligeramente superior a la temperatura de transición anatasa-rutilo estimada mediante los termogramas DSC.

La figura 6.9 presenta los difractogramas de las muestras de óxido de titanio sin dopar calcinadas a 400°C durante 3 horas. Como puede observarse para temperaturas de calcinación de 400°C se obtiene una pequeña fracción de fase rutilo además de la fase anatasa. Este resultado confirma los análisis previos de las curvas DSC donde se observaba un pico exotérmico a 310°C y 373°C para $h:3$ y $h:6$ respectivamente, asociado a la transición anatasa-rutilo. De la figura 6.8 se puede concluir que una relación de hidrólisis menor ($h:3$) produce una disminución de la temperatura de transición favoreciendo la formación de rutilo. Esta diferencia radica en el posible incremento de la fracción de vacantes de oxígeno como consecuencia de la utilización de una proporción molar de agua menor al número de grupos alcóxido del TTIP [19]. Las vacantes de oxígeno favorecen la transición a la fase rutilo puesto que permiten la reorganización de enlaces y átomos por factores estéricos teniendo en cuenta que en el rutilo el factor de compactamiento es mayor que en la anatasa. Además, la mayor velocidad de nucleación de $h:3$ con respecto a $h:6$ favorece la transición anatasa-rutilo [43,137]. Esto queda también reflejado en la menor anchura de los picos del difractograma (ver figura 6.9) para la muestra obtenida con $h:3$, ya que un mayor tamaño de partícula favorecería la formación de la fase rutilo. Teniendo en cuenta que ambas muestras presentan

la misma concentración de nitrógeno (0.01-0.03 %), el posible efecto del N en la temperatura de transición anatasa-rutilo quedaría descartado.

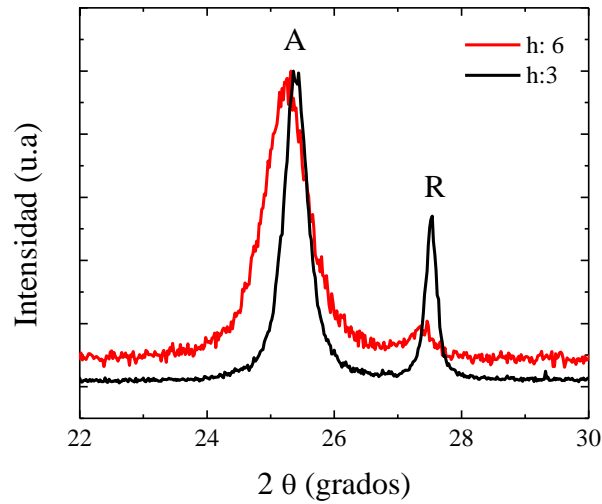


Figura 6.9 Difractogramas de Rayos X para las muestras de TiO₂ sintetizados con una h:3 y h:6, y calcinadas a 400°C.

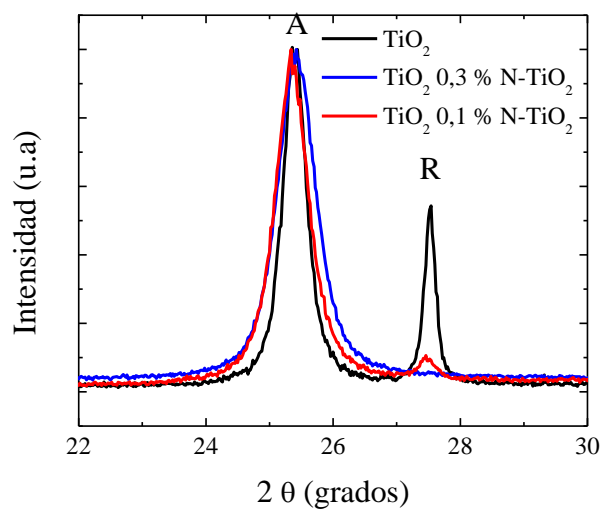


Figura 6.10 Difractogramas correspondientes a las muestras de TiO₂, 0.1 % N-TiO₂ y 0.3 % N-TiO₂ calcinadas a 400°C.

En la figura 6.10 se representan los difractogramas para las muestras con *h*:3 tratadas a 400°C durante 3h en función del contenido en nitrógeno (0.1% peso N-TiO₂ y 0.3% peso N-TiO₂). Al incrementarse el porcentaje de nitrógeno disminuye drásticamente la fracción de rutilo en las diferentes muestras, a pesar de que a 400°C ya ha desaparecido prácticamente todo el nitrógeno durante el proceso de calcinación tal como muestra la tabla 6.1. Esta disminución en la fracción de la fase de rutilo debe asociarse con el incremento en la temperatura de la transición previamente detectada en el análisis DSC. El hecho de que para la concentración de 0.1%N (TTIP:urea 10:1) se observe una pequeña fracción de rutilo se corresponde con el valor de la temperatura de transición detectada mediante DSC (en torno a los 338°C). Por otra parte, como muestra la tabla 6.5 los parámetros de red se ven modificados al incrementarse el porcentaje en N indicando una alteración de la red por sustitución de los oxoaniones por N³⁻. Como se refleja en la bibliografía este hecho generaría a su vez un aumento en la fracción de vacantes de oxígeno [19,35,138]. Por otra parte, mediante medidas de XPS se ha determinado en muestras de N-TiO₂ que al introducirse el N se forman estructuras TiO_{2-x}N_x (mezcla de nitruros y óxidos de Ti), las cuales presentan una alta estabilidad térmica que permite que la transición a la fase rutilo se vea inhibida. A su vez, el N inhibe el crecimiento de partícula con la temperatura y por tanto teniendo en cuenta que la fase de rutilo se estabiliza conforme se incrementa el tamaño de partícula por la mayor energía superficial, este factor también conseguiría inhibir la transición [135].

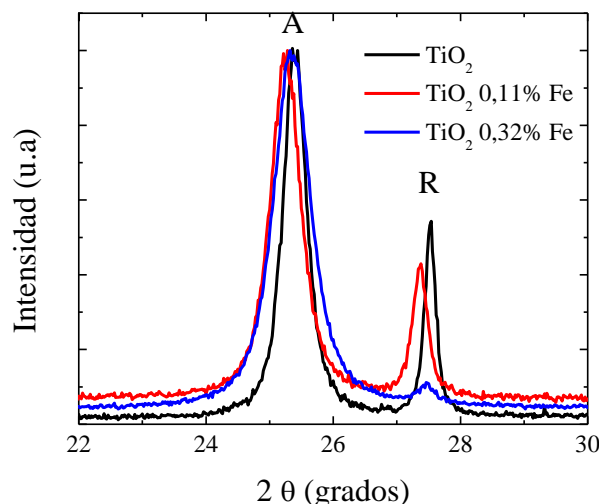


Figura 6.11. Difractogramas de RX comparativos para las muestras de TiO₂, 0.11% Fe-TiO₂ y 0.32 %Fe-TiO₂ calcinadas a 400°C.

Finalmente, en la figura 6.11 se representan los difractogramas de Rayos X para las muestras dopadas con Fe (0.11 % peso de Fe y 0.32 % en peso de Fe) .

De nuevo, al igual que con el dopaje con nitrógeno, se observa una disminución del porcentaje de la fase de rutilo con el incremento de la concentración de Fe. En la bibliografía el efecto del Fe en la temperatura de transición (ATR) es contradictorio pudiendo ejercer tanto un efecto favorable o desfavorable. Se ha encontrado que a bajas concentraciones, los parámetros de red apenas se ven modificados (ver tabla 6.5). Además, la posición intersticial del Fe³⁺ en el TiO₂ da lugar a una deficiencia de oxígeno y por tanto a un retraso en la transición anatasa-rutilo [22,139]. Este resultado se correspondería con el ligero aumento de la temperatura de transición detectado a través del análisis de las curvas DSC.

6.1.4 Microscopía Electrónica

Mediante Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HR-TEM) se obtuvieron las correspondientes imágenes de las diferentes muestras dopadas y sin dopar. A continuación se muestran las fotografías representativas de los sistemas (TiO₂ y N-TiO₂) calcinadas a 300°C durante 1h, junto con el histograma y el análisis obtenido por EDX. No se observan grandes diferencias en el diámetro promedio de partícula entre las diferentes muestras. El valor promedio estimado como muestran los histogramas se encuentran en torno a los 5-6 nm (5 ±1 nm, 6±2 nm, 5±1 nm) para el TiO₂ (*h*:3), TiO₂ (*h*:6) y 0.1 %N-TiO₂ respectivamente,. Por tanto, se podría concluir que los elementos dopantes no introducen grandes diferencias en el tamaño y morfología de las nanopartículas. Estos diámetros coinciden con los estimados a partir de los difractogramas de Rayos X (ver tablas 6.3-6.5).

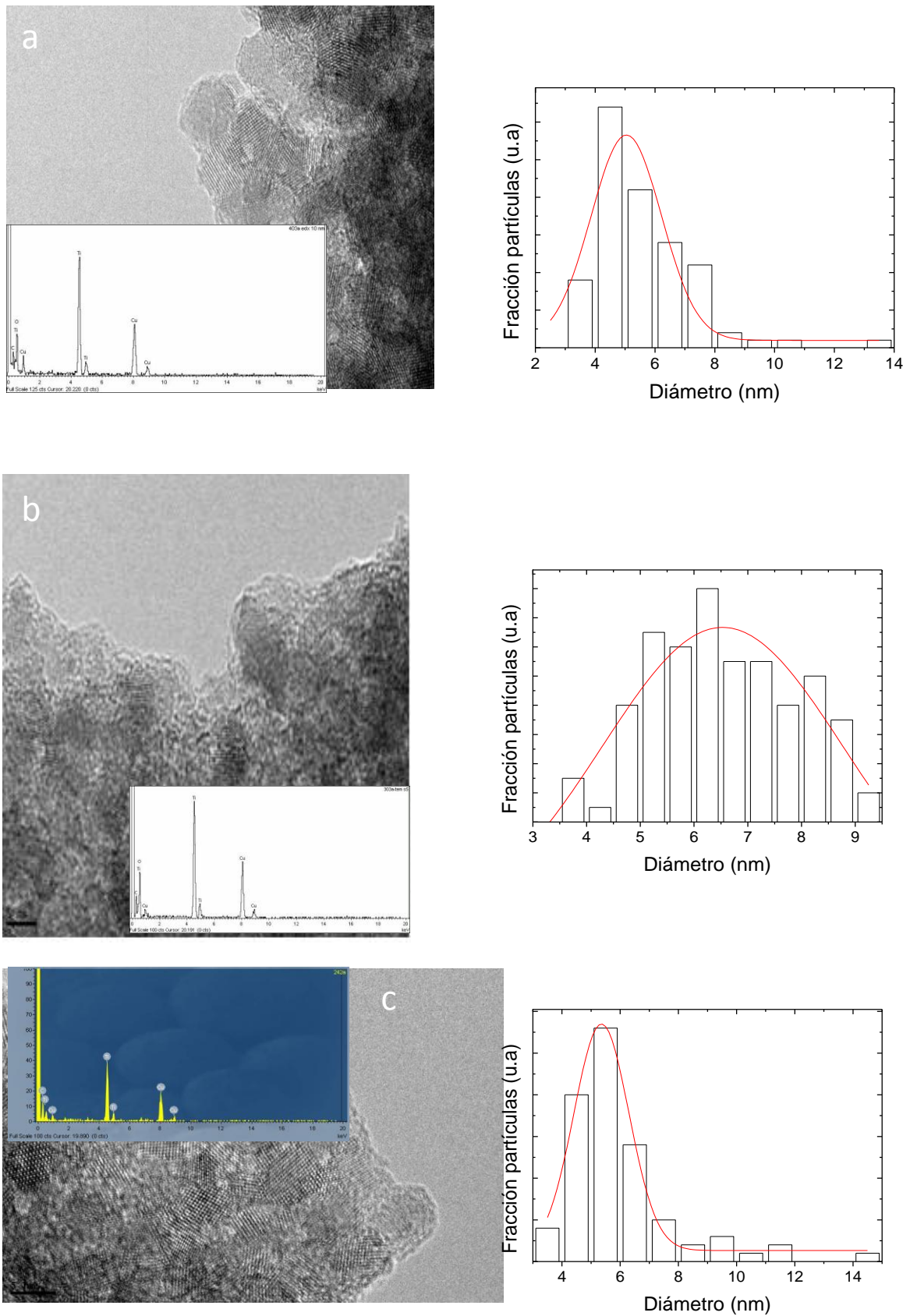


Figura 6.12 .Imágenes de HRTEM e histogramas para las muestras de TiO₂-h:3 (a), TiO₂-h:6 (b) y 0.1% N-TiO₂ (c) calcinadas a 300°C.

En lo referente a la composición química, los únicos elementos que se detectan mediante EDX son el Ti y el O junto con el C y el Cu procedentes de la rejilla empleada.

6.1.5 Espectros de absorción UV-Vis

Como se describe en la introducción, la fase de anatasa solo presenta absorción en la región del UV (*band-gap*: 3.2 eV) a diferencia de la estructura de rutilo que presenta un menor *band-gap* correspondiente a 2.7 eV. Sin embargo, desde el punto de vista práctico la fase rutilo presenta peor actividad fotocatalítica como consecuencia de la mayor tasa de recombinación de pares electrón –hueco [140-141]. Desde el punto de vista práctico interesa por tanto obtener nanopartículas de óxido de titanio con estructura de anatasa y con absorción en el visible para la utilización de radiación solar como radiación iniciadora del proceso de fotocatalisis.

Por este motivo en este trabajo se ha llevado a cabo el dopado de las nanopartículas de TiO₂ independientemente con Fe y con N y se ha realizado un estudio de los espectros de absorción Ultravioleta-Visible (DRS) de las muestras calcinadas a 300°C durante 1h. Asimismo, se ha analizado la evolución del *band-gap* con los diferentes dopantes con respecto a las nanopartículas de TiO₂ sin dopar en el estado inicial calcinado y tras ser sometidas las muestras a tratamientos térmicos en vacío.

6.1.5.1 Estudio del efecto de los dopantes en el espectro de absorción

La figura 6.13-b muestra los espectros de absorción para las nanopartículas de TiO₂ sin dopar y dopadas con Fe o N, tratadas a 300°C durante 1 hora. Estas curvas de absorción se estiman a través de la función de Kubelka Munk a partir de las curvas de reflexión experimentales (R):

$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$. Mientras que las nanopartículas de TiO₂ sin dopar solo absorben por

debajo de los 400 nm, la introducción de los dopantes (Fe,N) da lugar a valores no nulos de la absorbancia por encima de esta longitud de onda. La muestra que presenta un mayor incremento en la absorción es aquella con mayor contenido en N (0.7 % peso N). Conforme se va incrementando el contenido en Fe y N se espera la aparición de nuevos niveles energéticos en la zona prohibida del *band-gap* del óxido de titanio y por tanto una disminución en la energía del *band-gap* efectivo. Estos niveles energéticos son resultado del solapamiento de los

niveles electrónicos del N o Fe con los niveles del óxido de titanio, o de la introducción de niveles atómicos de dichos elementos dopantes (ver introducción).

Las variaciones introducidas en la absorción de las muestras con el dopaje pueden detectarse directamente a través del color que éstas presentan (ver imagen 6.13-a). La muestra sin dopar presenta un color blanco característico del óxido de titanio, pasando a mostrar un color rojizo y amarillento para las muestras dopadas con Fe y N respectivamente.

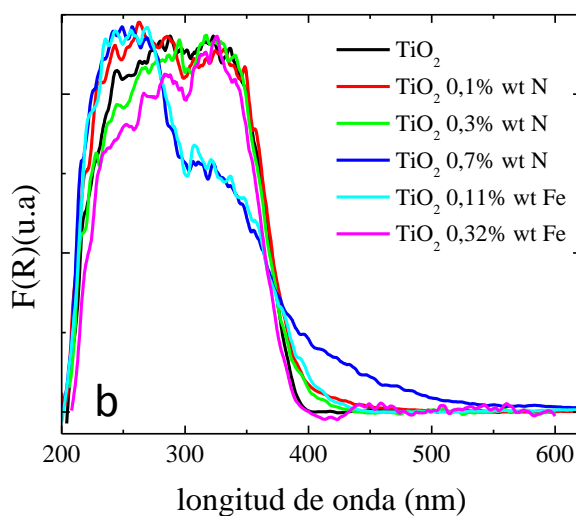
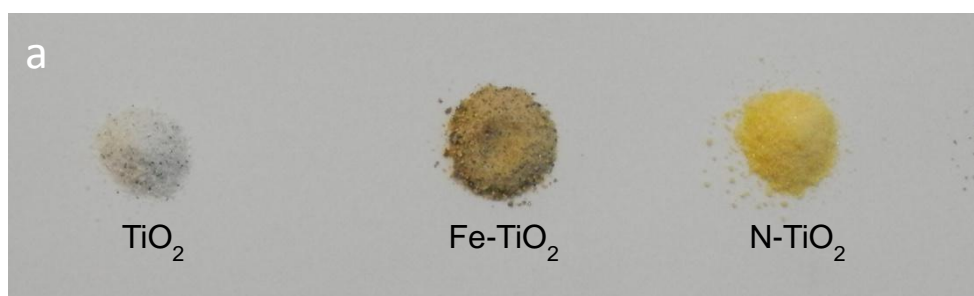


Figura 6.13 Fotografías correspondientes a las muestras en polvo obtenidas de las muestras de TiO₂ 0.32%Fe-TiO₂ y 0.7%N-TiO₂ calcinadas a 300°C junto con la representación de las curvas de Absorción en el UV-Vis (DRS) (b).

Una vez normalizado el espectro de absorción de acuerdo con la ecuación de Kubelka- Munk, se procedió con la representación de la ecuación conocida como gráfica de Tauc para el cálculo del *band-gap* [98]:

$$(F(R) * hv)^\alpha \propto hv \quad (6.1)$$

donde α se corresponde con $\frac{1}{2}$ o 2 dependiendo de si se considera un semiconductor indirecto o directo. En el presente caso se ha considerado $\alpha=1/2$ [98,142] para la estimación del valor del *band-gap* indirecto. Mediante la representación de dicha función frente a la energía del fotón ($h\nu$), se obtienen curvas como la presentada en la figura 6.14. El corte de la zona lineal con el eje de abscisas se corresponde con el valor del *band-gap* del semiconductor. Los valores obtenidos se resumen en la tabla 6.6.

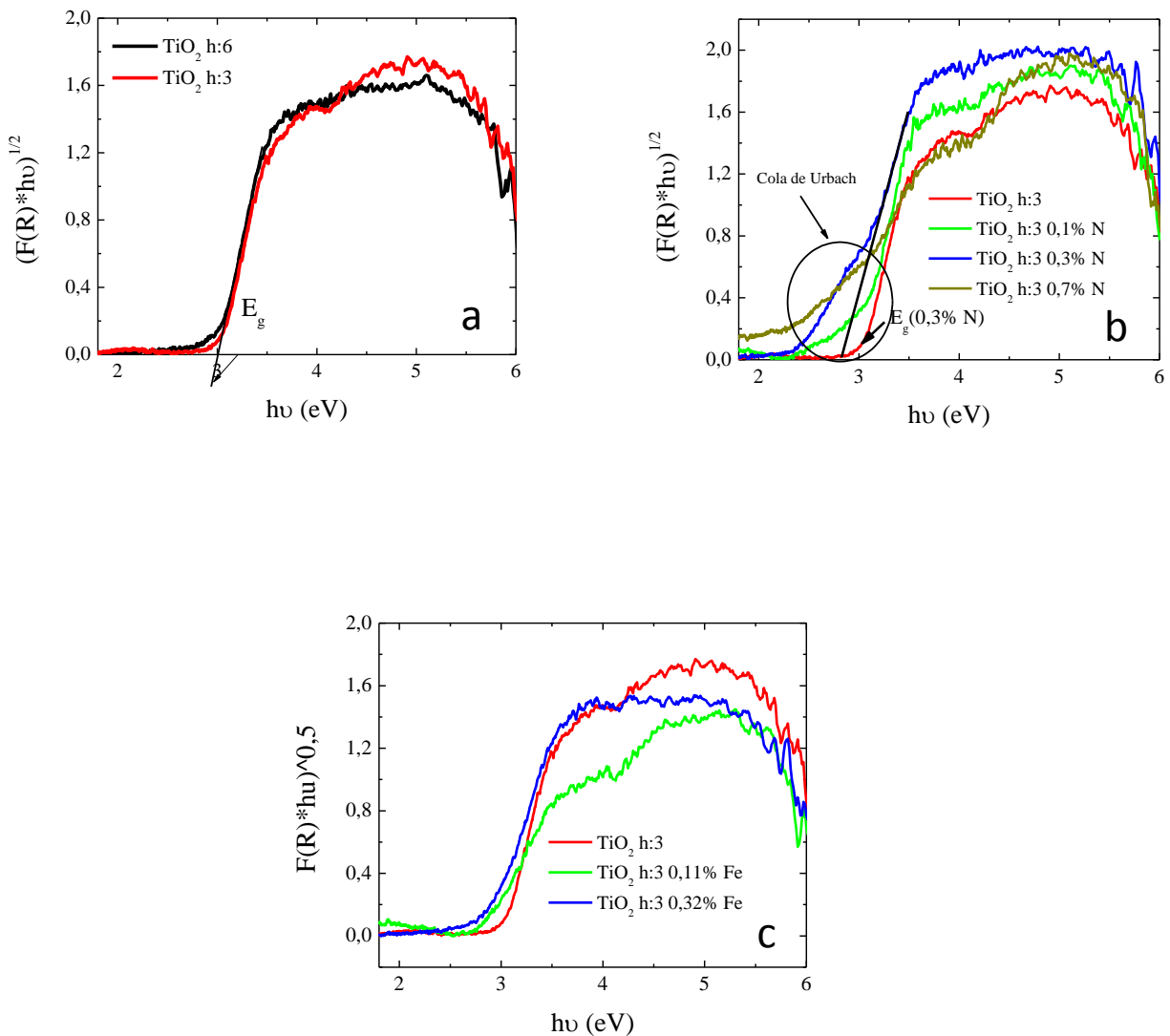


Figura 6.14 Representación de $(F(R) * hv)^{0.5}$ frente a $h\nu$ para las diferentes muestras dopadas de TiO₂.

A través de los resultados de la tabla 6.6 se puede resaltar que el valor de *band-gap* obtenido en las muestras sin dopar disminuye ligeramente por debajo del valor de 3.2 eV para la fase anatasa [19]. Esta disminución podría estar asociada a la existencia de vacantes, las cuales generan niveles energéticos en la zona prohibida produciendo una disminución de *band-gap* [42]. Posteriormente funcionarán como trampa para electrones para mejorar la actividad fotocatalítica como se estudiará en el siguiente apartado del análisis comparativo de la actividad fotocatalítica de los diferentes sistemas sintetizados. En relación a las muestras dopadas con Fe y N, como era de prever de acuerdo con la literatura, la que presenta un menor *band gap* es la que posee una mayor concentración de N (0.7 % N)(ver figura 6.15-a). Valores similares del *band-gap* se han encontrado tras el dopaje con N o Fe y su inclusión en la estructura de anatasa [143-144].

Muestra	% peso C	% peso N	Band-gap (eV)
TiO ₂ h:6 300C-1h	0.16±0.01	0.01-0.03	2.99 eV
TiO ₂ h:3 300C-1h	0.21±0.01	0.01-0.03	2.97 eV
TiO ₂ -0.11 % Fe	0.16±0.02	0.01-0.04	2.76 eV
TiO ₂ -0.35% Fe	0.18±0.02	0.01-0.04	2.76 eV
TiO ₂ – 0.1 %N	0.60±0.01	0.10±0.01	2.94 eV
TiO ₂ -0.3 %N	0.21±0.01	0.29±0.02	2.73 eV
TiO ₂ – 0.7%N	0.24±0.01	0.70±0.08	2.56 eV

Tabla 6.6 Valores del *band-gap* estimados para cada una de las muestras a partir de las curvas de absorción UV-Vis.

Con el fin de analizar la influencia del C en la reducción del *band-gap* la figura 6.15 muestra su evolución con el porcentaje estimado después del proceso de calcinación. A diferencia del

efecto del nitrógeno, no se observa ninguna correlación con el porcentaje de C remanente, descartándose su influencia en las variaciones del *band-gap*.

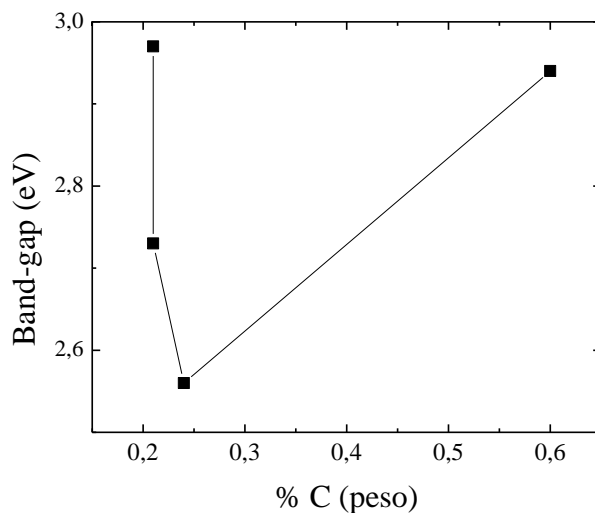


Figura 6.15 Representación de la evolución del *band-gap* con el contenido en C de las muestras.

Por otra parte, tanto en las gráficas de absorbancia ($F(R)$) (figura 6.13) como en las gráficas de $Tauc$ (figura 6.14), se observa una cola a valores de energía inferiores al correspondiente *band-gap* denominada cola de Urbach (*Urbach Tail*). La absorción en este rango de energías se debe a las transiciones energéticas producidas entre la banda de valencia o banda de conducción y los niveles energéticos en la zona prohibida correspondientes a defectos presentes en las muestras (Ti^{3+} , vacantes de oxígeno) [53,145]. Estas transiciones vienen descritas por el siguiente término exponencial:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{E}{E_u}\right) \quad (6.2)$$

donde α en este caso representa el coeficiente de absorción proporcional a la absorción ($F(R)$), $E=h\nu$ y E_u representa la energía de *Urbach* característica. De este modo, la energía de *Urbach* se puede estimar a través de la representación de $\ln(F(R))$ frente a la energía de la radiación incidente ($h\nu$) considerando el inverso de la pendiente de la recta en el intervalo de energía correspondiente a la cola detectada ($h\nu > E_g$).

La figura 6.16 resume la evolución del *band-gap* y de la Energía de *Urbach* con el contenido en % en peso de nitrógeno de las muestras. La disminución del *band-gap* con el % N lleva asociada un claro aumento de la energía de *Urbach*. Este comportamiento ya ha sido encontrado en otros sistemas similares de TiO₂ dopados con diferentes elementos [53] y pone de manifiesto la importancia de los defectos estructurales en la absorción de estas nanoestructuras.

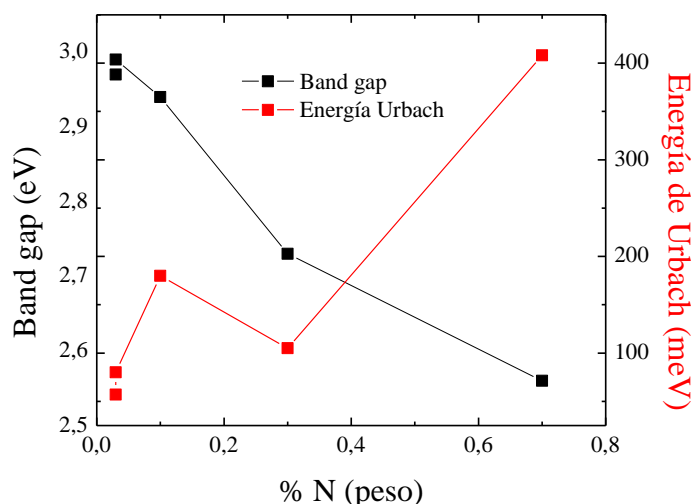


Figura 6.16 Representación de la evolución del *band-gap* y de la energía de *Urbach* con el contenido en N de las muestras.

Como se ha descrito anteriormente en la introducción, la aparición de centros de color asociados a los defectos estructurales (vacantes) determina la absorción del TiO₂ en el rango del visible. Con el objeto de analizar las variaciones en el *band-gap* con los defectos estructurales, en concreto con las vacantes de oxígeno, se procedió a analizar las muestras dopadas con N y sometidas a un tratamiento térmico posterior en vacío a 300°C durante 2 horas. Así en las gráficas 6.17-a y 6.17-b se representan las curvas de absorción para las muestras de 0.1% N- TiO₂ y 0.7% N-TiO₂ tratadas en vacío, incluyendo de manera comparativa la respuesta de las muestras inicialmente calcinadas en aire. En ambos casos se observa que tras el tratamiento térmico posterior en vacío se produce un ligero incremento de la absorbancia (cola de *Urbach*) en el rango visible.

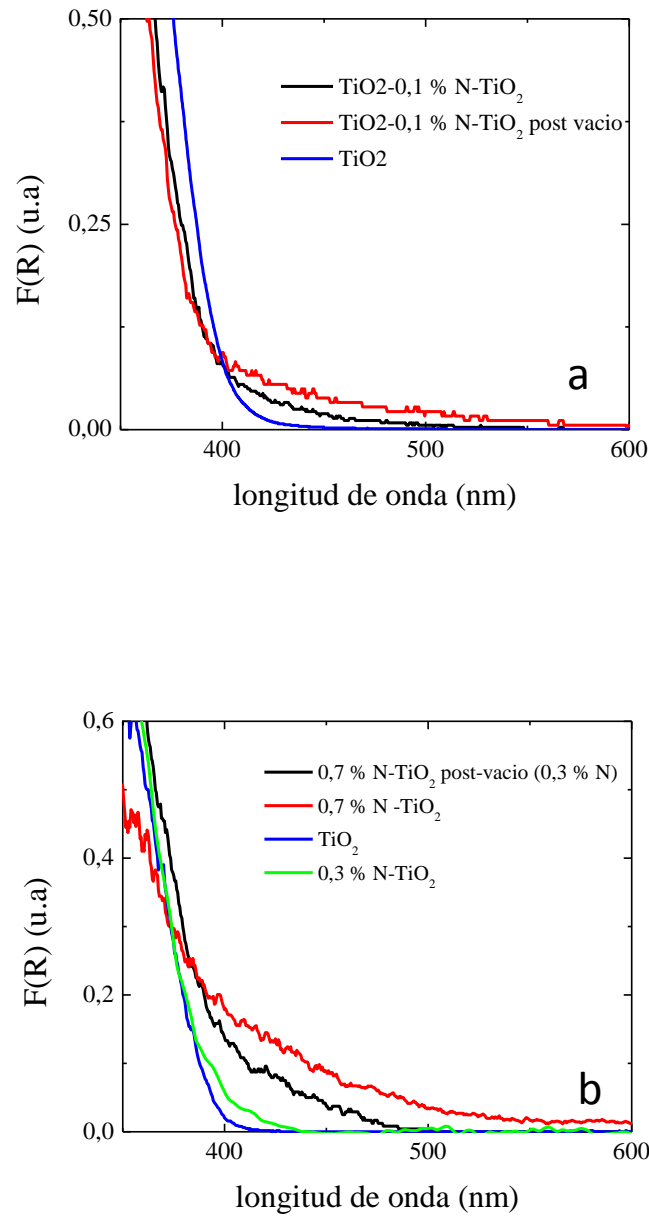


Figura 6.17. Curvas de absorción para las muestras dopadas con N y tratadas posteriormente en vacío. Comparativamente se incluyen las curvas de las muestras tratadas inicialmente en aire.

Muestras	% peso C	% peso N	Band -gap (eV)
TiO ₂ 0.1 %N	0.60±0.01	0.10±0.01	2.94 eV
TiO ₂ -0.3% N	0.21±0.01	0.29±0.02	2.73 eV
TiO ₂ - 0.7%N	0.24±0.02	0.70±0.08	2.56 eV
TiO ₂ -0.1 %N post vacío	0.11±0.02	0.03±0.01	2.91 eV
TiO ₂ -0.7 %N post vacío	0.16±0.01	0.33±0.01	2.75 eV

Tabla 6.7. Relación de valores de *band-gap* estimados a partir de los espectros de absorción junto con el análisis químico (C,N).

La tabla 6.7 resume la composición actual de las muestras en términos de la concentración de C y N en el estado inicialmente calcinado y tras ser sometidas al tratamiento posterior en vacío, junto con los valores del *band-gap* calculados a través de las curvas de absorción. En primer lugar, cabe señalar que el tratamiento térmico posterior en vacío da lugar a una notable reducción en el porcentaje de N de las muestras. Esta reducción en el contenido de nitrógeno lleva asociado una clara reducción de los valores del *band-gap* estimados, aproximándose a los valores esperados de acuerdo con la evolución del *band-gap* con el contenido en nitrógeno de las muestras (ver figura 6.16).

La figura 6.18 muestra la evolución del *band-gap* y la energía de *Urbach* con el % N tras haber sometido a las muestras al tratamiento en vacío. Por comparación, se han incluido también los resultados obtenidos en las muestras inicialmente calcinadas en aire. Los resultados claramente indican que si bien los valores del *band-gap* se encuentran principalmente determinados por el contenido de nitrógeno en las muestras, la energía de *Urbach* presenta un claro aumento en las muestras tratadas posteriormente en vacío. Este resultado confirmaría la relación existente entre el incremento de la absorción en el visible y la existencia de defectos estructurales, fundamentalmente vacantes de oxígeno, dando lugar a la formación de centros de color F [53,1138,145].

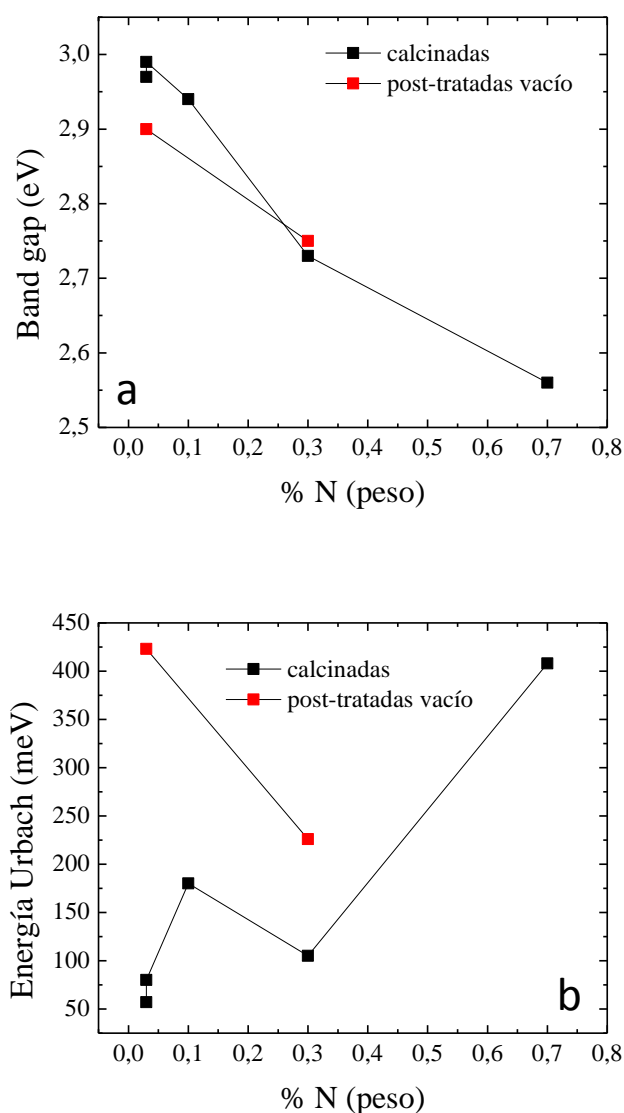


Figura 6.18. Evolución de los valores del band-gap (a) y Energía de Urbach (b) con el contenido en N y el tratamiento térmico.

Con el fin de analizar los posibles cambios estructurales asociados a los tratamientos en vacío, se caracterizaron los difractogramas de Rayos X de las muestras tras el tratamiento. Además de una pequeña fracción de brookita, se detectó una ligera evolución de los parámetros de red de la fase anatasa mayoritaria respecto a los valores estimados en las muestras calcinadas inicialmente en aire. Para la muestra de mayor contenido en N (0.7%N), se obtiene una reducción del parámetro de red c desde 9.493\AA hasta 9.469\AA . En la muestra que inicialmente posee un 0.3%N se reduce desde c : 9.491\AA hasta c : 9.479\AA . Por último en la muestra con un contenido en 0.1 % N se obtiene un parámetro c de 9.489\AA en comparación al obtenido

inicialmente en el tratamiento con aire de c : 9.501 Å. En la figura 6.19 se representa la evolución de ambos parámetros de red con el contenido en nitrógeno estimado en las muestras en función del tratamiento térmico. Mientras que c disminuye con el porcentaje de nitrógeno, el parámetro a presenta una tendencia opuesta. Estos resultados confirman la modificación de la estructura cristalina tras los tratamientos posiblemente asociados al incremento de las vacantes de oxígeno [146].

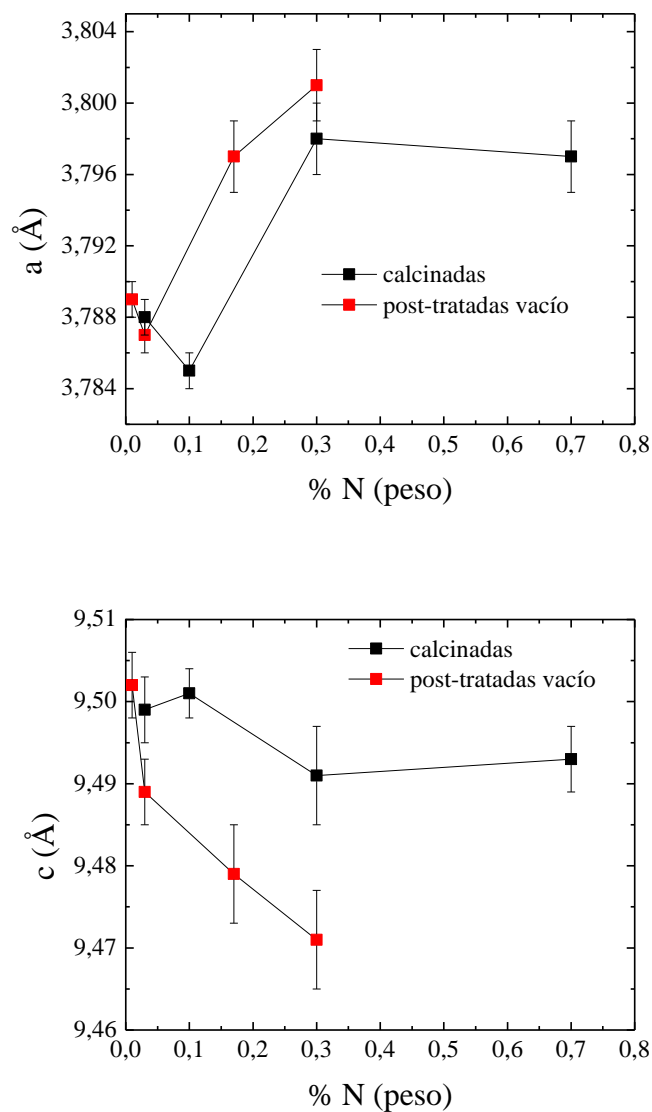


Figura 6.19 Representación de la evolución de los parámetros de red a y c con el contenido en N y el tratamiento en vacío.

6.3 Propiedades magnéticas

El siguiente paso en la caracterización de las muestras de TiO₂ ha sido la caracterización magnética de las nanopartículas sintetizadas. Así, se ha procedido con la medida de los ciclos de histéresis a 300K junto con las curvas de imanación frente a la temperatura (ZFC/FC) para determinar su posible comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente. Los análisis se han centrado en las muestras de TiO₂ calcinadas a 300°C durante 1h sin dopar y dopadas con Fe o N. Asimismo se ha analizado el efecto de los tratamientos posteriores en vacío en el comportamiento magnético de las muestras dopadas con nitrógeno.

En primer lugar, en la figura 6.20 se representan los ciclos de histéresis a 300K para las diferentes muestras de TiO₂ con *h*:3 sin dopar y con diferentes concentraciones de N (*h*:3). Se detectan ciertas características de comportamiento ferromagnético débil a temperatura ambiente en todas las muestras incluso en la muestra que no contiene N a priori. Sin embargo, como se concluye del análisis elemental (ver tabla 6.1) en esta muestra inicialmente sin dopar (*h*:3) se encuentra un contenido de nitrógeno en torno al 0.03 %, probablemente asociado con la incorporación del ácido nítrico durante la etapa de formación del *gel*.

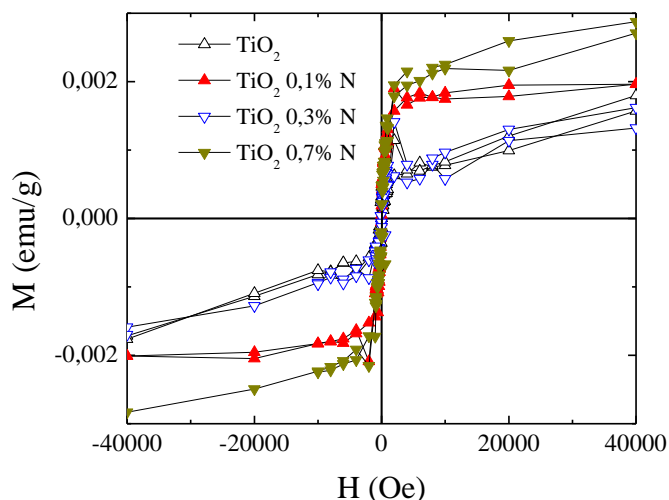


Figura 6.20. Ciclos de histéresis a 300 K de las muestras de TiO₂ sin dopar y dopadas con N.

Por otra parte, si se analiza comparativamente el comportamiento de las muestras sin dopar *h*:3 y *h*:6 (ver figura 6.21), se encuentran valores inferiores de la imanación en la muestra obtenida con una mayor relación de hidrólisis (*h*:6). La diferencia entre ambas muestras podría radicar principalmente en la posible diferente fracción de vacantes de oxígeno como se deducía del análisis de la temperatura de transición anatasa-rutilo.

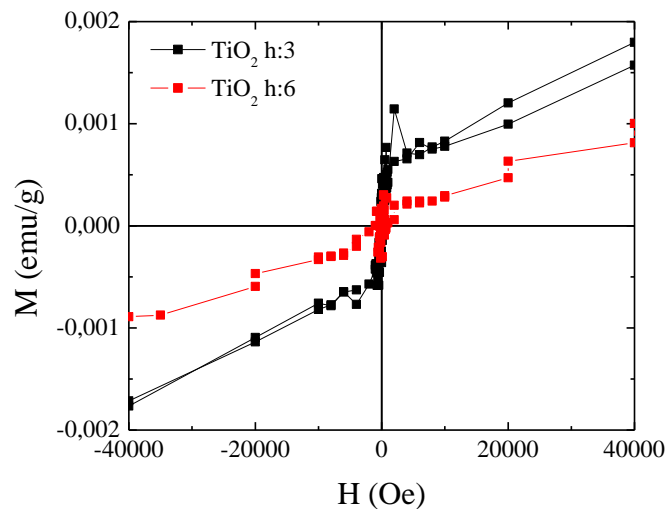


Figura 6.21 Comparativa de los ciclos de histéresis a 300K para las muestras de TiO₂ con h: 3 y 6.

Como se analiza en la Introducción, el ferromagnetismo a temperatura ambiente en estos óxidos metálicos se encuentra asociado a la existencia de defectos estructurales, básicamente vacantes de oxígeno. Estos defectos pueden ser resultado del proceso de fabricación, de tratamientos térmicos de las muestras o de la introducción de dopantes. La figura 6.22-a muestra los ciclos de histéresis a 300K en las muestras dopadas con N posteriormente tratadas en vacío (300°C, 2h) y en las que se ha analizado previamente su espectro de absorción (0.1% N y 0.7% N). Como puede observarse existe un claro reforzamiento del comportamiento ferromagnético caracterizado por un incremento considerable de la imanación y la saturación magnética bajo el campo magnético aplicado ($\mu_0 H=4T$). Este comportamiento debe principalmente asociarse con los cambios estructurales tras el tratamiento en vacío, fundamentalmente el incremento de la concentración de vacantes de oxígeno. De hecho, tratamientos posteriores equivalentes en aire (300°C, 2h) no producen incrementos similares en la imanación de saturación. A modo de ejemplo, la figura 6.22-b muestra los ciclos de histéresis para la muestra obtenida con h:3 y sometida a tratamientos térmicos en diferentes atmósfera (aire y vacío).

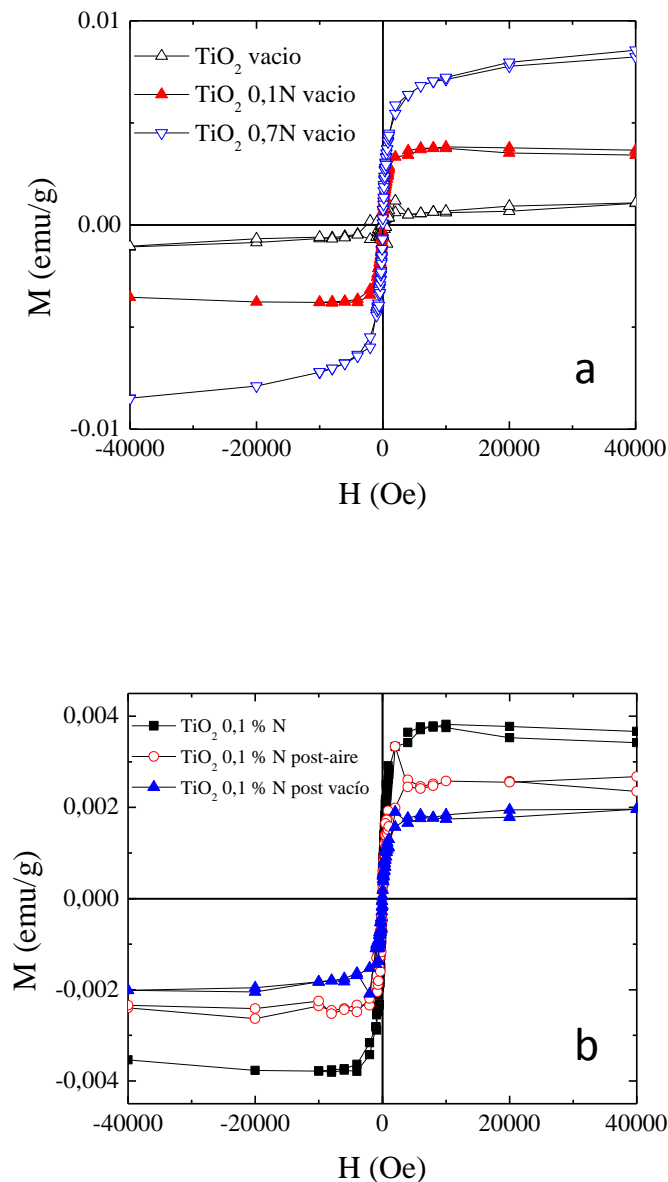


Figura 6.22. Ciclos de histéresis a 300K de las muestras tratadas en vacío tras la calcinación en aire.

No obstante, hay que recordar que el contenido de nitrógeno de las muestras se reduce tras el tratamiento térmico posterior (ver tabla 6.7). Con el fin de analizar su influencia en el comportamiento magnético observado, se caracterizó la evolución de la imanación a campo máximo ($\mu_0 H = 4T$) en función del contenido de nitrógeno de las muestras. Como refleja la figura 6.23 la imanación a alto campo aumenta con el contenido de nitrógeno en ambos estados. Sin embargo, es importante destacar cómo dicha evolución depende del tratamiento empleado, encontrándose una variación más abrupta en el caso de las muestras tratadas en

vacío. Estos resultados confirman el papel relevante que juegan las vacantes de oxígeno en el comportamiento ferromagnético observado. Estas vacantes de oxígeno pueden introducirse mediante el dopaje con diferentes elementos, en este caso con nitrógeno [56], así como a través de tratamientos térmicos en vacío [72-73].

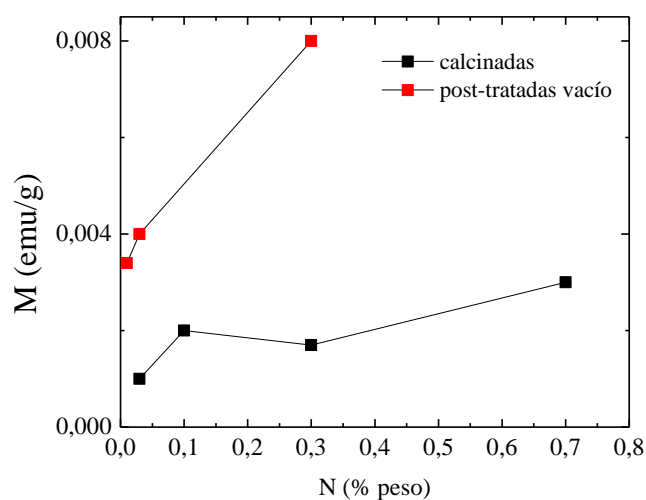


Figura 6.23. Imanación, M , a 300K y 4 T en función del porcentaje de N

Por otra parte, como se ha analizado en el apartado anterior, existe una clara correlación entre las vacantes de oxígeno y las propiedades de absorción óptica del material. La existencia de vacantes (centros de color) da lugar al reforzamiento de la absorción en el visible como resultado de la introducción de niveles energéticos en el *band-gap* del semiconductor. En las muestras analizadas, los tratamientos en vacío producen una disminución del *band-gap* y un aumento en la energía de *Urbach* (ver figura 6.18). En concreto, el principal efecto de estos tratamientos en vacío es un incremento de la energía de *Urbach* efectiva, teniendo en cuenta los valores para muestras calcinadas con % N equivalente. Este resultado indica, como en el caso de la imanación de las muestras (ver figura 6.23-a), que el tratamiento térmico en vacío lleva asociado una diferente distribución de defectos respecto al de la muestras inicialmente calcinadas con equivalente porcentaje de nitrógeno.

Por otra parte, el comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente en óxidos metálicos sin dopar o dopados con elementos no metálicos ha sido ampliamente analizada en la literatura. Existen diferentes trabajos tanto experimentales como teóricos que indican la existencia de comportamiento ferromagnético en nanoestructuras de TiO₂ (películas, nanopartículas) tanto no dopadas como dopadas con aniones no metálicos (N,C,S) [55]. Sin embargo, la presencia de impurezas de metales de transición debe ser analizada con precisión suficiente como para poder descartar su contribución en el comportamiento ferromagnético de este tipo de óxidos. Es importante resaltar que en la práctica totalidad de los trabajos previos publicados, no existe un análisis cuantitativo preciso de dichas concentraciones empleándose técnicas con un reducido límite de cuantificación (Difracción de Rayos X, XPS, TEM).

Con este objetivo, se procedió a analizar el porcentaje en Fe, Co y Ni en las muestras dopadas con N mediante análisis químico por ICP-AES. Como refleja la tabla 6.8, prácticamente todas las muestras presentan concentraciones de Fe y Co por encima del límite de resolución experimental pudiéndose despreciar el contenido en Ni. Además, prácticamente en todas las muestras se detecta Co como impureza magnética mayoritaria.

Muestra	% Fe (P/P)	% Fe (at)	% Co (P/P)	% Co (at)	% Ni (P/P)	% Ni (at)
TiO ₂ 0.1%N	0.036	0.023	0.039	0.018	0.003	0.003
TiO ₂ 0.1%N vac	0.003	0.002	0.060	0.027	<LQ	<LQ
TiO ₂ 0.7N	<LQ	< LQ	0.048	0.022	<LQ	< LQ
TiO ₂ 0.7N vac	<LQ	< LQ	0.049	0.022	<LQ	< LQ

Tabla 6.8. Análisis elemental (Fe, Co, Ni) mediante ICP de las diferentes muestras. Límite de cuantificación (LQ): 0.0006 % peso.

Dada la existencia de impurezas magnéticas, a continuación se procedió a caracterizar las curvas de imanación ZFC/FC con el objeto de excluir la contribución de fases ferromagnéticas

secundarias y/o clusters superparamagnéticos. Como se deduce de la figura 6.24-a en el estado inicial calcinado no se observa ningún máximo en la susceptibilidad presentando una cierta irreversibilidad entre ambas curvas. El tratamiento térmico posterior en vacío da lugar a un claro aumento en los valores de la susceptibilidad (imanación a bajo campo), ver figura 6.24-b. De manera más concreta, la muestra 0.7%-TiO₂ post-tratada presenta una clara irreversibilidad entre las curvas ZFC/FC para $T < 250$ K y un máximo en la imanación ZFC a $T \approx 150$ K. Este comportamiento podría encontrarse asociado a la existencia de clusters superparamagnéticos con temperatura de bloqueo en torno a 150 K.

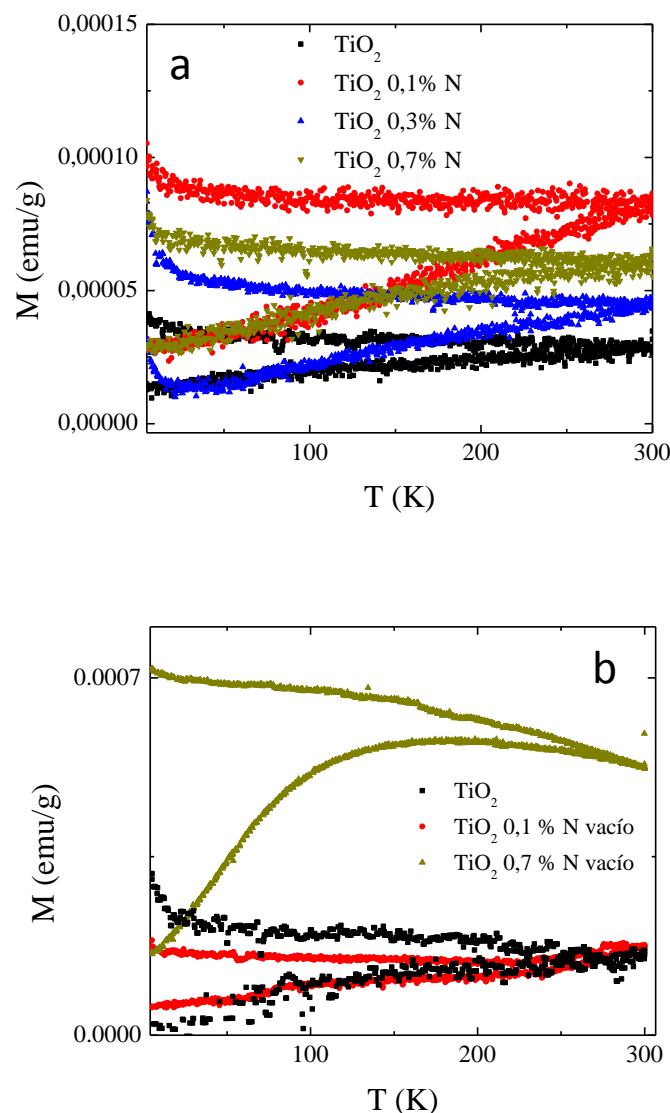


Figura 6.24. Curvas ZFC/FC a 50 Oe para las muestras de TiO₂ (h:3) y TiO₂ con diferente contenido en N en el estado inicial calcinado (a) y tras ser sometidas al tratamiento en vacío (b).

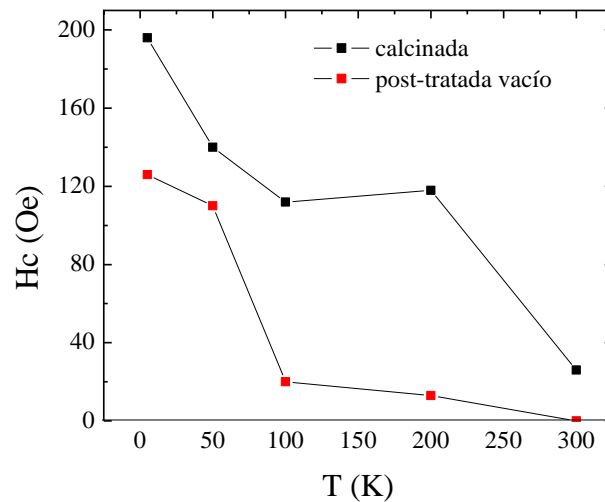


Figura 6.25. Dependencia térmica del campo coercitivo, H_C , para la muestra 0,7 N-TiO₂

Como se ha analizado en el capítulo V dedicado al comportamiento del núcleo ferromagnético, la dependencia térmica de la coercitividad, H_C , permite caracterizar el comportamiento superparamagnético de los sistemas nanométricos. La figura 6.25 resume la evolución de H_C con la temperatura para la muestra 0.7% en los dos estados analizados. En ambos casos la coercitividad presenta una brusca disminución con la temperatura para $T < 100$ K. Este comportamiento podría asociarse a la presencia de fases secundarias con temperaturas críticas por debajo de 100 K (ej. CoTiO₃, temperatura de Néel 38 K [147]).

La presencia de fases secundarias puede también detectarse en la dependencia térmica de la imanación a alto campo. La figura 6.26 muestra la evolución de la imanación a 6T en función de la temperatura para las nanopartículas inicialmente calcinadas en aire y post-tratadas en vacío (figuras 6.25-a y b, respectivamente). Todas las muestras presentan una rápida caída de la imanación a baja temperatura ($T < 50$ K) que podría nuevamente asociarse con la presencia de fases secundarias. Sin embargo, es importante destacar cómo a partir de esta temperatura, la imanación presenta una débil dependencia térmica, permaneciendo prácticamente constante en el intervalo de temperaturas analizado. Esta característica representa una de las propiedades básicas del ferromagnetismo de este tipo de semiconductores magnéticos diluidos [66,148-150] y confirma la validez del modelo Bound Magnetic Polaron (BMP) para explicar su origen [66]. De hecho la estimación del momento magnético por átomo de Co a partir de los valores de imanación de saturación en las muestras post-tratadas en vacío (ver

figura 6.22-a), da valores de 0.2 μ_B y 0.5 μ_B para las muestras 0.1 %N y 0.7 %N respectivamente. Estos valores concuerdan con los resultados publicados en nanoestructuras de TiO₂ dopadas con Co, donde la inclusión de Co²⁺ en la fase anatasa da lugar a momento magnético en el intervalo de 0.2-2 μ_B por átomo de Co [151].

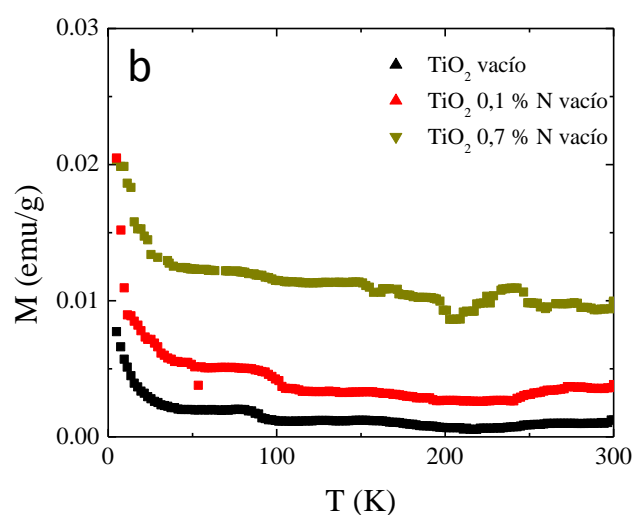
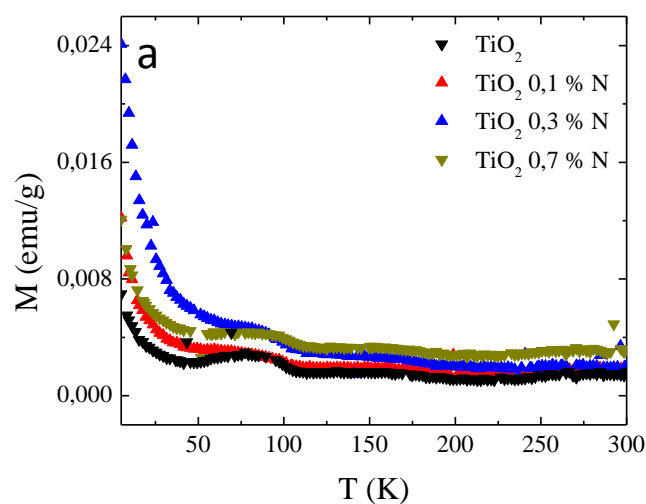


Figura 6.26. Comparativa de las curvas ZFC/FC de las muestras dopadas con N y calcinadas en aire (a) y post-tratadas en vacío (b).

Por tanto, a pesar de la complejidad de las muestras se puede concluir que la observación de ferromagnetismo a temperatura ambiente debe atribuirse de acuerdo al modelo BMP al canje indirecto entre los polarones magnéticos asociados a las vacantes de oxígeno mediado a través de las impurezas metálicas (Co²⁺) presentes en el material [152]. De este modo, manteniendo la concentración de Co²⁺ aproximadamente constante (0.02-0.03 % at – ver tabla 6.8) el aumento de la imanación debe interpretarse como resultado del incremento de la concentración de defectos, bien a través del aumento en la concentración de nitrógeno o mediante tratamientos térmicos posteriores en vacío.

En cuanto a las muestras dopadas con Fe, no se observa características de ferromagnetismo a temperatura ambiente. Como reflejan los ciclos de histéresis a 300K (ver figura 6.27) las muestras calcinadas de 0.11 % Fe y 0.32 % Fe – TiO₂ presentan un comportamiento paramagnético.

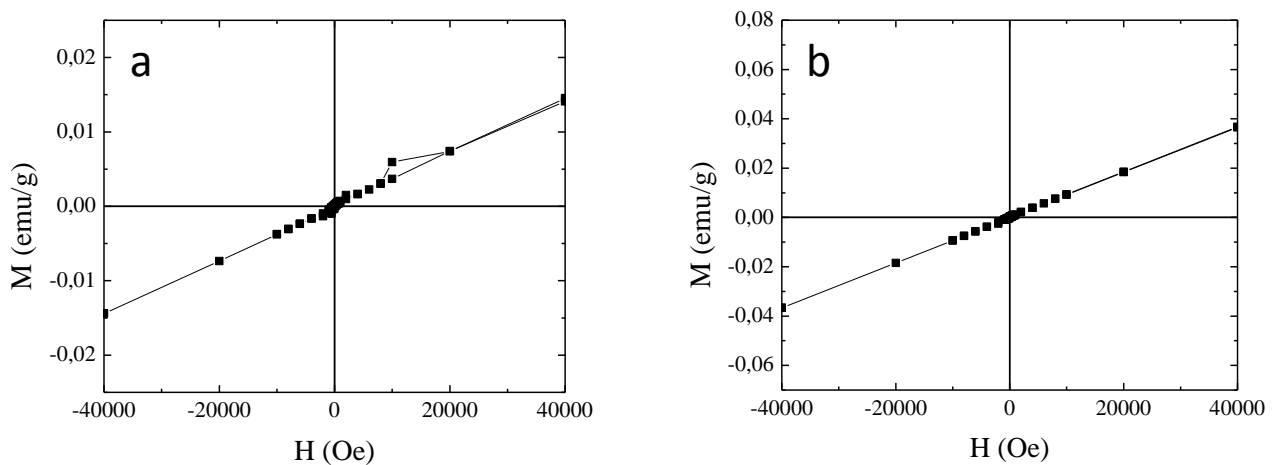


Figura 6.27. Comparativa de los ciclos de histéresis a 300K para la muestra de TiO₂ 0.11%Fe y TiO₂ – 0.32 %Fe.

De hecho las curvas ZFC/FC (ver figura 6.28-a) determinadas en las mismas condiciones anteriores (campo aplicado 50 Oe) no presentan irreversibilidad en el intervalo de temperaturas de medida, presentando el inverso de la susceptibilidad, χ^{-1} un comportamiento prácticamente lineal en función de la temperatura (ver figura 6.27-b). El ajuste de la ley de Curie-Weiss ($\chi^{-1} = \frac{T - \theta}{C}$; C: constante de Curie y θ : temperatura de Néel) da lugar a valores de θ de -37K y -14 K para las muestras de 0.11% Fe-TiO₂ y 0.32% Fe-TiO₂ respectivamente. Este resultado indica el comportamiento antiferromagnético de las muestras a baja temperatura tal como está recogido en la bibliografía [60,153-154].

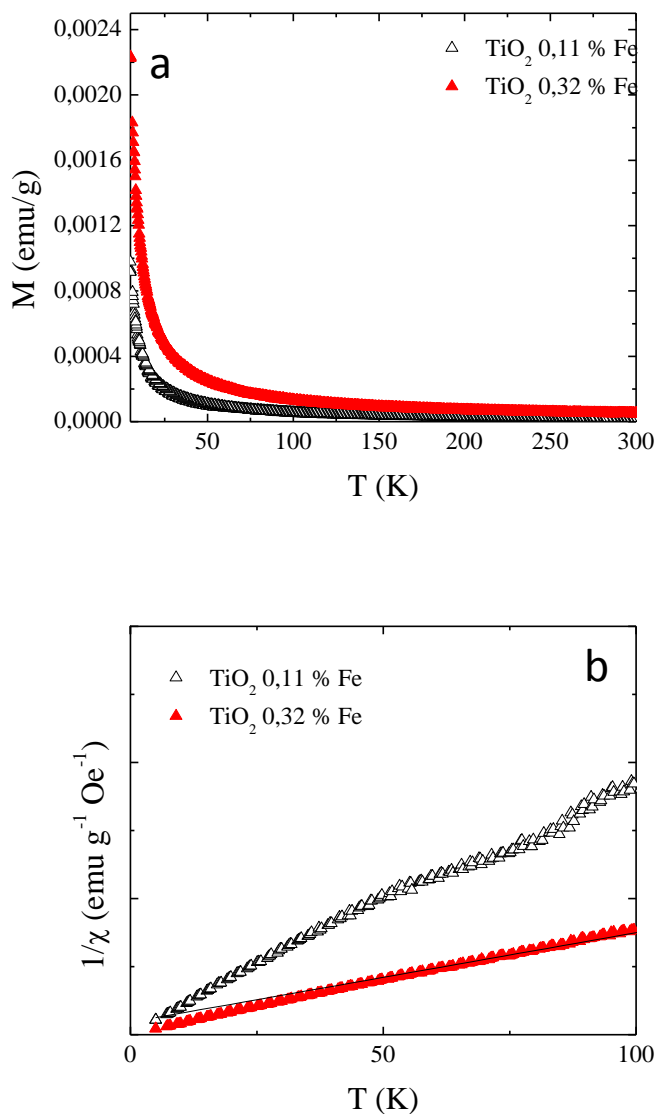


Figura 6.28. Curvas ZFC/FC (a) para las muestras de Fe-TiO₂ y representación del $1/\chi$ frente a la temperatura (b).

Por último se analizaron las curvas de imanación a alto campo en función de la temperatura (ver figura 6.29). Como era de esperar, el aumento del porcentaje de Fe da lugar a un aumento en el momento magnético.

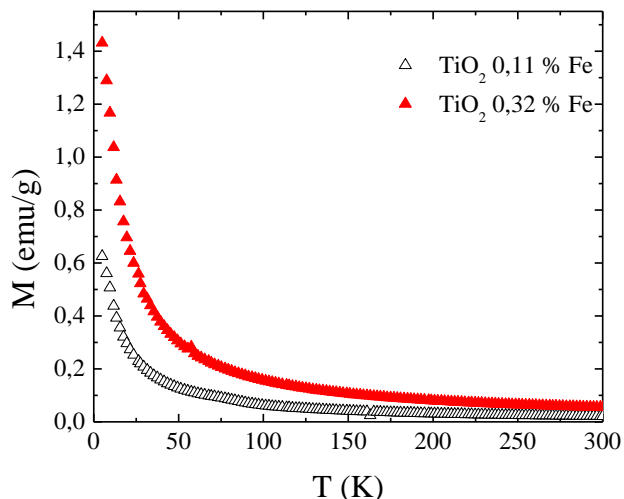


Figura 6.29 Curvas de imanación de saturación a 6 T.

El comportamiento magnético en las nanopartículas de TiO₂ dopadas con Fe varía mucho en los trabajos publicados observándose desde comportamiento paramagnético a ferromagnético a 300K. Así, en nanopartículas de TiO₂ dopadas con concentraciones del orden de 0.3-1 % at se observan dos componentes en las medidas magnéticas. Una componente ferromagnética y otra paramagnética [62]. En cambio, para muestras con concentraciones de 3-5 % at se observan también dos comportamientos diferentes debido a la contribución de los iones de Fe aislados (paramagnético) y a las interacciones entre los iones de Fe (antiferromagnético) [60]. También se ha observado que el comportamiento ferromagnético se ve reforzado con la introducción de vacantes de oxígeno a través de las cuales se produce la interacción de canje entre los iones de Fe [58]. Por tanto, existe una gran diversidad de resultados en los trabajos publicados en referencia a las muestras de TiO₂ dopadas con Fe. Sin embargo, se encuentra con carácter general que el acoplamiento de los iones Fe³⁺ a través de las vacantes de oxígeno (supercanje) da lugar a un acoplamiento antiferromagnético entre los iones magnéticos [155]. En este caso la presencia de las vacantes de oxígeno no es capaz de inducir comportamiento ferromagnético de manera equivalente al efecto del dopaje con Co en el TiO₂.

6.4 Evaluación de la actividad fotocatalítica

El último paso en la caracterización de las nanopartículas de óxido de titanio consistió en la evaluación de su actividad fotocatalítica. Se analizó tanto la actividad bajo luz ultravioleta (UV) como bajo luz visible (Vis). El método de análisis ya se describió en las técnicas de caracterización en el capítulo III. Se preparó una disolución de naranja de metilo utilizado como sustrato de concentración inicial conocida y se dispersaron las diferentes nanopartículas de óxido de titanio en la disolución sometiendo la disolución posteriormente a la luz UV o Vis. Se determinó en función del tiempo la concentración del sustrato mediante espectrometría UV-Vis cuantificando de esta manera la eficacia de los diferentes fotocatalizadores.

6.4.1 Análisis del efecto de los dopantes en la actividad fotocatalítica bajo luz UV

La caracterización de la actividad fotocatalítica se realizó a través del análisis de la evolución temporal de la concentración del sustrato (C) a partir de la concentración inicial, $C_0 = 5 \times 10^{-5}$ mol/l, al someter a las disoluciones a la acción de luz UV monocromática de 365 nm, empleando como concentración del fotocatalizador 0.5 mg/L. En la figura 6.30 se representan las curvas de descomposición del naranja de metilo (C/C_0 frente al tiempo, t) empleando nanopartículas de TiO₂ sin dopar ($h:3$ calcinadas a 300°C y 400°C durante 1 y 3h, respectivamente). Se seleccionó un pH de 2.7 ya que estudios previos indican que para este valor se incrementa la fracción de sustrato adsorbida en la superficie de TiO₂ [157]. Se analizó en primer lugar la curva de descomposición del sustrato en ausencia de fotocatalizador y bajo la acción de la luz UV (fotólisis). En este caso se puede encontrar que en el intervalo de tiempo considerado (1 hora y media), la concentración del sustrato permanece prácticamente constante. Tanto en la curva de fotólisis como en las obtenidas empleando la suspensión de fotocatalizador, se caracterizaron previamente a la exposición con luz UV las variaciones de concentración del sustrato. En el caso del empleo del fotocatalizador, esta etapa previa tiene el doble objetivo de homogenizar el sustrato sobre el fotocatalizador y de analizar los mecanismos de adsorción en oscuridad. Como muestra la figura 6.30, en esta etapa inicial en oscuridad no se detectan variaciones significativas en la concentración del sustrato de naranja de metilo. Sin embargo, la suspensión de las nanopartículas de TiO₂ bajo la acción de la luz UV da lugar a la descomposición total del sustrato (naranja de metilo) para la muestra calcinada a 300°C (fase mayoritaria anatasa). La muestra con $h:6$ presenta un ligero incremento en el tiempo de descomposición con respecto a la muestra con $h:3$. La posible causa podría ser la

menor fracción de vacantes que se detectaba a partir de los espectros de absorción, los cuales actúan como centros de separación de los pares e^-/h^+ . La muestra calcinada a 400°C, en la que se detecta una mezcla de fases anatasa+rutilo, presenta una actividad fotocatalítica ligeramente inferior.

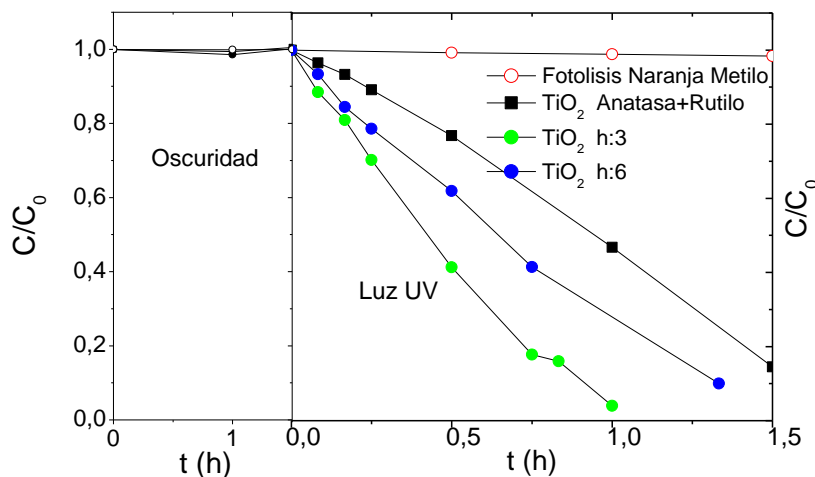


Figura 6.30 Cuvas de descomposición del naranja de metilo para las muestras de TiO₂ sin dopar empleando luz UV.

En referencia a las muestras dopadas con Fe y N, se analizaron las curvas de descomposición en las mismas condiciones anteriores (ver figura 6.31). Como resumen de la figura se puede concluir que la introducción de dopantes (Fe o N) sólo optimiza la respuesta fotocatalítica en el caso de la muestra dopada con 0.3 % de nitrógeno. En los otros casos, se observa un aumento en el tiempo de descomposición respecto a la muestra sin dopar. Este resultado podría encontrarse relacionado con los cambios observados en la curva de absorción UV-Vis al introducir los dopantes. Como muestra la figura 6.13, el desplazamiento del espectro de absorción hacia el visible, detectado para las muestras dopadas con Fe y 0.7 % N, lleva asociada una ligera disminución en la absorción para longitudes de onda en torno a 350 nm. Además, el dopaje con Fe da lugar en algunos casos al deterioro de la actividad fotocatalítica como resultado del aumento en la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco [157]. El aumento detectado en el tiempo de descomposición para la muestra con un 0.7 % N, podría encontrarse también asociado por la posible formación de nitruros [37].

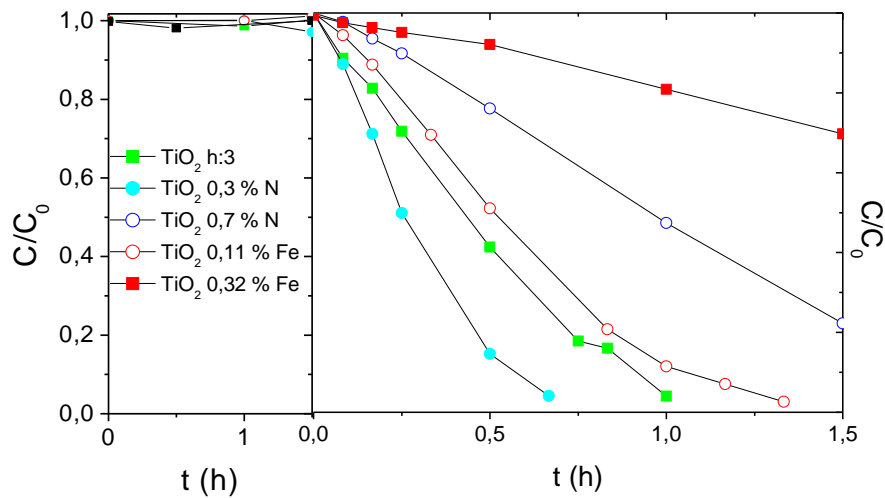


Figura 6.31. Curvas de descomposición del naranja de metilo empleando como fotocatalizador el TiO₂ dopado con Fe o N y luz UV.

La cinética del proceso de descomposición puede analizarse de manera general a través del modelo de Langmuir-Hinshelwood:

$$v = \frac{-d[C]}{dt} = k_r \frac{K_a C}{1 + K_a C} \quad (6.3)$$

donde C es la concentración del sustrato en disolución, k_r es la constante cinética del proceso de fotocatalisis y K_a es la constante de adsorción [1157]. De este modo, la velocidad de descomposición del sustrato depende directamente de ambas constantes, k_r y K_a . Como se ha analizado previamente en la introducción, esta ecuación puede aproximarse a un orden de reacción cero o uno dependiendo de los valores de la concentración inicial de sustrato, C_0 y de la constante de absorción K_a . En el caso más general la solución de la ecuación (6.3) da lugar a la siguiente expresión:

$$\frac{1}{K_a} \ln \left(\frac{C_0}{C} \right) + (C_0 - C) = k_r t \quad (6.4)$$

Por tanto, el tiempo de descomposición, t , viene dado en función de la fracción relativa de concentración del sustrato $x = C/C_0$:

$$t = \frac{1}{K_a k_r} \ln \left(\frac{1}{x} \right) + \frac{C_0}{k_r} (1 - x) = a \ln \left(\frac{1}{x} \right) + b(1 - x) \quad (6.5)$$

Así, el ajuste de las curvas experimentales a la ecuación 6.5 permite estimar las constantes características del proceso $a = 1/K_a k_r$ y $b = C_0/k_r$. A modo de ejemplo la figura 6.32 muestra el ajuste obtenido para la curva de descomposición de la muestra 0.3 % N.

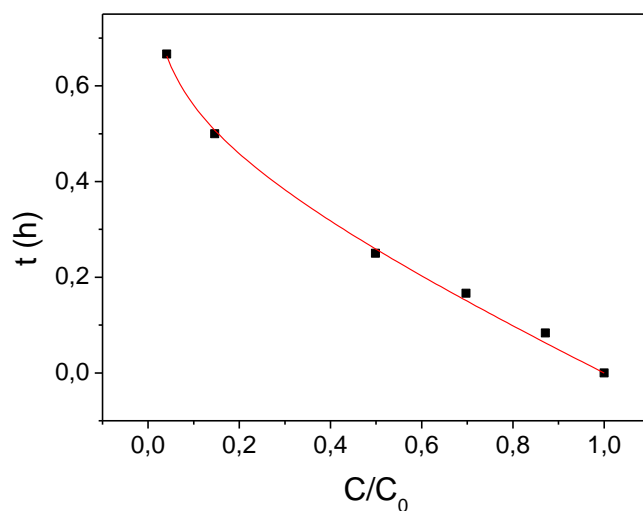


Figura 6.32. Ajuste a la ecuación 5.5 de la muestra TiO₂-0.3 % N.

Muestras	K_a (l mol ⁻¹)	k_r (mol ⁻¹ min ⁻¹)
TiO ₂ 300°C h:3	16.4×10^4	1.1×10^{-6}
TiO ₂ 300°C h:6	11.5×10^4	0.8×10^{-6}
TiO ₂ 400°C-3h	--	0.5×10^{-6}
TiO ₂ 0.3 %N	8.8×10^4	2.1×10^{-6}
TiO ₂ 0.7%N	--	0.4×10^{-6}
TiO ₂ 0.11 %Fe	10.2×10^4	1.1×10^{-6}
TiO ₂ 0.34 %Fe	--	0.2×10^{-6}

Tabla 6.9. Constantes cinéticas para cada uno de los fotocatalizadores analizados.

Como resumen, en la tabla 6.9 se encuentran representadas las constantes cinéticas de los diferentes fotocatalizadores evaluados. Se puede concluir que la muestra con una respuesta fotocatalítica óptima es aquella dopada con 0.3%N y caracterizada por un valor máximo en la constante cinética k_r . En aquellos casos en los que se encuentra una cinética de orden cero ($t \propto C/C_0$, $C_0K_a \gg 1$), el método empleado no permite la estimación del valor de la constante de adsorción. Mientras que los valores de K_a dependen del tipo de sustrato y catalizador [157], la constante cinética k_r parece presentar una menor variabilidad. De hecho existen estudios que indican su independencia del sustrato orgánico a degradar [158]. Valores de k_r en el intervalo de 10^{-6} a 10^{-5} mol L⁻¹min⁻¹ se encuentran recogidos en la bibliografía empleando TiO₂ como fotocatalizador y diferentes tipos de sustratos [157].

6.3.2 Análisis de la actividad fotocatalítica bajo luz visible

El análisis de la actividad fotocatalítica bajo luz solar empleando una lámpara de Xenon se ha centrado en aquellas muestras que presentan un mayor desplazamiento hacia el espectro visible en la curvas de absorción UV-Vis, es decir, las muestras dopadas con N (ver figura 6.13). En la figura 6.33 se representan las curvas de descomposición para el naranja de metilo bajo la acción de las nanopartículas de TiO₂ dopadas con N y bajo la acción de la lámpara de Xenon empleando las mismas condiciones que en el análisis bajo luz UV (pH = 2.7 y $C_0 = 5 \times 10^{-5}$ mol/l). Por comparación se ha incluido la muestra sin dopar.

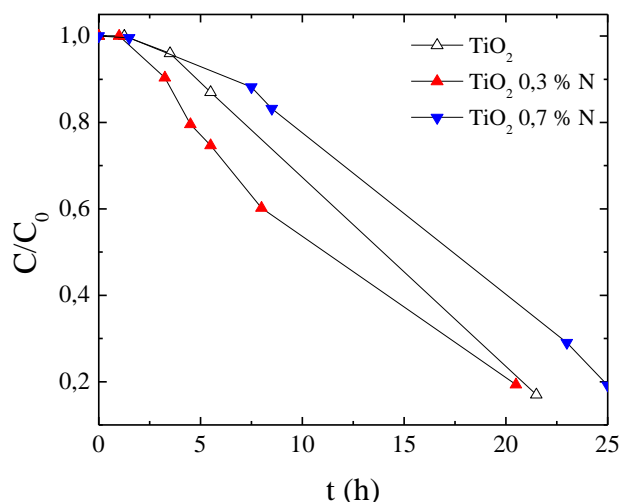


Figura 6.33. Curvas de descomposición del naranja de metilo empleando como fotocatalizador el TiO₂ dopado con N bajo la acción de una lámpara de Xenon.

La muestra que presenta una mejor respuesta fotocatalítica es nuevamente la muestra dopada con 0.3% N. Un ajuste similar (ecuación 6.5) de las curvas experimentales permite obtener los nuevos parámetros de ajuste (ver tabla 6.10). No obstante, el empleo de la lámpara de Xenon da lugar una notable reducción (2 órdenes de magnitud) en la constante cinética k_r en relación a los valores obtenidos bajo la radiación UV. De nuevo la muestra 0.3 %N presenta el valor máximo de la constante cinética. Sin embargo, es importante destacar que en este caso, al contrario de lo que ocurría bajo irradiación UV, la muestra con 0.7 %N presenta una constante cinética próxima a las otras dos muestras analizadas. Este comportamiento debe atribuirse a la mayor absorción de radiación visible detectado en el espectro de absorción, compensado el posible efecto negativo de los nitruros en la actividad fotocatalítica de la muestra.

Muestras	K_a (l mol ⁻¹)	k_r (mol l ⁻¹ min ⁻¹)
TiO ₂	--	3.3×10^{-8}
TiO ₂ 0.3 N	6.6×10^4	5.3×10^{-8}
TiO ₂ 0.7 N	--	2.6×10^{-8}

Tabla 6.10. Constantes cinéticas para cada uno de los fotocatalizadores.

Capítulo VII

Nanoestructuras híbridas

7. NANOESTRUCTURAS HÍBRIDAS

7.1 Nanoestructuras híbridas. Introducción

Como último aspecto y una vez caracterizado el núcleo magnético y determinadas las condiciones óptimas para el recubrimiento fotocatalizador de óxido de titanio, se procedió al estudio de las nanoestructuras híbridas. Como resultado de estos estudios previos, se seleccionó el sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ como núcleo magnético y como recubrimiento, TiO_2 dopado con nitrógeno. La preparación de estas estructuras híbridas se realizó partiendo de las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ recubriéndolas mediante la calcinación del *gel* precursor de TiO_2 empleando un método de calcinación convencional. Asimismo, se analizaron las posibilidades que ofrece la hipertermia magnética como método de recubrimiento de nanopartículas magnéticas. En este caso, la preparación de estructuras híbridas se realizó mediante la calcinación del gel de TiO_2 a través del calentamiento por hipertermia magnética.

7.2 Nanoestructuras híbridas sintetizadas mediante calcinación convencional

Como ya se explicó en el capítulo III, el proceso de recubrimiento de las nanopartículas magnéticas se realizó siguiendo los siguientes pasos: se dispersaron las nanopartículas magnéticas en etanol mediante el empleo de ultrasonidos y posteriormente se añadió el precursor de titanio (TTIP) obteniéndose el gel correspondiente. A este gel se le añadió la urea como agente precursor de nitrógeno con una relación molar de TTIP:urea de 1:3 y se llevó a cabo el secado y calcinación en una mufla a 300°C durante 1h.

7.2.1 Análisis químico

El empleo de un analizador elemental permitió estimar el porcentaje de C y N en la muestra recién sintetizada. La tabla 7.1 muestra los resultados obtenidos, donde se observan porcentajes de N y C ligeramente superiores a los valores obtenidos en las nanopartículas aisladas de TiO_2 bajo las mismas condiciones de síntesis. En el caso del carbono, este ligero aumento podría encontrarse relacionado con la contribución de C residual asociado a la calcinación previa del gel precursor del núcleo magnético.

Muestra	% peso C	% peso N
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{N-TiO}_2$	0.59 ± 0.02	1.09 ± 0.01

Tabla 7.1 Análisis elemental de las concentraciones de C y N de la muestra híbrida sintetizada.

7.2.2 Difracción de Rayos X

En el difractograma de Rayos X de la muestra preparada tras la calcinación en la mufla (Figura 7.1) se observan picos tanto de la magnetita inicial como de la fase anatasa correspondiente al recubrimiento con óxido de titanio. Por tanto, el recubrimiento mediante calentamiento mediante el empleo de la mufla parece efectivo.

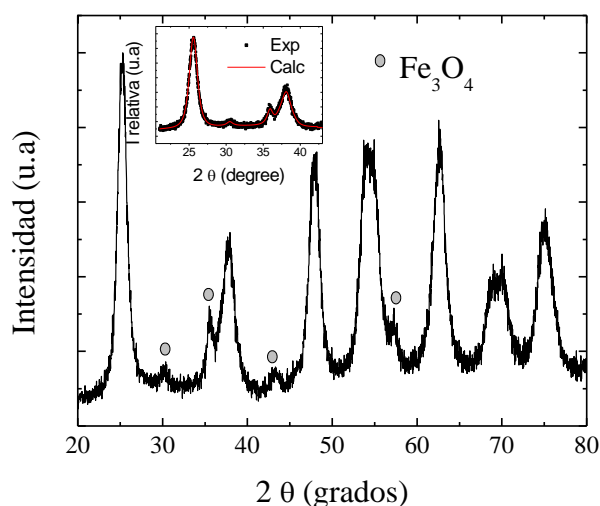


Figura 7.1. Difractogramas de Rayos X para la muestra calcinada mediante el uso de calentamiento convencional. .Inset: ajuste Rietveld

El porcentaje de cada una de las fases estimado mediante el ajuste Rietveld es de 10.5 ± 0.5 para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ y 90 ± 1 de TiO_2 (anatasa). Estos porcentajes concuerdan con los valores teóricos estimados a partir de los porcentajes empleados durante la síntesis (10% y 90% peso, para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ y el precursor de TiO_2 , respectivamente).

7.2.3 Espectro absorción UV-Vis-DRS

El siguiente paso en la caracterización de la nanoestructura híbrida sintetizada consistió en la determinación del espectro de absorción UV-Vis mediante Espectroscopía de Reflexión Difusa (DRS) con el fin confirmar el desplazamiento hacia el visible del recubrimiento de TiO_2 dopado con N. En la figura 7.2 se representa el espectro de absorción correspondiente a la nanoestructura híbridas junto con la gráfica comparativa del espectro de absorción del núcleo y del blanco de TiO_2 .

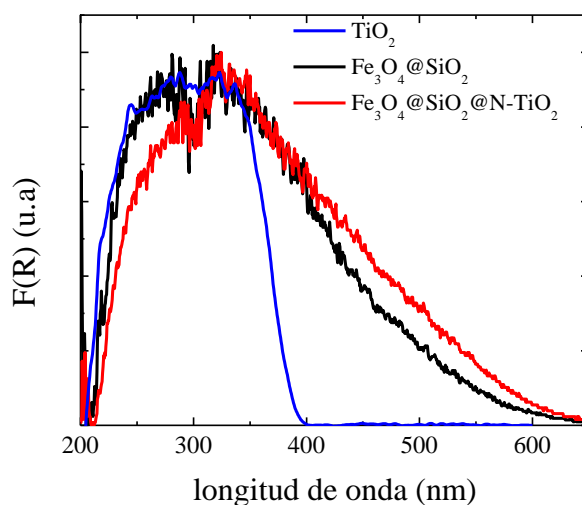


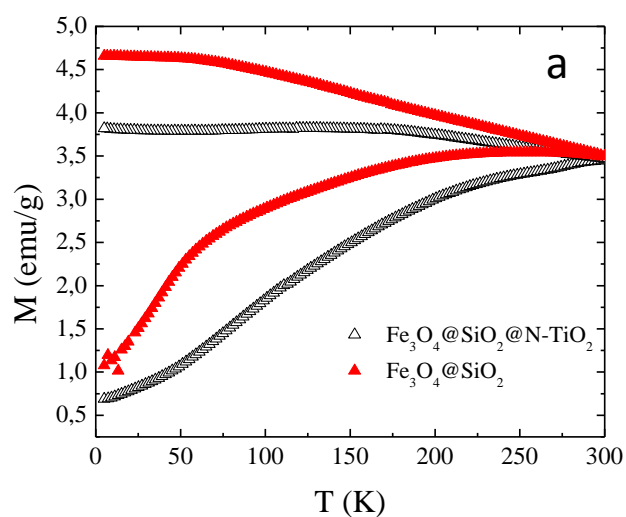
Figura 7.2. Comparativa de los espectros de absorción de la estructura híbrida, núcleo magnético y el blanco de TiO_2 .

Se puede observar cómo la nanoestructura híbrida absorbe considerablemente más en la zona del visible que el blanco de TiO_2 . Este comportamiento debe interpretarse como consecuencia de la absorción de la radiación infrarroja del núcleo $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ [159,13]. Además se puede observar un ligero incremento en la absorción en el rango del visible de la nanoestructura híbrida con respecto al núcleo, como consecuencia de la introducción del recubrimiento de N- TiO_2 .

7.2.4 Medidas magnéticas

Con el objetivo de analizar las posibles modificaciones asociadas con el proceso de recubrimiento, se procedió a determinar el comportamiento del núcleo magnético antes y

después del recubrimiento con TiO_2 . En la figura 7.3-a y b se representan comparativamente las curvas de dependencia térmica de la imanación *ZFC/FC* (campo aplicado 50 Oe) y la dependencia térmica de la imanación a 6T para ambas muestras ($\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@N-TiO_2$). Los valores de imanación de la estructura híbrida se han corregido teniendo en cuenta el porcentaje real en peso (10 % de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$). Las curvas *ZFC/FC* de la nanoestructura híbrida parecen presentar un ligero incremento en la temperatura de bloqueo respecto al núcleo de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ inicial. Este incremento se encontraría asociado con un posible aumento del tamaño de partícula. En relación a las curvas de imanación a alto campo se observan valores similares de imanación a 300 K teniendo en cuenta la corrección introducida en la masa. Por otra parte, también se observa en la estructura híbrida una respuesta anómala para temperaturas inferiores a 50 K, caracterizada por una rápida disminución de la imanación con la temperatura. Este efecto del recubrimiento debe interpretarse como resultado de la interacción del TiO_2 con el núcleo magnético a través de la capa intermedia porosa de SiO_2 .



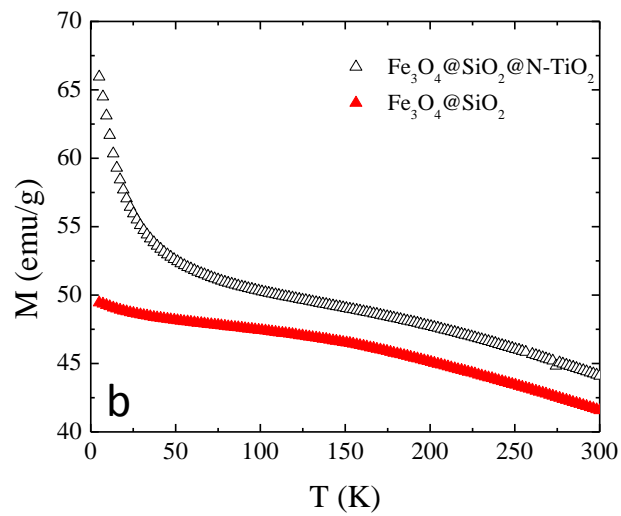


Figura 7.3. Comparativa del comportamiento magnético del núcleo antes y después del recubrimiento. Curvas ZFCFC (a) y curvas de imanación a alto campo (b)

Finalmente, la figura 7.4 representa los ciclos de histéresis a 300K para ambas muestras, confirmándose de nuevo la naturaleza superparamagnética del núcleo (anhistérea) antes y después del recubrimiento. Como en el caso de la figura anterior los valores de la imanación se encuentran convenientemente corregidos teniendo en cuenta la fracción del 10 % en peso del núcleo.

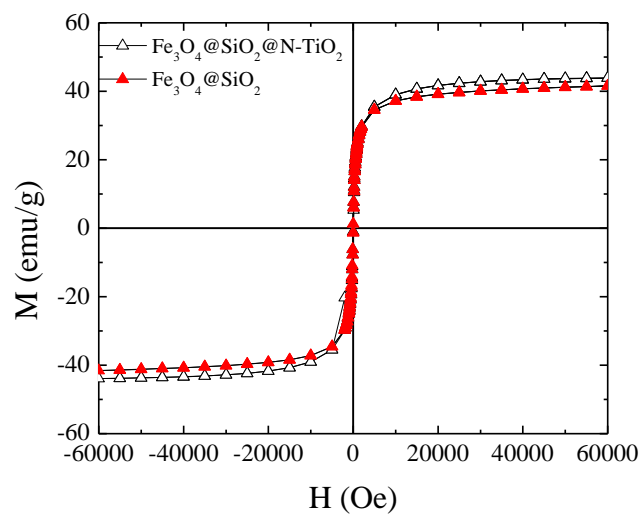


Figura 7.4. Comparativa de los ciclos de histéresis a 300K antes y después del recubrimiento.

7.2.5 Evaluación de la actividad fotocatalítica

Como en el estudio de la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de TiO_2 , se preparó una disolución de naranja de metilo utilizado como substrato de concentración inicial conocida y se dispersaron las nanopartículas híbridas sintetizadas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{N-TiO}_2$. Se sometió a una disolución de naranja de metilo de 16 mg/L de concentración inicial ($C_0 = 5 \times 10^{-5}$ mol/l) a la acción del fotocatalizador bajo luz UV y luz visible empleándose una concentración de fotocatalizador de 0.5 mg/L. En este caso, al tratarse de nanopartículas con una componente magnética, se dispersaron las nanopartículas en la disolución mediante un sistema alternativo de burbujeo de aire en lugar de agitación magnética manteniendo el pH igual a 2.7 como en los análisis anteriores.

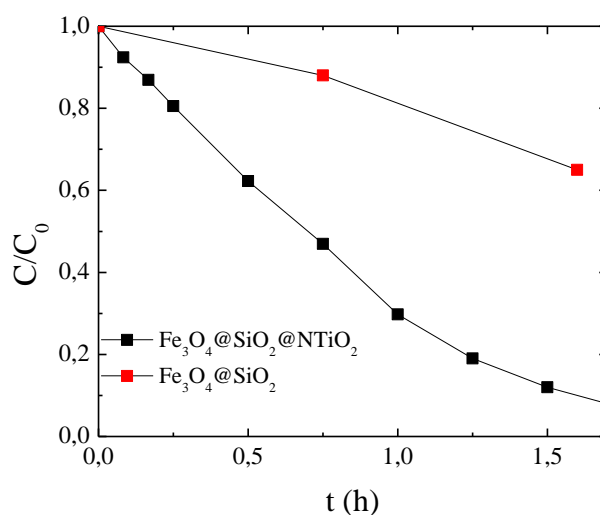


Figura 7.5 Curva de descomposición del naranja de metilo bajo la acción de luz UV empleando $\text{FeO}_4@\text{SiO}_2@\text{N-TiO}_2$ como fotocatalizador.

Muestra	K_a (Lmol^{-1})	k_r ($\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{N-TiO}_2$	$6.0 \cdot 10^4$	$9.0 \cdot 10^{-7}$

Tabla 7.2 Constantes de absorción, K_a , y cinética, k_r , para la nanoestructura híbrida $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{N-TiO}_2$ bajo luz UV

En la figura 7.5 se representa la curva cinética de descomposición del naranja de metilo para el fotocatalizador evaluado y bajo la acción de luz UV. Como puede verse el fotocatalizador es activo bajo la acción de luz UV observándose un tiempo de descomposición similar al obtenido para la muestra de TiO_2 con mayor concentración de nitrógeno. En este caso, empleando el mismo método de ajuste que en los análisis anteriores (ecuación 6.5), se obtienen valores para constante cinética (k_r) y la constante de absorción (K_a) de $9.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y $6.0 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1}$, respectivamente (ver tabla 7.2). La constante de adsorción es ligeramente inferior al de las muestras de óxido de titanio. En cambio, la constante cinética es ligeramente superior al de la muestra con mayor contenido en nitrógeno (0.7 % N) evaluada en el capítulo anterior. Comparativamente, la figura 7.5 también muestra la curva de descomposición empleando como fotocatalizador el núcleo magnético sin recubrimiento ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$). Aunque existe cierto grado de descomposición, se observa en este caso una cinética mucho más lenta.

Por otra parte, la figura 7.6 muestra la curva de descomposición para la nanoestructura híbrida empleando en este caso la luz de la lámpara de Xenon. A su vez en la tabla 7.3 se detallan los valores de las constantes k_r y K_a . Como en el caso anterior de las nanopartículas de TiO_2 , el empleo de la luz de Xenon da lugar a una disminución de la constante cinética de la reacción, k_r .

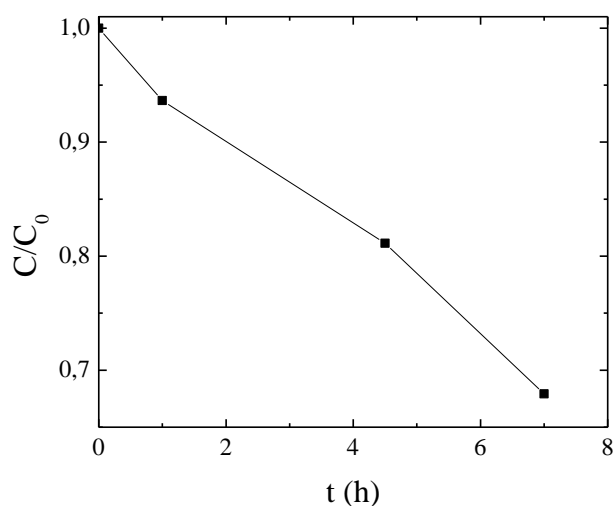


Figura 7.6 Curva de descomposición del naranja de metilo bajo la acción de luz Visible y de $\text{FeO}_4@ \text{SiO}_2@ \text{N-TiO}_2$ como fotocatalizador.

Muestra	K_a ($Lmol^{-1}$)	k ($mol L^{-1} min^{-1}$)
$Fe_3O_4@SiO_2@N-TiO_2$	-----	$3.0 \cdot 10^{-8}$

Tabla 7.3 Constantes de absorción y cinética para el $Fe_3O_4@SiO_2@N-TiO_2$ bajo luz Visible.

Por tanto, la estructura híbrida presenta un comportamiento fotocatalítico similar al encontrado en las nanopartículas de TiO_2 tanto bajo radiación ultravioleta como con luz visible. La relevancia del empleo de este tipo de estructuras para posibles aplicaciones donde se requiera la recuperación del fotocatalizador queda reflejada en la figura 7.7. La componente magnética del núcleo de la estructura permite su fácil focalización mediante un campo magnético externo, en este caso creado por un pequeño imán.

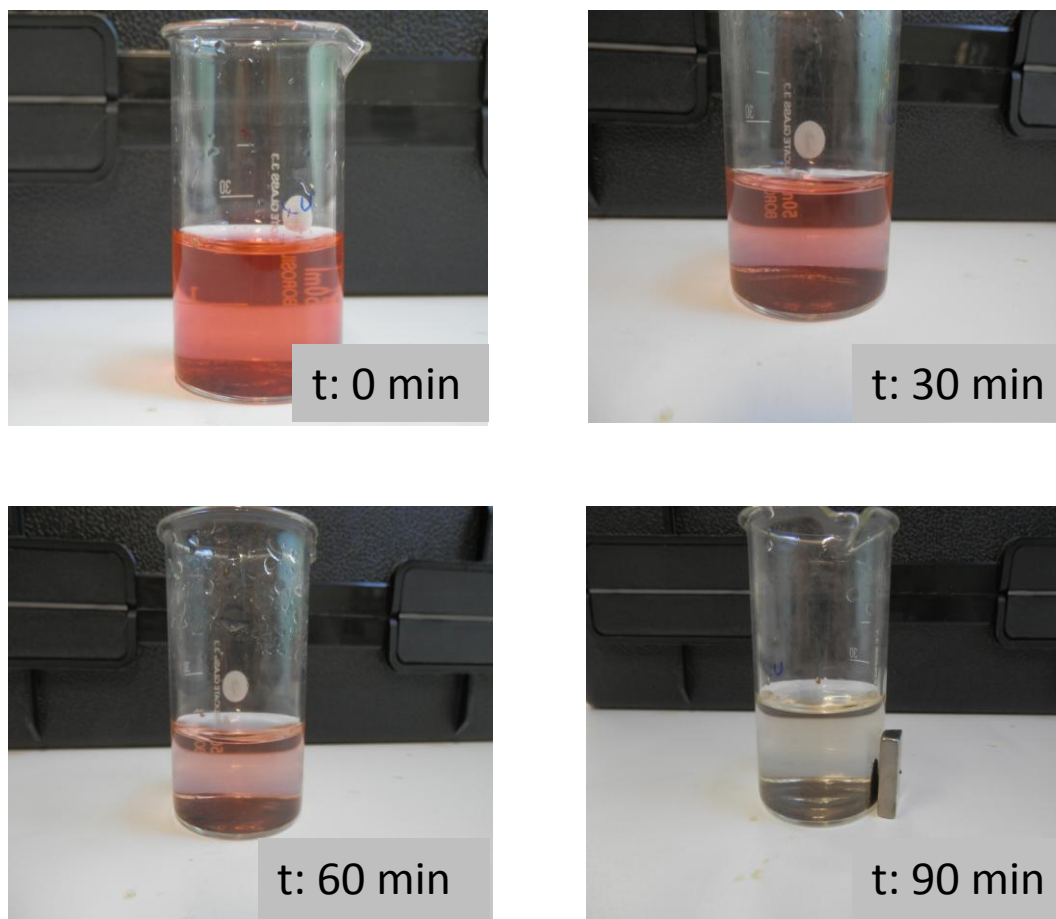


Figura 7.7 Imágenes de la decoloración del naranja de metilo bajo radiación UV empleando la nanoestructura híbrida como fotocatalizador.

7.3 Nanoestructuras híbridas sintetizadas mediante calcinación por hipertermia

Finalmente, se presentan los estudios realizados empleando la técnica de hipertermia magnética como método de recubrimiento alternativo. En este método se empleó para la calcinación del gel precursor de TiO_2 , el aumento de temperatura del núcleo magnético al ser sometido a un campo magnético alterno.

Se emplearon dos tipos de núcleos magnéticos de Fe_3O_4 : (i) nanopartículas comerciales de Sigma Aldrich con un tamaño de partícula inferior a 50 nm; (ii) nanopartículas de magnetita sintetizadas mediante *sol-gel* y caracterizadas en el capítulo V. Ambos sistemas presentan valores no nulos de coercitividad (72 Oe y 15 Oe respectivamente) a temperatura ambiente confirmados mediante la medida del ciclo de histéresis a 300K). En la figura 7.8 se representan las curvas de calentamiento para cada uno de los núcleos magnéticos empleados en el estudio. Se puede ver cómo en las nanopartículas comerciales el incremento de temperatura es mayor para un mismo tiempo de medida.

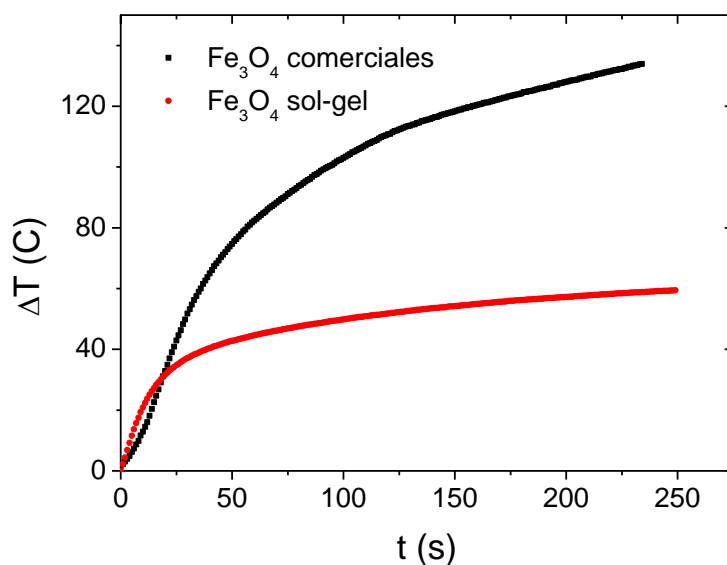
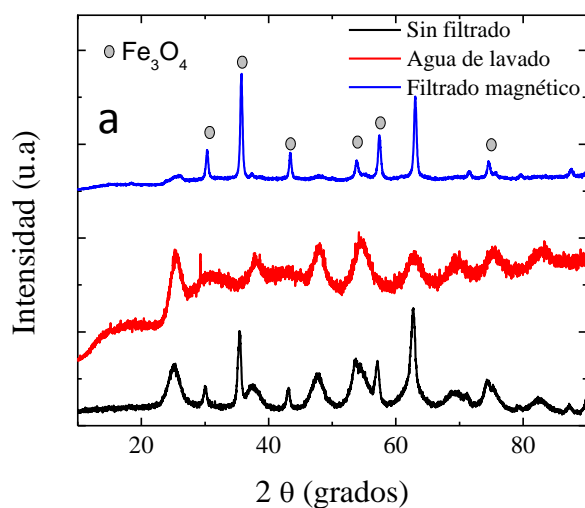


Figura 7.8. Curva calentamiento por hipertermia magnética para las nanopartículas comerciales de Fe_3O_4 y las obtenidas mediante sol-gel.. Condiciones de medida: Amplitud de campo: 340 Oe y frecuencia: 333.13 kHz

En este caso el método de recubrimiento consistió en los siguientes pasos: en primer lugar se procedió a la dispersión mecánica de las nanopartículas magnéticas (15% peso) en el gel precursor de óxido de titanio. Se aplicó un campo magnético externo (340 Oe; 333 kHz) y se mantuvo durante diferentes tiempos. A continuación se realizó un lavado con agua de las diferentes muestras tratadas a diferentes tiempos y se analizaron los difractogramas de Rayos X para la muestra retenida mediante el uso de un imán externo (fracción magnética).

7.3.1 Difracción Rayos X

En la figura 7.9 se representan los difractogramas de Rayos X para las diferentes fracciones obtenidas tras el lavado y para el filtrado magnético en el caso del empleo de las nanopartículas comerciales con un tiempo de 30 minutos (a) y tras diferentes tiempos de tratamiento (10, 20 y 30min) una vez efectuado el filtrado magnético (b). A su vez, en la figura 7.10 se representan los difractogramas de las muestras obtenidas tras el tratamiento mediante el empleo de las nanopartículas preparadas por *sol-gel* tras tiempos de tratamiento de 30 min y 1 hora una vez filtradas las muestras con imán.



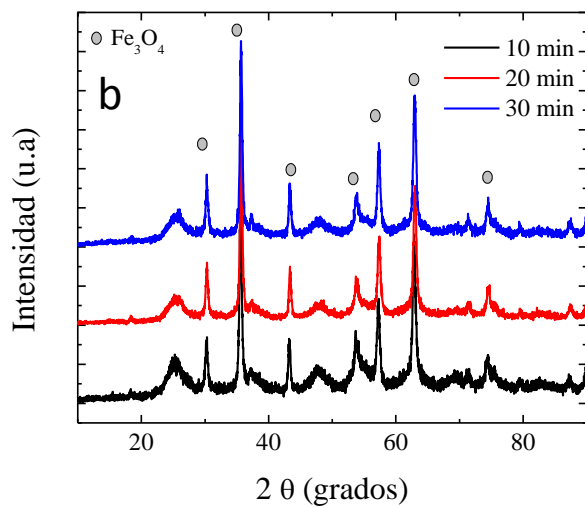


Figura 7.9 Difractogramas de Rayos X para las muestras calcinadas mediante hipertermia mediante el empleo de nanopartículas comerciales. (a) difractogramas para las diferentes fracciones obtenidas tras el lavado y (b) fracción filtrada con el imán con un tiempo de 10, 20 y 30 min.

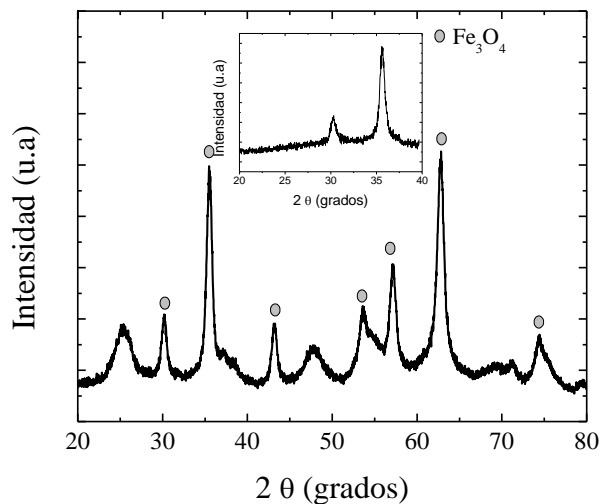
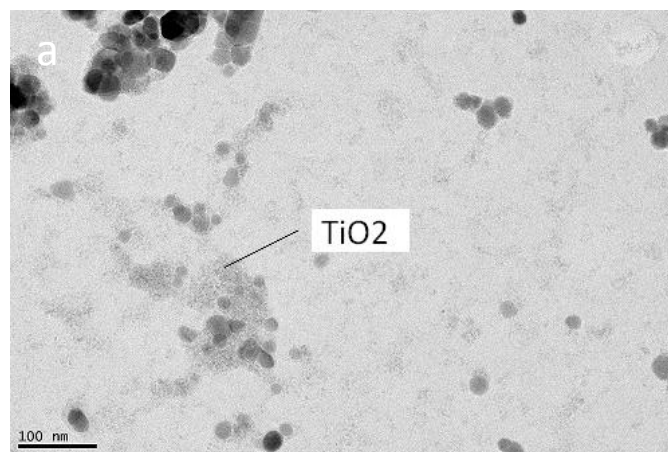


Figura 7.10 Difractogramas de Rayos X para la muestra calcinada mediante hipertermia mediante el empleo de nanopartículas sintetizadas mediante sol-gel con un tiempo de tratamiento de 60 min. Inset: difractograma para un tiempo de 30 min.

Como refleja la figura 7.9-a, el difractograma de la muestra inicial sin filtrar, presenta tanto picos de la fase anatasa como de la espinela correspondiente a Fe_3O_4 . Sin embargo, la muestra obtenida tras el lavado con agua presenta, como cabría esperar, únicamente picos asociados a la fase anatasa. De las figuras 7.9-b y 7.10 se pueden observar, una vez se ha llevado a cabo el lavado y filtrado magnético, cómo se obtienen tanto picos de anatasa como picos de la magnetita en el difractograma. Por tanto, a priori mediante el análisis de los difractogramas parece concluirse que el calentamiento mediante hipertermia magnético ha sido efectivo en la síntesis de nanoestructuras híbridas. En el caso de la muestra calcinada mediante el empleo de las nanopartículas de magnetita sintetizadas mediante sol-gel, se obtiene que se necesitan tiempos mayores del orden de 1 hora para observar la cristalización de la fase de anatasa. La fracción de anatasa estimada a través del ajuste Rietveld de los difractogramas experimentales en las muestras obtenidas mediante el empleo de las nanopartículas comerciales fue de $62\pm 2\%$, $51\pm 1\%$ y $53\pm 2\%$ tras un tratamiento de 10, 20 y 30 minutos respectivamente. En el caso del empleo de las nanopartículas sintetizadas por *sol-gel* tras una hora de calentamiento la fracción de anatasa estimada fue de $46.1\pm 0.8\%$.

7.3.2 Microscopía Electrónica

A modo de ejemplo se representan en la figura 7.12 las imágenes obtenidas mediante TEM de la fracción filtrada mediante el imán de las nanoestructuras híbridas empleando las nanopartículas de Fe_3O_4 comerciales con un tiempo de tratamiento de 30 min junto con el análisis EDX.



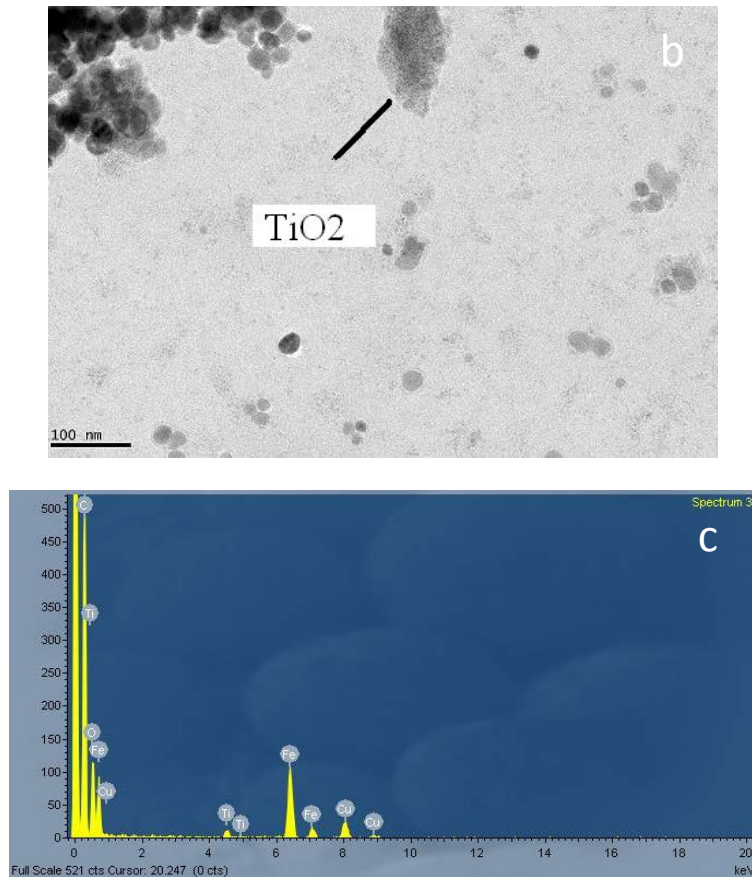


Figura 7.12 Imágenes de TEM de las estructuras híbridas preparadas mediante el empleo de nanopartículas comerciales y con un tiempo de tratamiento de 30 min (a,b). Análisis EDX (c).

Se confirma mediante el análisis EDX la obtención de estructuras híbridas mediante la presencia tanto de Fe como de Ti. Sin embargo, el óxido de titanio no está distribuido homogéneamente de manera que en unos casos la fracción de nanopartículas es menor (b) y en otros es mayoritaria (a).

7.3.3 Medidas magnéticas

En último lugar se realizó un análisis comparativo de las curvas de imanación a alto campo ($\mu_0H:6T$) de las partículas magnéticas antes y después del recubrimiento.

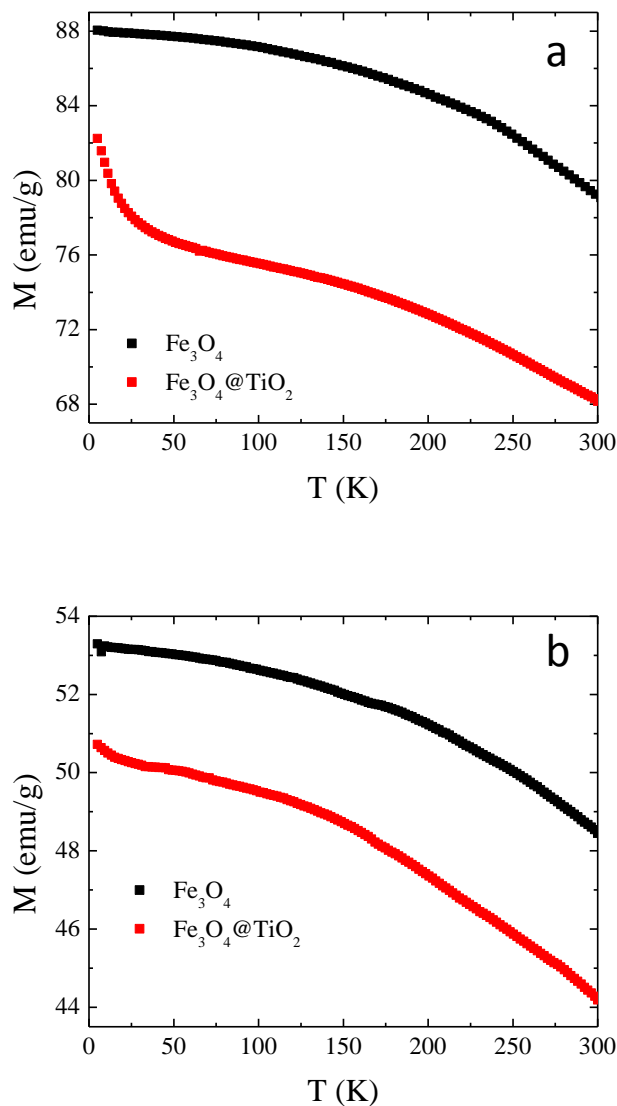


Figura 7.11 Comparativa de las curvas de imanación de saturación antes y después del recubrimiento. (a) muestra de Fe_3O_4 comercial para un tiempo de 30 min y (b) muestra de Fe_3O_4 sintetizada mediante sol-gel para un tiempo de 1 h.

En la figura 7.11 a y b se representan respectivamente las curvas de las nanopartículas comerciales y las correspondientes a las nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas mediante *sol-gel*. Se representan los valores corregidos con la respectiva fracción de anatasa estimada a partir de los difractogramas de Rayos X (53 y 46.1 % respectivamente). A pesar de la corrección, se observa una clara diferencia entre los valores antes y después del recubrimiento. Este resultado puede deberse a una posible interacción entre ambas fases ya que en cambio, en la

muestra sintetizada mediante *sol-gel* con una capa intermedia de sílice no existía una diferencia tan marcada en los valores de imanación tras el recubrimiento.

Por tanto, a pesar de que no se ha obtenido un recubrimiento homogéneo del núcleo magnético, estos estudios preliminares muestran que la técnica de hipertermia puede emplearse como una alternativa válida para la preparación de nanoestructuras híbridas.

Capítulo VIII

Resumen y Conclusiones

8.1 RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio de la utilización de nanoestructuras híbridas del tipo $NM@SiO_2@TiO_2$ (NM : núcleo magnético) como sistema fotocatalizador en la oxidación de compuestos orgánicos. Se evaluó por separado el núcleo magnético y el recubrimiento de óxido de titanio y por último la estructura híbrida.

Núcleo magnético

Inicialmente se llevó a cabo la preparación del núcleo ferrimagnético constituido bien por Fe_3O_4 o $NiFe_2O_4$ y recubiertos ambos por SiO_2 . Para ello se empleó el método *sol-gel* por autocombustión de ácido cítrico a partir de las sales correspondientes y se evaluaron los diferentes parámetros de síntesis en la optimización de la estructura final. En el caso de las nanopartículas recubiertas por una matriz de sílice se empleó tetraetoxiortosilicato (TEOS) como alcóxido precursor. De este modo, se analizó el efecto del pH , relación de hidrólisis (h), relación molar sales precursoras: ácido cítrico en el tamaño de partícula, pureza y propiedades magnéticas. El análisis se centró en el sistema $NiFe_2O_4/NiFe_2O_4@SiO_2$, cuyos parámetros de síntesis óptimos se emplearon posteriormente en la preparación de las nanopartículas de Fe_3O_4 y $Fe_3O_4@SiO_2$.

En primer lugar se analizaron las condiciones óptimas de síntesis bajo las cuales se obtiene a únicamente la fase espinela $NiFe_2O_4$ con tamaños de partícula del orden de decenas de nanómetros. Mediante análisis térmico (TGA y DSC) se determinaron las condiciones óptimas de calcinación, junto con los procesos químicos involucrados en el proceso de descomposición. Un análisis más preciso de los difractogramas de Rayos X mediante el ajuste por método Rietveld reveló la existencia de una distribución de fases más compleja. Además de la fase espinela mayoritaria de $NiFe_2O_4$, se detectaron pequeños porcentajes de Fe_3O_4 y NiO , además de una fase desordenada que determina el comportamiento magnético de las nanopartículas.

En el caso del sistema Fe_3O_4 y $Fe_3O_4@SiO_2$, el empleo de condiciones de síntesis similares dió lugar a muestras más homogéneas donde solo se detectó la existencia de la fase de magnetita, con tamaños de partícula en torno a 10 nm. En este caso, tanto el análisis térmico como el

proceso de calcinación se realizaron en atmósferas inertes para evitar la oxidación de la magnetita a maghemita o hematita.

Una vez determinadas las condiciones de síntesis óptimas se procedió a caracterizar magnéticamente las muestras seleccionadas. Se analizó el comportamiento superparamagnético inherente a la estructura nanométrica de las partículas, encontrándose comportamiento anhisterético a temperatura ambiente compatible con una temperatura de bloqueo promedio inferior a 300 K. En el caso de la muestra de Fe_3O_4 , la existencia de histéresis a temperatura ambiente (coercitividad ≈ 15 Oe) se interpretó en términos de la amplia distribución de tamaños y de la contribución de las nanopartículas de mayor tamaño.

La existencia de una fracción desordenada en las muestras determina el comportamiento magnético a baja temperatura (disminución de los valores de imanación de saturación y desviación de la dependencia térmica de la ley de Bloch). La contribución de esta fracción desordenada aumenta con la introducción de la sílice, siendo sus efectos más acusados en la ferrita de níquel en comparación con las muestras de magnetita. En las muestras de NiFe_2O_4 el ajuste de la temperatura a la que la imanación ZFC presenta un valor máximo a la ley de Almeida Thouless y la existencia de fenómenos de *exchange-bias*, permitió confirmar la naturaleza *spin-glass* de la capa desordenada.

Finalmente, mediante hipertermia magnética se analizaron los fenómenos de generación de calor de las nanopartículas bajo campo magnético alterno aplicado. Por ello, se realizó un estudio de la capacidad de calentamiento (*SAR*) para cada una de las composiciones, encontrándose una mayor capacidad de calentamiento en las nanopartículas de Fe_3O_4 . Además, se concluyó que la fracción desordenada introducida por la sílice ejerce un factor importante en el valor de *SAR*. En el sistema de Fe_3O_4 , la corrección de la masa efectiva de átomos activos magnéticamente a temperatura ambiente dió lugar a valores de *SAR* equivalentes, independientemente de la introducción de la sílice en las muestras. Sin embargo, las nanopartículas de NiFe_2O_4 no presentan grandes diferencias con el recubrimiento de SiO_2 . Los valores ligeramente superiores del *SAR* para la muestra $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ se interpretan teniendo en cuenta el endurecimiento magnético introducido por el recubrimiento de SiO_2 .

Dada la complejidad de la respuesta magnética del sistema NiFe_2O_4 , así como la reducción del momento magnético asociado con la introducción de Ni, se escogió el sistema Fe_3O_4 como núcleo ferrimagnético de las estructuras híbridas. El empleo del recubrimiento con sílice tiene la doble finalidad de evitar interacciones magnéticas entre las partículas así como de reducir la interacción electrónica entre el núcleo y el recubrimiento de óxido de titanio.

Óxido de titanio

Previamente al recubrimiento final del núcleo ferrimagnético se llevó a cabo un estudio de la síntesis y de las propiedades de las nanopartículas de TiO_2 , tanto desde un punto de vista básico como teniendo en cuenta el objetivo final de optimizar su actividad fotocatalítica.

Como en el caso del núcleo ferrimagnético se empleó el método *sol-gel* para la síntesis de las nanopartículas de TiO_2 , empleando TTIP (tetraisopropóxido de titanio) como reactivo precursor. Se analizaron las condiciones de síntesis (relación de hidrólisis, temperatura de calcinación) que dan lugar a la estructura anatasa deseada para fines fotocatalíticos. Se utilizaron Fe y N como elementos dopantes con el fin de modificar el espectro de absorción así como la actividad fotocatalítica final, encontrándose un aumento de la temperatura de transición anatasa-rutilo con la introducción de ambos dopantes.

Respecto al desplazamiento de la absorción en el visible, las medidas Espectroscopia de Reflexión Difusa (DRS) muestran un claro desplazamiento hacia el infrarrojo con la introducción de los dopantes (Fe, N). Este desplazamiento debe atribuirse a la aparición de niveles energéticos en el *gap* del semiconductor, dando lugar a transiciones entre estos y los niveles energéticos de las bandas de valencia y conducción. El análisis de los espectros de absorción permitió evaluar la disminución de la anchura de *gap* (*band-gap*) con la concentración del elemento dopante, encontrándose un valor mínimo para la muestra sintetizada con el mayor contenido en nitrógeno (0.7 %). Además, la aparición de una *cola de Urbach* en la región del visible se asoció con la contribución de los niveles asociados a defectos estructurales, bien introducidos por el elemento dopante o por tratamientos térmicos. De hecho, el análisis de los espectros de absorción tras tratamientos posteriores en vacío en las muestras dopadas con nitrógeno, permitió concluir el papel relevante de las vacantes de oxígeno (centros de color) en el incremento de la absorción en el rango visible.

Paralelamente, desde un punto de vista básico, se analizó la aparición de ferromagnetismo a temperatura ambiente en este óxido metálico. Se realizó un estudio comparativo del comportamiento magnético en las muestras no dopadas y dopadas con los diferentes elementos dopantes (N, Fe), encontrándose un claro reforzamiento del ferromagnetismo a temperatura ambiente con el contenido de nitrógeno de las muestras. Tratamientos térmicos posteriores en vacío refuerzan dicho comportamiento, poniendo de manifiesto, como en el caso del desplazamiento de la absorción hacia el visible, el papel relevante de los defectos estructurales, fundamentalmente vacantes de oxígeno, en el fenómeno observado. Sin embargo, un análisis preciso mediante ICP de la concentración de impurezas metálicas en las muestras dopadas con nitrógeno, señalan como principal mecanismo responsable de la aparición de ferromagnetismo a temperatura ambiente, la interacción entre los iones Co^{2+} (impurezas) a través de vacantes de oxígeno (modelo *BMP*, *bound magnetic polarons*). En el caso de las muestras dopadas con Fe, se encontró comportamiento paramagnético a 300 K y comportamiento antiferromagnético a baja temperatura (Temperaturas de Néel inferiores a 40 K). En este caso el acoplamiento de los iones Fe^{3+} a través de las vacantes de oxígeno (supercanje) debe interpretarse como el mecanismo responsable del acoplamiento antiferromagnético entre los iones magnéticos.

Por último, se procedió a evaluar la actividad fotocatalítica bajo luz ultravioleta (UV) y luz Visible (Vis) con el objetivo de determinar la respuesta óptima en función de los dopantes empleados. Se empleó como sustrato orgánico susceptible de oxidación el naranja de metilo. Como conclusión se obtuvo que bajo luz UV la muestra con una mejor respuesta fotocatalítica (mayor constante cinética) fue la muestra dopada con un 0.3% de nitrógeno. En cambio, la muestra con mayor contenido en N y las muestras con Fe producían un ligero deterioro en la actividad fotocatalítica, asociado principalmente al incremento de la tasa de recombinación y a la formación de nitruros, respectivamente. En relación a la actividad bajo luz visible, es de nuevo la muestra dopada con un 0.3% de nitrógeno la que presentó una mayor constante cinética. Sin embargo, en este rango visible la muestra con un mayor contenido de nitrógeno presentó una actividad fotocatalítica (constante cinética) comparable al del resto de las muestras analizadas. Estos resultados confirmaron el dopaje de TiO_2 con nitrógeno (N- TiO_2) como sistema óptimo para ser empleado en el recubrimiento de las nanoestructuras híbridas.

Nanoestructuras híbridas

Como etapa final del trabajo, una vez seleccionadas los sistemas óptimos para el núcleo magnético ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$) y el recubrimiento fotocatalítico (N-TiO_2), se llevó a cabo la preparación de las nanoestructuras híbridas mediante *sol-gel* partiendo de las nanopartículas ferrimagnéticas previamente calcinadas. El recubrimiento fotocatalítico de TiO_2 se realizó empleando la técnica de *sol-gel* a partir de la calcinación del precursor del óxido de titanio (TTIP) y añadiendo urea como precursor del N. De este modo se obtuvieron nanoestructuras $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{N-TiO}_2$, en una proporción del 90% de TiO_2 con estructura anatasa. Desde el punto de vista magnético se obtuvo una disminución de la imanación con respecto al núcleo ferrimagnético inicial de acuerdo a la fracción en masa del núcleo y se observó que se mantenía su naturaleza superparamagnética. Por último, en relación a la actividad fotocatalítica objetivo final del presente trabajo, la nanoestructura preparada presentaba actividad fotocatalítica tanto con luz UV con luz Vis en la oxidación del naranja de metilo, presentado valores de la constante de cinética de descomposición similares a los obtenidos en las nanopartículas de óxido de titanio.

Finalmente, se realizaron estudios preliminares sobre una nueva técnica de fabricación de nanoestructuras híbridas empleando la técnica de hipertermia magnética para la obtención del recubrimiento final de TiO_2 . En este caso, se realizó un estudio comparativo empleando nanopartículas de Fe_3O_4 comerciales y sintetizadas por *sol-gel*, donde se procedió a la dispersión mecánica de las nanopartículas magnéticas (15% peso) en el gel precursor de óxido de titanio. La aplicación del campo magnético alterno permitió la calcinación del gel precursor a través del calentamiento generado por los mecanismos de relajación de las nanopartículas magnéticas. Los resultados mostraron la obtención de TiO_2 en fase anatasa bajo las condiciones empleadas. Sin embargo, mediante Microscopía Electrónica se observó una distribución inhomogénea de la fase de TiO_2 calcinada. Por tanto, a pesar de que este nuevo método de calcinación debe ser optimizado, estos resultados previos señalan a esta técnica como una vía prometedora para la obtención de este tipo de nanoestructuras híbridas.

Futuros trabajos

Entre los aspectos ya iniciados en este trabajo que quedan parcialmente abiertos y que son susceptibles de una posterior profundización caben destacar:

- Obtención de nanopartículas de NiFe_2O_4 monofásicas con tamaño de partícula controlado (desde unidades a decenas de nanómetros).
- Optimización del proceso de síntesis de nanopartículas de TiO_2 dopadas con nitrógeno con mayor absorción en el visible y actividad fotocatalítica mejorada.
- Análisis de métodos de obtención alternativos de estructuras híbridas con estructura de *core-shell* y menor grado de aglomeración mediante el empleo de surfactantes o líquidos iónicos. Este trabajo ya se ha comenzado en colaboración con el grupo de investigación “Diseño, síntesis, evaluación y optimización de nuevas sustancias de interés” del Departamento de Química Aplicada de la UPNa.
- Optimización del proceso de hipertermia magnética para la preparación de estructuras híbridas: obtención de recubrimientos homogéneos empleando los procesos de generación de calor asociados a los mecanismos de relajación magnética.

Artículos publicados

1. High field gradient permanent micromagnets for targeted drug delivery with magnetic nanoparticles. V. Zablotskii, J.M. Pastor, S. Larumbe, J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, C. Gómez-Polo. *AIP Conference Proceedings (8th International Conference on the Scientific and Clinical applications of magnetic Carriers)* (2010).
2. Analysis of heating effects (magnetic hyperthermia) in FeCrSiBCuNb nanocrystalline wires. C. Gómez-Polo, S. Larumbe, J.I. Pérez-Landazábal and J.M. Pastor. *Journal of Applied Physics* **111** 07A314 (2012).
3. Entropy change linked to the magnetic field induced Morin transition in hematite nanoparticles. J.M. Pastor, J.I. Pérez Landazábal, C. Gómez Polo, V.Recarte, S.Larumbe, R. SantaMaría, M.Fernandes Silva, E.A. Gómez Pineda, A.A. Winkler Hechenleitner, M.K. Lima . *Applied Physics Letters* **100** 063102 (2012).
4. Magnetic induction heating of FeCr nanocrystalline alloys. C. Gómez-Polo, S. Larumbe, J.I. Pérez-Landazábal, J.M. Pastor, J.Olivera and J.Soto-Armañanzas. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324** 1897 (2012).
5. Sol-Gel NiFe₂O₄ nanoparticles: effect of the silica coating. S.Larumbe, C.Gómez Polo, J.I. Pérez Landazábal, J. M. Pastor. *Journal of Applied Physics* **111** 103911 (2012).
6. Ni doped Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. S.Larumbe, C. Gómez-Polo, J.I. Pérez-Landazábal, A.García-Prieto, J. Alonso, M.L. Fdez-Gubieda, D. Cordero, J. Gómez. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **12** 2652 (2012).
7. Effect of SiO₂ coating on the magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles. S. Larumbe, C.Gómez Polo, J.I. Pérez Landazábal, J.M. Pastor. *Journal of Physics Condensed Matter* **24** 266007 (2012).
8. Room temperature ferromagnetism in non magnetic doped TiO₂ nanoparticles. C. Gómez-Polo, S. Larumbe, J.M. Pastor. *Journal of Applied Physics* **113** 17B511 (2013).
9. Multifunctional sensor based on a hybrid ferromagnetic/sol-gel TiO₂ coating nanostructure. C.Gómez-Polo, J. Soto-Armañanzas, J. Olivera, J.I. Pérez-Landazábal, S.Larumbe, M.A. Miranda, C.A. de la Cruz, I. Mendizábal, S.A. Korili, A.Gil *Industrial and Engeneering Chemistry Research* **52** 3787 (2013).

Bibliografía

- [1] J. Rodríguez, R. J. Candal, J. Solís, W. Estrada, M.A.Blesa. El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. Capítulo 9. Ed. UNSAM 2005.
- [2] T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. Von Rechenberg "Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **293** (2005) 483.
- [3] D.B Shieh, F.Y. Cheng, C.H. Su, C.S. Yeh, M.T. Wu, Y.N Wu, C.Y Tsai, C.L Wu, D.H Chen, C.H Chou "Aqueous dispersions of magnetite nanoparticles with NH_3^+ surfaces for magnetic manipulations of biomolecules and MRI contrast agents" *Biomaterials*, **26**(2005) 7183.
- [4] S. CemPang, S. Yun Kho, and S. FunChin "Fabrication of magnetite/silica/titania core-shell nanoparticles" *Journal of Nanomaterials* **2012** (2012) 427310.
- [5] M.S. Seehra, J.D. Rall, J.C. Liu, C.B. Roberts "Core-shell model for the magnetic properties of Pd nanoparticles" *Materials Letters*, **68** (2012) 347.
- [6] U. Laska, C. G. Frost, G. J. Price, P. K. Plucinski "Easy-separable magnetic nanoparticle-supported Pd catalysts: Kinetics, stability and catalyst re-use" *Journal of Catalysis*, **268** (2009) 318.
- [7] Z. Wang, P. Xiao, B. Shen, N. He "Synthesis of palladium-coated magnetic nanoparticle and its application in Heck reaction" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **276** (2006) 116.
- [8] Y. Long, M. Xie, J. Niu, P. Wang, J. Ma "Preparation of acid-base bifunctional core-shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ nanoparticles and their cooperative catalytic activity" *Applied Surface Science*, **277** (2013) 288.
- [9] C. Wang, Y. Ao, P. Wang, J. Hou, J. Qian "A facile method for the preparation of titania-coated magnetic porous silica and its photocatalytic activity under UV or visible light" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **360** (2010) 184.
- [10] P. M. Álvarez, J. Jaramillo, F. López-Piñero, P. K. Plucinski "Preparation and characterization of magnetic TiO_2 nanoparticles and their utilization for the degradation of emerging pollutants in water" *Applied Catalysis B: Environmental*, **100** (2010) 338.
- [11] F. Zamani, S. Mohsen Hosseini "Palladium nanoparticles supported on Fe_3O_4 /amino acid nanocomposite: Highly active magnetic catalyst for solvent-free aerobic oxidation of alcohols" *Catalysis Communications* **43** (2014) 164.

- [12] J.P. Cheng, R. Ma, M. Li, J.S. Wu, F. Liu, X.B. Zhang "Anatase nanocrystals coating on silica-coated magnetite: Role of polyacrylic acid treatment and its photocatalytic properties" *Chemical Engineering Journal*, **210** (2012) 80.
- [13] S.Xu, W. Shanguan, J. Yuan, M. Chen, J. Sho "Preparations and photocatalytic properties of magnetically separable nitrogen-doped TiO₂ supported on nickel ferrite" *Applied Catalysis B: Environmental*, **71** (2007) 177.
- [14] H.Li, Y. Zhang, S. Wang, Q. Wu, C. Liu "Study on nanomagnets supported TiO₂ photocatalysts prepared by a sol-gel process in reverse microemulsion combining with solvent-thermal technique" *Journal of Hazardous Materials*, **169** (2009) 1045.
- [15] A. A. Aziz, K. Soon Yong, S. Ibrahim, S. Pichiah "Enhanced magnetic separation and photocatalytic activity of nitrogen doped titania photocatalyst supported on strontium ferrite" *Journal of Hazardous Materials*, **199–200** (2012) 143.
- [16] Chen, J.Y. Peng, T.Z., "Preparation and properties of a magnetic-nanometer TiO₂/Fe₃O₄ composite photocatalyst" *Acta Chimica Sinica* **62** (2004) 2093.
- [17] Yun Seup Chung, Seung Bin Park, Duk-Won Kang "Magnetically separable titania-coated nickel ferrite photocatalyst" *Materials Chemistry and Physics*, **86** (2004) 375.
- [18] S. Xiu-Yun, W. Lian-jun, W. Jian, L. Jian-Sheng, L. Xin, W. Jun-de "Preparation and Characterization of Magnetic Photocatalysts TiO₂/Fe₃O₄" *Spectroscopy and Spectral Analysis*. **27** (2007) 177.
- [19] D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell "Review of the anatase to rutile phase transformation" *Journal Materials Science* **46** (2011) 855.
- [20] R.D. Shannon, J. A. Pask "Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation" *J. American Ceramic Society* **48** (1965) 391.
- [21] C.N.R. Rao, A. Turner, J.M. Honig "Some observations concerning the effect of impurities on the anatase-rutile transition" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **11** (1959) 173.
- [22] R. Janes, L.J. Knightley, C.J. Harding "Structural and spectroscopic studies of iron (III) doped titania powders prepared by sol-gel synthesis and hydrothermal processing" *Dyes and Pigments* **62** (2004) 199.
- [23] J.O. Carneiro, V. Teixeira, A. Portinha, A. Magalhães, P. Coutinho, C.J. Tavares, R. Newton "Iron-doped photocatalytic TiO₂ sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications" *Materials Science and Engineering: B* **138** (2007) 144.

- [24] A.Fujishima, K. Honda "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode" *Nature* **238** (1972) 37.
- [25] H. Yang, K. Zhang, R. Shi, X. Li, X. Dong, Y. Yu "Sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ suspensions" *Journal of Alloys and Compounds*, **413** (2006) 302.
- [26] V. M. Sarria, S. Parra, A. G. Rincón, C. Pulgarín, R. A. Torres "Nuevos sistemas electroquímicos y fotoquímicos para el tratamiento de aguas residuales y de bebida" *Revista Colombiana de Química* **34** (2005) 161.
- [27] V. I. Shapovalov "Nanopowders and films of titanium oxide for photocatalysis: A review" *Glass Physics and Chemistry* **36** (2010) 124.
- [28] M. A. Fox , M. T. Dulay "Heterogeneous photocatalysis" *Chemical Review* **93** (1993) 341.
- [29] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J.D. Tilley "A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts" *Journal of Solid State Chemistry*, **92** (1991) 178.
- [30] O.M Ilinich, E.N Gribov, P.A Simonov "Water denitrification over catalytic membranes: hydrogen spillover and catalytic activity of macroporous membranes loaded with Pd and Cu" *Catalysis Today* **82** (2003) 49.
- [31] R.R Bacsa, J Kiwi "Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of *p*-coumaric acid" *Applied Catalysis B: Environmental* **16** (1998) 19.
- [32] K.Tanaka, M.F.V. Capule, T.Hisanaga "Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action" *Chemical Physics Letters* **187** (1991) 73.
- [33] F.Ye, A.Ohmori "The photocatalytic activity and photo-absorption of plasma sprayed TiO₂-Fe₃O₄ binary oxide coatings" *Surface and Coatings Technology* **160** (2002) 62.
- [34] S.Liu, Y.Chen "Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powders doped by Fe unevenly" *Catalysis Communications* **10** (2009) 894.

- [35] J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang, M. Anpo "Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **216** (2004) 35.
- [36] M. Batzill, E. H. Morales, U. Diebold "Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO₂ Rutile and Anatase" *Physical Review Letters* **96** (2006) 026103.
- [37] Z. Zhang, X. Wang, J. Long, Q. Gu, Z. Ding, X. Fu "Nitrogen-doped titanium dioxide visible light photocatalyst: Spectroscopic identification of photoactive centers" *Journal of Catalysis* **276** (2010) 201.
- [38] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman "Electronic and optical properties of anatase TiO₂" *Phys. Rev. B* **61** (2000) 7459.
- [39] H. Kamisaka, T. Adachi, K. Yamashita "Theoretical study of the structure and optical properties of carbon-doped rutile and anatase titanium oxides" *Journal of Chemical Physics* **123** (2005) 084704.
- [40] G. Colón, M.C. Hidalgo, G. Munuera, I. Ferino, M.G. Cutrufello, J.A. Navío "Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO₂ photocatalyst" *Applied Catalysis B: Environmental* **63** (2006) 45.
- [41] D. Li, H. Haneda, N.K. Labhsetwar, S. Hishita, N. Ohashi "Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO₂ powders by the creation of surface oxygen vacancies" *Chemical Physics Letters* **401** (2005) 579.
- [42] F. Dong, W. Zhao, Z. Wu, S. Guo "Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped TiO₂ nanoparticles prepared by thermal decomposition" *Journal of Hazardous Materials* **162** (2009) 763.
- [43] M. Anne. Fox, M. T. Dulay "Heterogeneous photocatalysis" *Chemical Reviews* **93** (1992) 341.
- [44] D. Yu. Murzin "On Langmuir kinetics and zero order reactions" *Catalysis Communications* **9** (2008) 1815.
- [45] J.M Herrmann "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants" *Catalysis Today* **53** (1999) 115.

- [46] X. H. Wang , J.-G. Li , H. Kamiyama , Y. Moriyoshi, T. Ishigaki “Wavelength-Sensitive Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Aqueous Suspension over Iron(III)-doped TiO₂ Nanopowders under UV and Visible Light Irradiation” *Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006) 6804.
- [47] P. Kajitvichyanukul, J. Ananpattarachai , S. Pongpom “Sol–gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for photocatalytic reduction of chromium(VI) in photocatalysis process” *Science and Technology of Advanced Materials* **6** (2005) 352.
- [48] D. Beydoun , R. Amal, G. K.-C. Low, S. McEvoy “Novel Photocatalyst: Titania-Coated Magnetite. Activity and Photodissolution” *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000) 4387.
- [49] G.Sadanandam, K. Lalitha, V.Durga Kumari, M. V. Shankar, M. Subrahmanyam “Cobalt doped TiO₂: A stable and efficient photocatalyst for continuous hydrogen production from glycerol: Water mixtures under solar light irradiation” *International Journal of Hydrogen Energy* **38** (2013) 9655.
- [50] Y. Liu, J.H. Wei, R. Xiong, C.X. Pan, J. Shi “ Enhanced visible light photocatalytic properties of Fe-doped TiO₂ nanorod clusters and monodispersed nanoparticles ” *Applied Surface Science*, **257** (2011) 8121.
- [51] D. Chen , Z. Jiang , J. Geng , Q. Wang , D. Yang “Carbon and Nitrogen Co-doped TiO₂ with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity” *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46** (2007) 2741.
- [52] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga “Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides” *Science* **293** (2001) 269.
- [53] B.Choudhury, M.Dey, A.Choudhury “Defect generation, *d-d* transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO₂ nanoparticles” *International Nanoletters* **3** (2013) 25.
- [54] B. Choudhury, B. Borah, A. Choudhury “Extending Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles to Visible Region of Illumination by Doping of Cerium” *Photochemical and Photobiology* **88** (2012) 257.
- [55] I. S. Elfimov, A. Rusydi, S. I. Csiszar, Z. Hu, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, R. Liang, G. A. Sawatzky “Magnetizing Oxides by Substituting Nitrogen for Oxygen” *Physical Review Letters* **98** (2009) 137202.

- [56] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S.Y. Koshihara, H. Koinuma "Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide" *Science* **291** (2001) 854.
- [57] J. M. D. Coey, J.T. Mlack, M. Venkatesan, P. Stamenov "Magnetization process in dilute magnetic oxides" *IEEE Transactions on Magnetics* **46** (2010) 2501.
- [58] J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald, M. Venkatesan "Ferromagnetism in Fe-doped SnO₂ thin films" *Applied Physics Letters* **84** (2004) 1332.
- [59] K. Melghit, K. Bouziane "Low-Temperature Preparation and Magnetic Properties of Nanoparticle Iron-Doped Anatase TiO₂" *Journal of American Ceramic Society* **90** (2007) 2113.
- [60] C. E. Rodríguez-Torres, A. F. Cabrera, L. A. Errico, C. Adán, F. G. Requejo, M. Weissmann, S J Stewart "Local structure and magnetic behaviour of Fe-doped TiO₂ anatase nanoparticles: experiments and calculations" *Journal of Physics condensed Matter* **20** (2008) 135210.
- [61] N. Rajkumar and K. Ramachandran "Oxygen Deficiency and Room Temperature Ferromagnetism in Undoped and Cobalt-Doped TiO₂ nanoparticles" *IEEE Transactions Nanotechnology* **10** (2011) 513.
- [62] Y. Ding , W.-Q. Han, L. H. Lewis "Enhanced magnetism in Fe-doped TiO₂ anatase nanorods" *Journal of Applied Physics* **102** (2007) 123902.
- [63] B. Choudhury, A. Choudhury, A.K.M. Maidul Islam, P. Alagarsamy, M. Mukherjee "Effect of oxygen vacancy and dopant concentration on the magnetic properties of high spin Co²⁺ doped TiO₂ nanoparticles" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323** (2011) 440.
- [64] S. K.S. Patel, S. Kurian, N. S. Gajbhiye "Room-temperature ferromagnetism of Fe-doped TiO₂ nanoparticles driven by oxygen vacancy" *Materials Research Bulletin* **48** (2013) 655.
- [65] J M D Coey, K. Wongsaprom, J .Alaria and M. Venkatesan "Charge-transfer ferromagnetism in oxide nanoparticles" *Journal of Physics D: Applied Physics* **41** (2008) 134012.
- [66] J.M.D. Coey "Dilute magnetic oxides" *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **10** (2006) 83.

[67] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald "Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides" *Nature* **4** (2005) 173.

[68] Chaitanya Das Pemmaraju, S. Sanvito "Ferromagnetism Driven by Intrinsic Point Defects in HfO₂" *Physical Review Letters* **94** (2005) 217205.

[69] M. A. Garcia , J. M. Merino , E. Fernández Pinel , A. Quesada , J. de la Venta , M. L. Ruíz González , G. R. Castro , P. Crespo , J. Llopis , J. M. González-Calbet , A. Hernando "Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles" *Nanoletters* **7** (2007) 1489.

[70] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, C. N. R. Rao "Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides" *Physical Review B* **74** (2006) 161306.

[71] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, P. Stamenov, C. B. Fitzgerald, L. S. Dorneles "Magnetism in hafnium dioxide" *Physical Review B* **72** (2005) 024450.

[72] A. K. Rumaiz, B. Ali, A. Ceylan, M. Boggs, T. Beebe, S. Ismat Shah "Experimental studies on vacancy induced ferromagnetism in undoped TiO₂" *Solid State Communications* **144** (2007) 334.

[73] D. Kim, J. Hong, Y. R. Park and K. J. Kim "The origin of oxygen vacancy induced ferromagnetism in undoped TiO₂" *Journal of Physics Condensed Matter* **21** (2009) 195405.

[74] A. Sundaresan, C.N.R. Rao "Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles" *Nano Today* **4** (2009) 96.

[75] H. Ohno "Making non magnetic semiconductors ferromagnetic" *Science* **281** (1998) 951.

[76] B. D. Cullity, C. D. Graham "Introduction to magnetic materials".

[77] X. Batlle , M. García del Muro , J. Tejada , H. Pfeiffer , P. Görnert , E. Sinn "Magnetic study of M-type doped barium ferrite nanocrystalline powders" *Journal of Applied Physics* **74** (1993) 3333.

[78] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff Jr, S. Foner "Surface Spin Disorder in NiFe₂O₄ Nanoparticles" *Physical Review Letters* **77** (1996) 394.

- [79] M.H. Sousa, E. Hasmonay, J. Depeyrot, F.A. Tourinho, J.-C. Bacri, E. Dubois, R. Perzynski, Yu.L. Raikhe "NiFe₂O₄ nanoparticles in ferrofluids: evidence of spin disorder in the surface layer" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **242-245** (2002) 572.
- [80] R.H Kodama "Magnetic nanoparticles" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200** (1999) 359.
- [81] X. Batlle , M. García del Muro , J. Tejada , H. Pfeiffer , P. Görnert, E. Sinn "Magnetic study of M-type doped barium ferrite nanocrystalline powders" *Journal of Applied Physics* **74** (1993) 3333.
- [82] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostikas "Size-dependent magnetic properties of MnFe₂O₄ fine particles synthesized by coprecipitation" *Physical Review B* **54** (1996) 9288.
- [83] C.Vazquez- Vazquez, M.A. López-Quintela, M.C. Buján-Núñez, J.Rivas. "Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles" *Journal of Nanoparticles Research* **13** (2010) 1663.
- [84] K. Maaz, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, M.F. Bertino "Temperature dependent coercivity and magnetization of nickel ferrite nanoparticles" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **322** (2010) 2199.
- [85] .H. Morrish, J. L. Dormann, D.Fiorani. Studies of magnetic properties of fine particles and their relevance to materials Science, *El sevier-science Publishers, Amsterdam* 1992 p 181.
- [86] A. E. Berkowitz, J. A. Lahut, I. S. Jacobs, L. M. Levinson, D. W. Forester "Spin Pinning at Ferrite-Organic Interfaces" *Physical Review Letters* **34** (1975) 594.
- [87] A.E. Berkowitz, R.H. Kodama, Salah A. Makhlof, F.T. Parker, F.E. Spada, E.J. McNiff Jr., S. Foner "Anomalous properties of magnetic nanoparticles" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **196-197** (1999) 591.
- [88] H. Wang, T. Zhu, K. Zhao, W. N. Wang, C. S. Wang, Y. J. Wang, W. S. Zhan "Surface spin glass and exchange bias in Fe₃O₄ nanoparticles compacted under high pressure" *Physical Review B* **70** (2004) 092409.

- [89] S. D. Tiwari, K. P. Rajeev "Signatures of spin-glass freezing in NiO nanoparticles" *Physical Review B* **72** (2005) 104433.
- [90] E.C. Sousa, C.R. Alves, R. Aquino, M.H. Sousa, G.F. Goya, H.R. Rechenberg, F.A. Tourinho, J. Depeyrot "Experimental evidence of surface effects in the magnetic dynamics behavior of ferrite nanoparticles" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **289** (2005) 118.
- [91] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró "Exchange bias in nanostructures" *Physics Reports* **422** (2005) 65.
- [92] M. Bañobre-López, A. Teijeiro, J. Rivas "Magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment" *Reports of Practical Oncology and Radiotherapy* (2013).
- [93] T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. Von Rechenberg "Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **293** (2005) 483.
- [94] J. W. Hubbard, F. Orange, M.J. Guenther, J. M. Mabry, C. M. Sahagun, C. Rinaldi "Curing of a Bisphenol E Based Cyanate Ester Using Magnetic Nanoparticles as an Internal Heat Source through Induction Heating" *Applied Materials and Interfaces* Nov (2013).
- [95] J. Carrey, B. Mehdaoui and M. Respaud "Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization" *Journal of Applied Physics* **109** (2011) 083921.
- [96] L.Y. Zhang, H.G. Gu, X.M. Wang "Magnetite ferrofluid with high specific absorption rate for application in hyperthermia" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **311** (2007) 228.
- [97] Z. Li, M. Kawashita, N. Araki, M. Mitsumori, M. Hiraoka, M. Doi "Magnetite nanoparticles with high heating efficiencies for application in the hyperthermia of cancer" *Materials Science and Engineering: C* **30** (2010) 990.
- [98] N. Riaz, F.K. Chong, B. K. Dutta, Z. B. Man, M. S. Khan, E.Nurlaela "Photodegradation of Orange II under visible light using Cu-Ni/TiO₂: Effect of calcination temperature" *Chemical Engineering Journal* **185-186** (2012) 108.
- [99] http://www.heraeusnoblelight.com/en/applications/arcflashlamps_1/af_photovoltaics/af_photovoltaics_1.aspx.

- [100] S.A. Seyyed Ebrahimi, J. Azadmanjiri "Evaluation of NiFe₂O₄ ferrite nanocrystalline powder synthesized by a sol-gel auto-combustion method" *Journal of Non-Crystalline Solids* **353** (2007) 802.
- [101] M. Srivastava, S. Chaubey, A. K. Ojha "Investigation on size dependent structural and magnetic behavior of nickel ferrite nanoparticles prepared by sol-gel and hydrothermal methods" *Materials Chemistry and Physics* **118** (2009) 174.
- [102] D.H. Chen, X. R. He "Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method" *Materials Research Bulletin* **36** (2001) 1369.
- [103] X.Z. Ding, Z.-Z. Qi, Y.-Z. He "Effect of hydrolysis water on the preparation of nanocrystalline titania powders via a sol-gel process" *Journal of Materials Science Letters* **14** (1995) 21.
- [104] S. Mahshid, M. Askari, M. Sasani Ghamsari "Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution" *Journal of Materials Processing Technology* **189** (2007) 296.
- [105] M. Kooti, A. Naghdi Sedeh "Synthesis and Characterization of NiFe₂O₄ Magnetic Nanoparticles by Combustion Method" *Journal of Materials Science & Technology* **29** (2013) 34.
- [106] J. Huo, M. Wei "Characterization and magnetic properties of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by hydrothermal method" *Materials Letters* **63** (2009) 1183.
- [107] L. Wang, X. Wang, J. Luo, B. N. Wanjala, C. Wang, N.A. Chernova, M.H. Engelhard, Y. Liu, IT. Bae, C.J. Zhong "Core-shell structures magnetic ternary nanocubes" *Journal of American Chemical Society* **132** (2010) 17686.
- [108] A. Ahlawat, V.G. Sathe, V.R. Reddy, A. Gupta "Mossbauer, Raman and X-ray diffraction studies of superparamagnetic NiFe₂O₄ nanoparticles prepared by sol-gel auto-combustion method" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323** (2011) 2049.
- [109] Abdullah Ceylan, Sadan Ozcan, C. Ni, S. Ismat Shah "Solid state reaction synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticles" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320** (2008) 857.

[110] T Belin, N Guigue-Millot, T Caillot, D Aymes, J.C Niepce "Influence of Grain Size, Oxygen Stoichiometry, and Synthesis Conditions on the γ -Fe₂O₃ Vacancies Ordering and Lattice Parameters" *Journal of Solid State Chemistry* **163** (2002) 459.

[111] G. F. Goya , T. S. Berquó , F. C. Fonseca, M. P. Morales "Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles " *Journal of Applied Physics* **94** (2003) 3520.

[112] M Andrés Vergés, R Costo, A G Roca, J F Marco, G F Goya, C J Serna and M P Morales "Uniform and water stable magnetite nanoparticles with diameters around the monodomain-multidomain limit" *Journal of Physics D: Applied Physics* **41** (2008) 134003.

[113] D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio , A. Corrias "A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe₂O₄ (M = Mn, Co, Ni)" *Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009) 8606.

[114] P. P. Vaishnava , R. Tackett , A. Dixit , C. Sudakar , R. Naik and G. Lawes "Magnetic relaxation and dissipative heating in ferrofluids " *Journal of Applied Physics* **102** (2007) 063914.

[115] D. Kechrakos and K. N. Trohidou "Magnetic properties of dipolar interacting single-domain particles" *Physical Review B* **58** (1998) 12169.

[116] Weili Luo, Sidney R. Nagel, T. F. Rosenbaum, and R. E. Rosensweig "Dipole interactions with random anisotropy in a frozen ferrofluid" *Physical Review Letters* **67** (1991) 2721.

[117] E. Dubois, R. Perzynski M. H Sousa, F. A. Tourinho, R. Aquino, J. Depeyrot "Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles " *Physical Review B* **72** (2005) 184435.

[118] K. Mandal, Subarna Mitra and P. Anil Kumar "Deviation from Bloch T^{3/2} law in ferrite nanoparticles" *Journal of Europhysics Letters* **75** (2006) 618.

[119] M. Coşkun , M. Korkmaz , T. Firat , G. H. Jaffari , S. I. Shah "Synthesis of SiO₂ coated NiFe₂O₄ nanoparticles and the effect of SiO₂ shell thickness on the magnetic properties" *Journal of Applied Physics* **107** (2010) 09B523.

- [120] Subarna Mitra, K. Mandal, P. Anil Kumar "Temperature dependence of magnetic properties of NiFe₂O₄ nanoparticles embeded in SiO₂ matrix" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **306** (2006) 254.
- [121] L. Guang-She, L. Li-Ping, R.L. Smith Jr., H. Inomata "Characterization of the dispersion process for NiFe₂O₄ nanocrystals in a silica matrix with infrared spectroscopy and electron paramagnetic resonance" *Journal of Molecular Structure* **560** (2001) 87.
- [122] J R L de Almeida, D J Thouless "Stability of the Sherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model" *Journal of Physics A: Mathematical and General* **11** (1978) 983.
- [123] H. Chen, L. Liu, Z. Li, Y. Wei, X. Meng, C. Wang, G. Chen, F. Du "Spin-glass-like behavior in rhombohedral Li[Li_(1/3-x/3)Mn_(2/3-2x/3)Ni_x]O₂ (x = 0.4)" *Journal of Alloys and Compounds* **506** (2010) 488.
- [124] R. H. Kodama , A. E. Berkowitz , E. J. McNiff Jr. , S. Foner "Surface spin disorder in ferrite nanoparticles (invited)" *Journal of Applied Physics* **81** (1997) 5552 .
- [125] R. H. Kodama and A. E. Berkowitz E. J. McNiff, Jr. S. Foner "Surface Spin Disorder in NiFe₂O₄ Nanoparticles" *Physical Review Letters* **77** (1996) 394.
- [126] H. Wang, T. Zhu, K. Zhao, W. N. Wang, C. S. Wang Y. J. Wang, W. S. Zhan "Surface spin glass and exchange bias in Fe₃O₄ nanoparticles compacted under high pressure" *Physical Review B* **70** (204) 092409.
- [127] A. Mumtaz, K. Maaz, B. Janjua, S.K. Hasanain, M.F. Bertino "Exchange bias and vertical shift in CoFe₂O₄ nanoparticles" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **313** (2007) 266.
- [128] M. Fraune , U. Rüdiger , G. Güntherodt , S. Cardoso, P. Freitas "Size dependence of the exchange bias field in NiO/Ni nanostructures" *Applied Physics Letters* **77** (2000) 3815.
- [129] C.N Chinnasamy, A Narayanasamy, N Ponpandian, R Justin Joseyphus, B Jeyadevan, K Tohji, K Chattopadhyay "Grain size effect on the Néel temperature and magnetic properties of nanocrystalline NiFe₂O₄ spinel" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **238** (2002) 281.
- [130] S.E. Ziemniak, L.M. Anovitz, R.A. Castelli, W.D. Porter "Magnetic contribution to heat capacity and entropy of nickel ferrite (NiFe₂O₄)" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68** (2007) 10.

- [131] I. Baker , Q. Zeng , W. Li, C. R. Sullivan “Heat deposition in iron oxide and iron nanoparticles for localized hyperthermia” *Journal of Applied Physics* **99** (2006) 08H106.
- [132] S. Inaba, S. Oda, K. Morinaga “Heat capacity of oxide glasses measured by AC calorimetry” *Journal of Non-Crystalline Solids* **306** (2002) 42.
- [133] R. Hergt, S. Dutz, M.Röder “Effects of size distribution on hysteresis losses of magnetic nanoparticles for hyperthermia Nanopartículas de TiO₂” *Journal of Physics Condensed Matter* **20** (2008) 385214.
- [134] X. Bu, G. Zhang, C.Zhang “Effect of nitrogen doping on anatase–rutile phase transformation of TiO₂” *Applied Surface Science* **258** (2012) 7997.
- [135] R. Alexandrescu, M. Scarisoreanu, I. Morjan, R. Birjega, C. Fleaca, C. Luculescu, I. Soare, O. Cretu, C.C. Negrila, N. Lazarescu, V. Ciupina “Preparation and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles by the laser pyrolysis of N₂O-containing gas mixtures” *Applied Surface Science* **255** (2009) 5373.
- [136] Z. Li, W. Shen, W. He, X. Zu “Effect of Fe-doped TiO₂ nanoparticle derived from modified hydrothermal process on the photocatalytic degradation performance on methylene blue” *Journal of Hazardous Materials* **155** (2008) 590.
- [137] A. Sclafani, J. M. Herrmann “Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions” *Journal of Physics Chemistry* **100** (1996) 13655.
- [138] T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, S. Sugihara “Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping” *Applied Catalysis B: Environmental* **42** (2003) 403.
- [139] R Arroyo, G Córdoba, J Padilla, V.H Lara “Influence of manganese ions on the anatase–rutile phase transition of TiO₂ prepared by the sol–gel process” *Materials Letters* **54** (2002) 397.
- [140] K. I. Hadjiivanov, D. G. Klissurski “Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts” *Chemical Society Reviews* **25** (1996) 61.

- [141] E. Setiawati, K. Kawano "Stabilization of anatase phase in the rare earth; Eu and Sm ion doped nanoparticle TiO₂" *Journal of Alloys and Compounds* **451** (2008) 293.
- [142] T. Aguilar, J. Navas, R. Alcántara, C. Fernández-Lorenzo, J.J. Gallardo, G. Blanco, J. Martín-Calleja "A route for the synthesis of Cu-doped TiO₂ nanoparticles with a very low band gap" *Chemical Physics Letters* **571** (2013) 49.
- [143] S. George, S. Pokhrel, Z. Ji, B. L. Henderson, T. Xia, L. Li, J. I. Zink, A. E. Nel, L. Mädler "Role of Fe Doping in Tuning the Band Gap of TiO₂ for the Photo-Oxidation-Induced Cytotoxicity Paradigm" *Journal of American Chemical Society* **133** (2011) 11270.
- [144] L. Li, C. Y. Liu "Facile synthesis of anatase-brookite mixed phase N-doped TiO₂ nanoparticles with high visible light photocatalytic activity" *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009** (2009) 3727.
- [145] B. Choudhury, B. Borah, A. Choudhury "Extending Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles to Visible Region of Illumination by Doping of Cerium" *Photochemistry and Photobiology* **88** (2012) 257.
- [146] Q. L. Chen, B. Li, G. Zheng, K. H. He, A. S. Zheng "First-principles calculations on electronic structures of Fe-vacancy-codoped TiO₂ anatase (1 0 1) surface" *Physica B: Condensed Matter* **406** (2011) 3841.
- [147] M. Fleischhammer, M. Panthöfer, W. Tremel "The solubility of Co in TiO₂ anatase and rutile and its effect on the magnetic properties" *Journal of Solid State Chemistry* **182** (2009) 942.
- [148] Batakushna Santara, Bappaditya Pal and P. K. Giri "Signature of strong ferromagnetism and optical properties of Co doped TiO₂ nanoparticles" *Journal of Applied Physics* **110** (2011) 114322.
- [149] Y. Tian, Y. Li, M. He, I. A. Putra, H. Peng, B. Yao, S. A. Cheong, T. Wu "Bound magnetic polarons and *p-d* exchange interaction in ferromagnetic insulating Cu-doped ZnO" *Applied Physics Letters* **98** (2011) 162503.

- [150] M. Parras, A.Varela, R.Cortés-Gil, K. Boulahya, A. Hernando, J. M. González- Calbet "Room-Temperature Ferromagnetism in Reduced Rutile $\text{TiO}_{2-\delta}$ Nanoparticles" *Journal of Physical Chemistry Letters* **4** (2013) 2171.
- [151] J. Kuljanin-Jakovljević, M. Radoičić, T. Radetić, Z. Konstantinović, Z. V. Šaponjić, J. Nedeljković "Presence of Room Temperature Ferromagnetism in Co^{2+} Doped TiO_2 Nanoparticles Synthesized through Shape Transformation" *Journal of Physics Chemistry C* **113** (2009) 21029.
- [152] K. M. Reddy, A. Punnoose "Mapping ferromagnetism in $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$: Role of preparation temperature (200–900°C) and doping concentration($0.00015 \leq x \leq 0.1$)" *Journal of Applied Physics* **101** (2007) 09H112.
- [153] S.D. Delekar, H.M. Yadav, S.N. Achary, S.S. Meena, S.H. Pawar "Structural refinement and photocatalytic activity of Fe-doped anatase TiO_2 nanoparticles" *Applied Surface Science* **263** (2012) 536.
- [154] K. Melghit, K. Bouziane "Low-Temperature Preparation and Magnetic Properties of Nanoparticle Iron-Doped Anatase TiO_2 " *Journal of American Ceramic Society* **90** (2007) 2113.
- [155] E. Sakai, K. Amemiya, A. Chikamatsu, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa "X-ray absorption and magnetic circular dichroism characterization of Fe-doped TiO_2 thin films" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **333** (2013) 130.
- [156] Y. Zhang, J. Wan, Y. Ke "A novel approach of preparing TiO_2 films at low temperature and its application in photocatalytic degradation of methyl orange" *Journal of Hazardous Materials* **177** (2010) 750.
- [157] X. Z. Li, H. Liu, L. F. Cheng, H. J. Tong "Photocatalytic Oxidation Using a New Catalys TiO_2 Microsphere for Water and Wastewater Treatment" *Environmental Science and Technology* **37** (2003) 3989.
- [158] C. S. Turchi, D. F. Ollis "Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack" *Journal of Catalysis* **122** (1990) 178.
- [159] C. Hui, C. Shen, J.Tian, L. Bao, H. Ding, C. Li, Y. Tian, X. Shi, Hong-Jun Gao "Core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanoparticles synthesized with well-dispersed hydrophilic Fe_3O_4 seeds" *Nanoscale* **3** (2011) 701.

