

Projecte final de carrera

**Enginyeria de Materials**

# Síntesi i caracterització de nanopartícules d'òxid de cobalt

## MEMÒRIA

Autora: Jordina Fornell Beringues  
Directors: Maria Dolors Baró Mariné  
Germán Salazar-Álvarez  
Convocatòria: Juny 2007

## ÍNDIX

SÍMBOLS I ACRÒNIMS.....	1
1. QUÈ SÓN LES NANOPARTÍCULES.....	2
1.1 Algunes aplicacions.....	3
1.2 Síntesi de nanocristalls.....	4
1.3 Efecte dels lligands i del control de la forma de la partícula.....	5
1.4 Propietats físiques.....	5
1.4.1 Propietats magnètiques.....	5
1.4.2 Propietats mecàniques.....	6
1.4.3 Propietats electròniques.....	7
2. NANOPARTÍCULES MAGNÈTIQUES.....	9
2.1 Efectes magnètics a escala nanomètrica.....	9
2.2 Mètodes de preparació de nanopartícules magnètiques.....	14
2.2.1 Síntesi per precipitació.....	15
2.2.2 Processos sol-gel.....	16
2.2.3 Microemulsions.....	16
2.2.4 Procés hidrotermal o solvotermal.....	17
3. MATERIALS ANTIFERROMAGNÈTICS.....	19
3.1 Interacció de bescanvi polaritzada.....	20
3.2 Medis de gravació magnètics de capes acoblades antiferromagnèticament.....	23
4. NANOPARTÍCULES D'ÒXID DE COBALT.....	25
4.1 Fases estables.....	26
4.1.1 CoO sal de roca (fcc).....	26
4.1.2 Espinel·la $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	29
4.2 Fases metaestables.....	31
4.2.1 Würtzita CoO (hcp).....	31
4.2.2 CoO blenda de zinc (fcc).....	33
5. CARACTERITZACIÓ DEL MATERIAL.....	35
5.1 Microscòpia electrònica de transmissió (TEM).....	37

5.2	Difracció de raig X (XRD).....	37
5.2.1	Formulació de Bragg de la difracció de raig X per un cristall.....	37
5.2.2	El difractòmetre de pols.....	38
5.2.3	Anàlisi de la microestructura amb la tècnica de raigs .....	40
5.2.3.1	Identificació de fases de la mostra.....	40
5.2.3.2	Ajust dels pics de difracció: grandària i microdeformacions dels cristallets.....	41
6.	SECCIÓ EXPERIMENTAL.....	43
6.1	Obtenció de mostres.....	43
6.1.1	Procediment.....	43
6.2	Preparació de mostres per l'anàlisi mitjançant TEM.....	45
6.3	Anàlisi de les fases presents en la mostra mitjançant el MAUD.....	45
7.	RESULTATS EXPERIMENTALS.....	47
7.1	En funció del surfactant utilitzat.....	48
7.1.1	Utilitzant $\text{Co}(\text{acac})_3$ .....	48
7.1.1.1	Amb oleil-amina.....	48
7.1.1.2	Amb àcid-oleic.....	50
7.2	En funció del solvent utilitzat.....	51
7.2.1	Utilitzant $\text{Co}(\text{acac})_3$ .....	51
7.2.1.1	Temps de reacció de 30 minuts.....	51
7.2.1.2	Temps de reacció de 60 minuts.....	52
7.2.1.3	Temps de reacció de 90 minuts.....	54
7.2.2	Utilitzant $\text{Co}(\text{acac})_2$ .....	55
7.2.2.1	Temps de reacció de 40 minuts.....	55
7.2.2.2	Temps de reacció de 60 minuts.....	56
7.3	En funció de la temperatura.....	58
7.3.1	Utilitzant $\text{Co}(\text{acac})_3$ .....	58
7.3.1.1	Benzil- èter.....	58
7.3.2	Utilitzant $\text{Co}(\text{acac})_2$ .....	62
7.3.2.1	Decanol.....	62
7.4	En funció del temps de reacció.....	63

---

7.4.1	Utilitzant Co(acac) <sub>3</sub> .....	63
7.4.1.1	Benzil- èter.....	63
7.4.1.2	Octadecè.....	66
7.4.2	Utilitzant Co(acac) <sub>2</sub> .....	68
7.4.2.1	Fenil- èter.....	68
7.4.2.2	Decanol.....	69
7.4.2.3	Octadecè.....	71
7.5	Microfotografies TEM.....	73
8.	DISCUSSIÓ DE RESULTATS.....	77
8.1	Elecció de surfactant.....	77
8.2	Variant el solvent.....	78
8.3	Variant la temperatura d'ebullició.....	80
8.4	Variant el temps de reacció.....	81
8.5	Evolució de la grandària de partícula.....	82
9.	PRESSUPOST.....	83
10.	IMPACTE AMBIENTAL.....	85
10.1	Impacte ambiental per consum energètic.....	86
10.2	Gestió de residus.....	87
11.	CONCLUSIONS.....	89
	REFERÈNCIES.....	91
	ANNEX.....	96

L'objectiu d'aquest projecte és sintetitzar i caracteritzar nanopartícules d'òxid de cobalt. Ens interessa estudiar diferents isomorfes de monòxid de cobalt (CoO) ja que són materials nous i se'n desconeixen les seves propietats; en algunes investigacions s'intueix un comportament antiferromagnètic la qual cosa les fa especialment interessants per aplicacions magnètiques.

Mitjançant la síntesi a partir d'un precursor organometàl·lic volem obtenir fases pures de CoO sense Co metàl·lic ni  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ja que si hi ha impureses les propietats magnètiques es veuen alterades.

En una primera fase intentem obtenir nanopartícules de CoO amb fase würtzita; en aquest primer bloc modifiquem el surfactant i la quantitat d'aquest.

En un segon bloc, variem el solvent utilitzat per intentar trobar quin d'ells afavoreix la formació d'aquestes fases.

En un tercer i quart bloc, sota les mateixes condicions, variem el temps de reacció i la temperatura de reacció respectivament, per tal d'estudiar l'evolució dels sistemes (grandària de cristallet, microtensions i evolució del percentatge de cada fase).

Analitzem les mostres per raig X per saber la composició (% de cada fase) i la microestructura de les mostres; seguidament, elegim les mostres que tenen un percentatge més alt d'una sola fase i les analitzem mitjançant microscòpia de transmissió d'electrons (TEM).

Hem aconseguit sintetitzar nanopartícules d'òxid de cobalt en fases pures de würtzita i sal de roca; l'estructura de blenda de zinc l'hem aconseguit amb una puresa del 95%.

## **AGRAÏMENTS**

A tota la gent del grup de Física dels Materials II i, molt especialment al Germán i a la Dolors, tant per la seva ajuda científica com per la paciència que han tingut durant tot aquest temps.

Al Àngel i els habituals del servei de raigs X.

Al servei de microscòpia de la UAB.

Finalment, donar gràcies a la meva família i als meus amics, especialment al Sergi, a la Montse i al Jordi, per escoltar-me i ajudar-me sempre que els he necessitat.

Aquest projecte s'ha dut a terme gràcies al suport econòmic del CICYT (MAT 2004-01679), i de l' Institut Català de Nanotecnologia.

## SÍMBOLS I ACRÒNIMS

### Símbols

$E_f$	energia potencial
$E_{tot}$	energia total
$H$	camp magnètic
$H_c$	camp coercitiu
$H_e$	camp de bescanvi polaritzat
$k$	constant d'anisotropi
$k_B$	constant de Boltzman
$k_{sp}$	constant de solubilitat
$k_y$	constant del material
$M$	magnetització
$M_r$	magnetització residual
$M_s$	magnetització de saturació
$n$	ordre de reflexió
$T_B$	temperatura de bloqueig
$T_N$	temperatura de Néel
$T_T$	temperatura de transició
$v$	volum
$\theta$	angle d'incidència
$\lambda$	longitud d'ona
$\rho$	densitat
$\sigma_0$	constant del material
$\sigma_y$	límit elàstic
$\chi$	susceptibilitat magnètica

### Acrònims

AFM	Antiferromagnètic
BE	Benzil- éter
CBED	Feix convergent de difracció d'electrons
Co(acac) <sub>2</sub>	acetil acetonat de cobalt II
Co(acac) <sub>3</sub>	acetil acetonat de cobalt III
FC	refredant en camp
FE	Fenil- éter
fcc	cúbica centrada a les cares
FM	Ferromagnètic
hcp	hexagonal compacta
HRTEM	microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució
NC	Nanocristall
NP	Nanopartícula
OlNH <sub>2</sub>	oleil amina
OlOH	àcid oleic
PL	fotoluminescència
QYs	rendiment quàntic
SAED	difracció d'electrons d'una àrea seleccionada
SI	sistema internacional d'unitats
SPM	superparamagnètic
SQUID	interferència quàntica semiconductora
TEM	microscòpia electrònica de transmissió
WZ	würtzita
XRD	difracció de raigs
ZFC	refredant sense camp

## 1. QUÈ SÓN LES NANOPARTÍCULES?

Les nanopartícules són partícules microscòpiques la grandària de les quals és inferior a 100 nanòmetres.

Les propietats de les nanopartícules en funció de la grandària són observades en el confinament quàntic, en partícules semiconductores, en la ressonància de plasma, en algunes partícules metàl·liques i en el superparamagnetisme en els materials magnètics.

Aquesta variació de les propietats del material quan la grandària de partícula s'aproxima a l'escala nanomètrica ve donada per la relació entre el percentatge d'àtoms superficials i els àtoms totals de la partícula. Tal i com s'observa en la figura 1, a mesura que augmentem la grandària de partícula el percentatge d'àtoms superficials es va reduint i esdevé menys significatiu (1).

S'han obtingut nanopartícules metàl·liques, dielèctriques i semiconductores, i també estructures híbrides. Les nanoesferes, les nanobarres i els nanocubs són només algunes de les estructures que han estat produïdes.

Actualment, la investigació de nanopartícules és una àrea extensa d'investigació científica degut a una àmplia varietat d'aplicacions en diversos camps: biomedicina, òptica i electrònica.

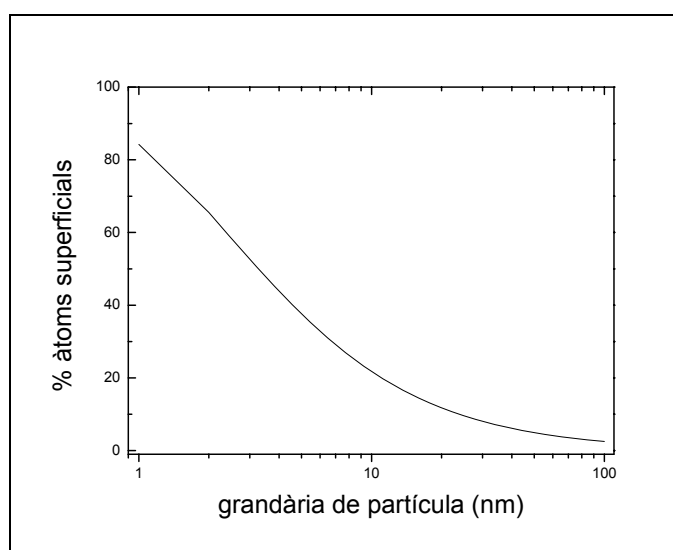


Figura 1: Variació del percentatge d'àtoms superficials en funció de la grandària de partícula.



### 1.1. Algunes aplicacions

Hi ha una àmplia gama de característiques que canvien quan la grandària de partícula es troba per sota de la grandària crítica. Aquesta grandària depèn de la naturalesa de cada material i gràcies a aquestes propietats obtenim aplicacions que varien en funció de la grandària. La taula 1 mostra les característiques de les nanopartícules que fan possible aplicacions diferents a les dels materials massius.

Propietats	Aplicació
Òptica	Capas anti-reflectants. Índex de refracció adaptat a la superfície. La llum dels sensors per fer diagnòsi de càncer.
Magnètica	Increment de la densitat d'emmagatzematge de dades. Les nanopartícules magnètiques milloren el detall i el contrast en imatges de ressonància magnètica.
Tèrmica	Realçar el traspàs tèrmic dels col·lectors solars en els tancs d'emmagatzematge. Millorar l'eficiència dels líquids refrigerants en transformadors .
Mecànica	Millorar la resistència de desgast. Noves propietats anti-corrosió. Nous materials estructurals més forts i lleugers .
Electrònica	Alt rendiment i components més petits. Dispositius més econòmics, més brillants i més eficients. Materials amb alta conductivitat .
Energia	Alta densitat d'energia i bateries més durables. Usos en emmagatzematge d'hidrogen utilitzant nanoclusters metàl·lics.  Energia renovable, rendiment de les cèl·lules solars més alt. Catalitzadors per millorar l'eficiència dels motors de combustió.
Biomèdica	Capas de plata anti-bacterianes en la protecció de ferides.  Sensors per detectar malalties.  Sistemes programats pel transport de medicaments. Canviar el gust i el color dels aliments.
Mediambiental	Netejar la contaminació del sol (ex: oli). Polímers biodegradables. Ajudes per la germinació. Tractament d'emissions industrials. Millorar l'eficiència de la filtració d'aigua.
Superficial	Els índex de dissolució dels materials són fortament dependents de la grandària. Activitat dels catalitzadors. Recobriments per a superfícies autonetejadores.

Taula 1: Propietats i aplicacions de les nanopartícules (2).

## 1.2. Síntesi de nanocristalls

El mètode més comú per la preparació de nanopartícules és la reducció química de sals de metalls de transició en presència d'agents estabilitzadors. Aquest mètode va ser publicat per primera vegada al 1857 per Faraday basant-se en la reducció de  $\text{AuCl}_4^-$  amb citrat sòdic (3).

La síntesi química és una manera ràpida d'obtenir col·loides a través d'una reacció simple; d'aquesta se n'obtenen nanoestructures més cristal·lines que les obtingudes utilitzant tècniques litogràfiques ja que podem controlar amb facilitat els paràmetres de la reacció química. El fet que la grandària de partícula pugui modificar-se canviant les condicions experimentals va ajudar molt en la investigació de les propietats magnètiques del material des de l'escala quasi atòmica fins a la massissa.

Típicament, el mecanisme de formació de nanopartícules metàl·liques es basa en primer lloc en la reducció de la sal metàl·lica a l'àtom zerovalent corresponent. A continuació, aquests àtoms actuen com a centres de nucleació donant lloc a un clúster, el creixement del qual continuarà a mesura que es mantingui el subministrament d'àtoms, formant d'aquesta manera la partícula. No obstant això, els col·loides només són estables cinèticament, per aquesta raó és necessari estabilitzar les partícules. Immediatament la partícula s'envolta de molècules estabilitzadores que s'absorbeixen a la superfície de la partícula, i d'aquesta manera prevenen l'aglomeració (figura 2).

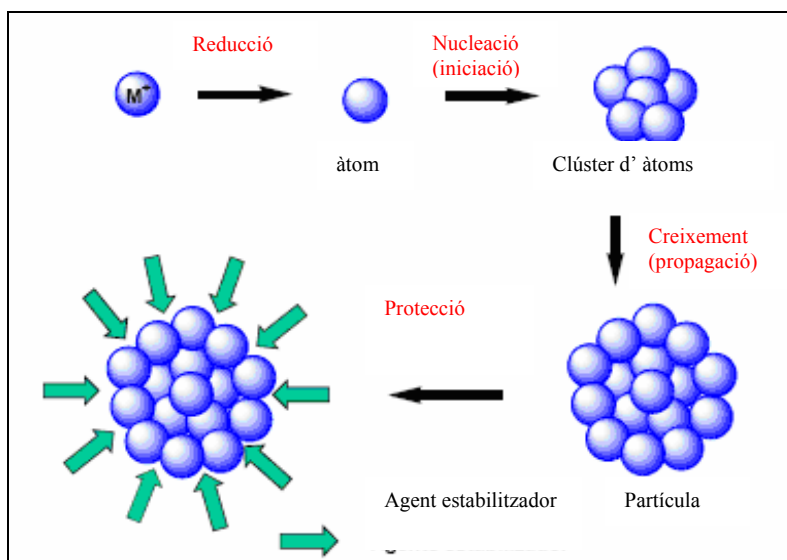


Figura 2: Fases en la formació de partícules metàl·liques protegides (3).

### 1.3. Efecte dels lligands i del control de la forma de la partícula

Els lligands o els surfactants proporcionen capes estables que controlen la solubilitat de la nanopartícula, impeding agregacions i l'oxidació de la superfície. Els cúmuls magnètics petits són estabilitzats amb petits lligands com CO o piridina. Les partícules ferromagnètiques grans han de ser estabilitzades per lligands massics per evitar aglomeracions degudes a les fortes interaccions magnètiques. Les molècules del lligand també tenen un paper important controlant el ritme de creixement de la partícula; en molts casos també determinen la forma i l'estructura del producte final.

Les molècules de surfactant són utilitzades per adherir-se a la superfície de les nanopartícules sense canviar-ne les propietats internes del material; per contra, experiments amb Fe mostren que el surfactant ha afectat l'estructura interna del material (1).

La concentració del lligand també afecta els camins de reacció. Així, per exemple, diferents concentracions d'àcid oleic durant la descomposició de carbonil de cobalt donen lloc a la formació de nanocristalls ferromagnètics llargs o petits clústers que mostren antiferromagnetisme (figura 3) (1).

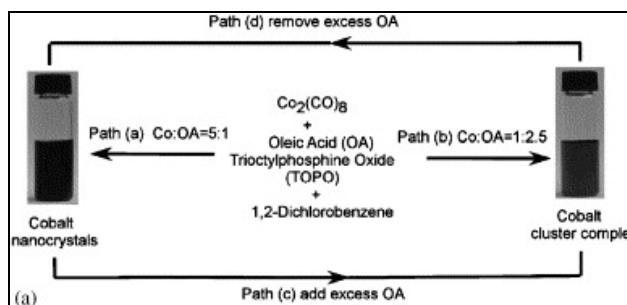


Figura 3: Diagrama esquemàtic que mostra els procediments experimentals utilitzats per sintetitzar nanocristalls i clústers de CoO utilitzant diferents concentracions de lligand (1).

### 1.4. Propietats físiques

Les propietats físiques, com poden ser les magnètiques, les mecàniques i les electròniques, dels materials nanomètrics es veuen molt afectades pel quocient superfície/volum.

#### 1.4.1. Propietats magnètiques

Pels metalls de transició FM, el moment magnètic és originat pels electrons desaparellats de l'orbital d. Per les partícules petites amb un alt quocient

superfície/volum seran els àtoms superficials els que conduiran els moments magnètics. En el cas de la síntesi química de nanocristalls (NC) hi ha poques dades dels moments magnètics en nanopartícules de metalls de transició, inclús amb aquesta informació hi continua havent ambigüitat ja que aquests moments magnètics poden venir donats per l'absorció d'ions o bé per l'efecte dels lligands superficials. Una altra manera de controlar les propietats magnètiques del material és modificar la superfície amb diferents materials.

La resposta dels moments magnètics sota un camp variant és un paràmetre important en aplicacions d'emmagatzematge de dades. A altes temperatures es produeixen canvis d'orientació en els moments magnètics i la magnetització es relaxa exponencialment quan es deixa d'aplicar un camp magnètic. La viscositat mesura la rapidesa amb què el sistema respon a un canvi de camp (1). A la secció 2.1 s'explicarà més detalladament aquest comportament.

#### 1.4.2. Propietats mecàniques

La llei de Hall-Petch relaciona la grandària de gra amb el límit elàstic del material i, per tant, la microduresa. L'equació de Hall-Petch és la següent;

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}}$$

on  $k_y$  i  $\sigma_0$  són constants del material,  $\sigma_y$  és el límit elàstic i  $d$  és la grandària de gra. Aquesta llei és vàlida en partícules mili- i micromètriques però, quan ens trobem en l'escala nanomètrica, s'observa que hi ha una relació inversa Hall-Petch. Per tant, sempre que disminuïm la grandària, la duresa i el límit elàstic també decreixen. Aquest fenomen es podria explicar a través de la hipòtesi que els límits de gra actuen com a obstacles en el moviment de dislocacions. Les dislocacions requereixen una gran quantitat d'energia per superar aquests obstacles ja que aquestes són portadores de la deformació plàstica; aquest fenomen es manifesta amb un augment de tensió en el material. Per grans molt petits, el mecanisme de deformació és diferent; la deformació plàstica no ve donada pel lliscament de dislocacions sinó pel lliscament atòmic dels límits de gra. En el règim a petita escala, aquest efecte tendeix a dominar degut al quocient més gran entre el límit de gra i l'estructura cristal·lina. Aquest mecanisme de deformació tendeix a ablanir el material.

### 1.4.3. Propietats electròniques

Els NC semiconductors més petits que el radi de Bohr del material massiu comporten excitacions electròniques en les tres dimensions. Les característiques fotofísiques dels NC són anàlogues a les d'una molècula gran.

Els efectes de confinament tridimensional col·lapsen la densitat contínua de l'estat massiu en els estats electrònics discrets del NC. La grandària finita del NC quantifica els valors de  $k$  permesos (figura 5 esquerra). El diàmetre del NC que decreix canvia el primer estat a valors més grans de  $k$  (vector d'ona) i augmenta la separació entre els estats. Això s'observa per un seguit de mostres de CdSe com un canvi blau en el límit d'absorció i separació més gran entre les transicions electròniques en disminuir el diàmetre del NC (fig 5A) (4,5). La preparació de mostres de NC monodispersats fa possible observar, assignar i supervisar l'evolució de la grandària d'una sèrie d'estats electrònics discrets (figura 5B). Aquestes mostres tenen fortes bandes d'emissió amb fotoluminiscència (PL) i rendiment quàntic (QYs) que va de 0.1 a 0.9 a 10 K. Recobrir el nucli del NC amb un semiconductor amb un gap gran millora les propietats electròniques i produeix un passivament de la capa superficial, obtenint-se QYs majors de 0.5 (6).

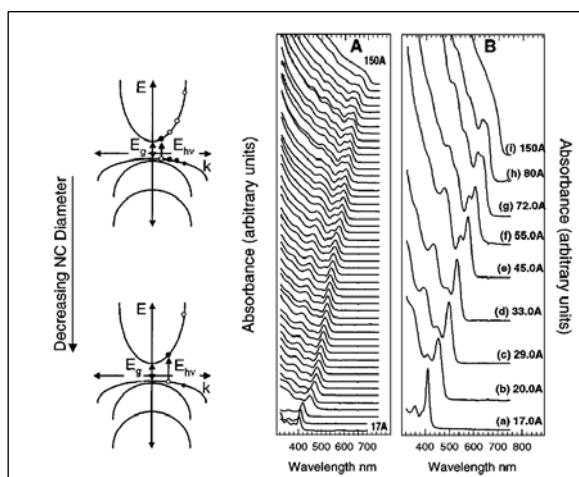


Figura 5: La conducció massiva i les bandes de valència per semiconductors s'assumeixen com a parabòliques en una aproximació de massa simple. Els diagrames d'energia (E versus  $k$ ) mostren la complexitat de la banda de valència pel cas de CdSe, important per assignar estats electrònics en els NC. La grandària finita dels NC quantifica els valors de  $k$  permesos. Disminuint el diàmetre del NC, canvia de lloc el primer estat a valors més grans de  $k$  i augmenta la separació entre estats (4).



## 2. NANOPARTÍCULES MAGNÈTIQUES

Les partícules magnètiques de petita grandària (inferior a 100 nm) estan atraient un interès tecnològic cada cop més elevat. Els imants són importants pels motors, pels transformadors de corrent elèctric, dispositius d'emmagatzematge de dades, electrònica, etc. La miniaturització és una de les bases més importants de la tecnologia moderna, la qual requereix petits imants de mida submicromètrica o nanomètrica.

A la natura només trobem tres elements ferromagnètics a temperatura ambient; Fe, Co i Ni (també podríem incloure el Gd que és ferromagnètic per sota els 16°C). A més a més, alguns compostos i aliatges de Mn, Cl i Eu poden mostrar comportament ferro- o ferrimagnètic.

### 2.1. Efectes magnètics a escala nanomètrica

El magnetisme és el resultat del moviment de càrregues; a més a més, les partícules (ex. electrons) tenen un moment magnètic intrínsec (spin) que determina el seu estat quàntic. Les propietats magnètiques d'un material es presenten principalment pel moviment d'electrons (pel moviment orbital i pel moviment d'espins); altres contribucions (ex: efectes de la nucleació) són molt més petites que la de l'electró. L'estructura electrònica i, per tant, el comportament magnètic de les nanopartícules depèn fortament de la grandària. Molts fenòmens físics que ajuden a determinar les propietats magnètiques es veuen alterats quan les partícules es troben en l'escala nano- i micromètrica.

Per mostrar els efectes de forma, estructura i grandària en les propietats magnètiques de les nanopartícules, primerament, descriurem els paràmetres més comuns de mesura magnètica:

- Tots els materials interaccionen amb un camp magnètic, aquestes interaccions es poden sentir atretes per un pol magnètic (ferro- i paramagnetisme) o repulsades (diamagnetisme).
- L'aplicació d'un camp magnètic (H) resulta en la magnetització (M) de la mostra, la qual pot ser mesurada per un aparell d'interferència quàntica superconductora (SQUID), un dels mètodes més emprats per estudiar les propietats magnètiques. Quan un ferromagnètic és magnetitzat aplicant un camp magnètic creixent, i després el camp decreix, la magnetització obtinguda no segueix la corba de magnetització inicial

corresponent al camp creixent. Aquest efecte irreversible s'anomena histèresi. En un cicle d'histèresi típic (figura 6), per estudiar el comportament magnètic s'aplica camp magnètic positiu i negatiu i s'observa com el material segueix una resposta diferent en la magnetització i en la desmagnetització.

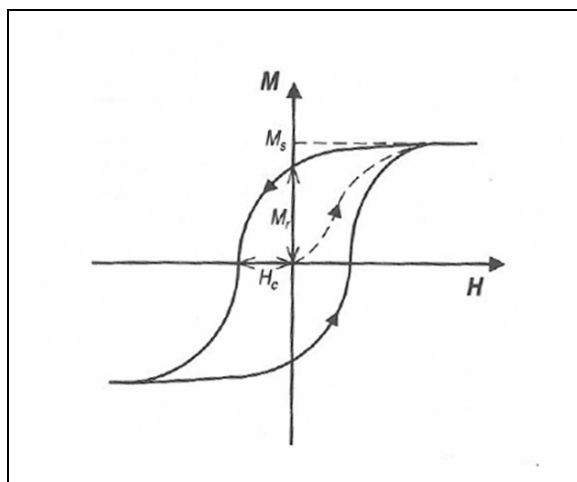


Figura 6: Cicle d'histèresi típic d'un material ferromagnètic i els paràmetres magnètics importants obtinguts en el cicle d'histèresi.

Al llarg del camp, la magnetització assoleix el seu moment màxim anomenat magnetització de saturació ( $M_s$ ). Els materials magnètics tenen una magnetització residual ( $M_r$ ) quan tornen al camp inicial. La cohercivitats caracteritzada ( $H_c$ ) el camp invers necessari per reduir la magnetització a zero. Les unitats magnètiques utilitzades són les del SI (sistema internacional) o cgs, un sistema més antic però encara molt utilitzat. La correlació d'aquestes unitats es mostra en la taula 2.

Unitats magnètiques	Cgs	SI
Camp magnètic H	Oe (oersted)	A/m
Magnetització M	emu/cm <sup>3</sup>	A/m
Inducció B	G (gauss)	T (tesla)
Inducció constant $\mu_0$	G/Oe	T/(A/m)

Taula 2: Unitats magnètiques en els sistemes Cgs i SI

Per minimitzar l'energia, els materials ferromagnètics macroscòpics es divideixen en dominis amb moments magnètics paral·lels. Dins del domini, els moments magnètics estan orientats en una direcció mentre que l'alineament dels spins en els dominis veïns és normalment antiparal·lel. Els dominis oposats són separats dels altres a través d'una paret de domini (Bloch wall). Quan la grandària de partícula es troba per sota d'un cert valor, la formació de parets de dominis esdevé energèticament desfavorable i la partícula FM només pot suportar un sol domini. Aquesta grandària crítica depèn del



material i es troba normalment en l'ordre de nanòmetres; per tant, les partícules magnètiques de grandària nanomètrica són normalment d'un sol domini (7).

La susceptibilitat magnètica ( $\chi$ ) definida com  $\chi = dM/dH$  s'utilitza per estimar l'eficiència del camp magnètic aplicat per magnetitzar el material. En molts casos,  $\chi$  depèn de la direcció en la qual ha estat mesurada; aquest fenomen s'anomena anisotropia magnètica. Quan hi ha anisotropia magnètica, la magnetització del sistema es decanta cap a una direcció determinada anomenada l'eix ràpid de magnetització. Per una partícula petita d'un únic domini, l'energia associada amb aquest alineament és anomenada energia anisotròpica i s'escriu així:  $E_a = KV\sin^2\Theta$ , on  $K$  és l'anisotropia constant,  $V$  el volum de partícula i  $\Theta$  l'angle entre el moment i l'eix fàcil (8).

Quan un camp magnètic extern interacciona amb una partícula amb només un domini s'afegeix energia potencial:  $E_f = -M_s \cdot H$  ( $M$  i  $H$  vectorials). Depenent de la direcció del camp magnètic respecte l'eix fàcil de la partícula, la resposta del moment de la partícula a un camp aplicat és diferent. Així, si el camp aplicat és perpendicular a l'eix fàcil, l'energia potencial de la partícula varia amb la força del camp aplicat tal com es mostra en la figura 7a.

La direcció d'equilibri del moment magnètic correspon al mínim de l'energia total d'alineament;  $E_{tot} = E_a + E_f$ . Quan  $H = 2KV/M_s$ , el moment s'alinea perpendicular a l'eix fàcil (és a dir, al llarg del camp aplicat) i la magnetització s'aproxima a la saturació. En les aproximacions  $M$  vs  $H$ , la magnetització del camp aplicat canvia linealment de  $-M_s$  a  $+M_s$  (figura 7c). Per tant, observem que quan apliquem camp magnètic perpendicular a l'eix fàcil en una partícula d'un sol domini no hi ha histèresi.

Per contra, quan el camp magnètic és aplicat paral·lelament a l'eix fàcil, el moment s'alinea paral·lelament o antiparal·lelament a la direcció del camp (figura 7b). L'alineament de la partícula al llarg del camp és energèticament favorable, no obstant, quan s'aplica un camp dèbil l'energia de la barrera bloqueja la magnetització inversa. L'altura de la barrera decreix quan s'incrementa el camp. A  $H = 2KV/M_s$  la barrera desapareix i el moment magnètic passa de ser antiparal·lel a ser paral·lel. Aquest comportament mostra un cicle d'histèresi quadrat amb coercitivitat  $H_C = 2KV/M_s$  (figura 7d). L'efecte del camp magnètic aplicat en altres angles que no són l'eix fàcil de la partícula pot ser avaluat d'una manera similar.

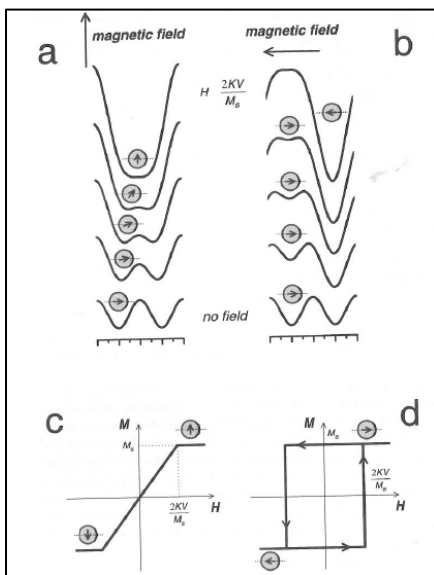
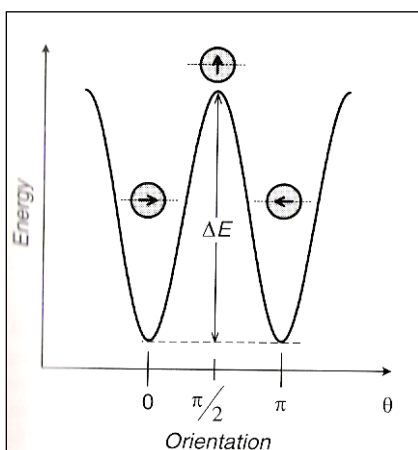


Figura 7: Dependència de l'energia potencial en la direcció del moment magnètic de la partícula en presència d'un camp magnètic extern (a) perpendicular i (b) paral·lel a l'eix fàcil de magnetització. Cicle d'histeresi per un camp aplicat perpendicular (c) i paral·lel (d) a l'eix fàcil de magnetització en una partícula monodomini (1).

- Ara considerarem les fluctuacions termals en el comportament de les partícules magnètiques molt petites.

En camp magnètic zero, l'energia de barrera,  $\Delta E$  ha de ser superada per aconseguir rotar la partícula (figura 8). L'alçada de la barrera és proporcional al volum de partícula;  $\Delta E = KV$ , i, quan la grandària de partícula decreix,  $\Delta E$  pot ser comparable a l'energia termal ( $k_B T$ , on  $k_B$  és la constant de Boltzmann); en aquest cas l'energia de barrera no pot fixar la direcció de magnetització i la rotació ocorre a causa de les fluctuacions termals; d'aquestes partícules se'n diu que són superparamagnètiques



(SPM).

Figura 8: Energia associada amb la rotació en la direcció de magnetització per una partícula magnètica uniaxial. El mínim correspon a l'alineament de la magnetització a través de l'eix fàcil.  $\Delta E$  representa l'energia de barrera de la rotació (1).

La coercitivitat d'una partícula SPM és zero ja que les fluctuacions termals provenen de l'existència d'una estabilització magnètica. Refredant una partícula SPM es redueix l'energia de les fluctuacions tèrmiques i, a certa temperatura, el moviment lliure de la magnetització esdevé bloquejat per l'anisotropia.

La temperatura de transició de SPM a FM s'anomena temperatura de bloqueig ( $T_B$ ). Aquesta temperatura de bloqueig està relacionada amb el volum de partícula i amb l'anisotropia (més o menys constant).  $K = 25k_B T_B / V$  (9). Es pot obtenir informació de la  $T_B$  mitjançant mesures refredant sense camp (ZFC) i refredant en camp (FC). En una mesura ZFC la mostra és refredada per sota de la que se suposa que ha de ser la  $T_B$ , llavors el sistema s'escalfa i la magnetització es mesura en funció de la temperatura aplicant un camp magnètic relativament baix. Mentre l'energia termal augmenta les partícules s'alineen amb el camp aplicat i la magnetització augmenta. A la  $T_B$  la magnetització és màxima.

En la mesura FC, una mostra és refredada en un camp magnètic petit i s'aconsegueix la fixació dels moments magnètics; llavors es treu el camp i es mesura la magnetització mentre s'escalfa la mostra. Per sota de la  $T_B$  el moviment dels moments és bloquejat per l'anisotropia, per tant, la partícula es troba en un estat ferromagnètic; per contra, si ens trobem per sobre de la  $T_B$ , la partícula es caracteritza per tenir un comportament superparamagnètic (10).

La coercitivitat d'una partícula magnètica depèn de la seva grandària. Així, si la partícula és suficientment gran com per aguantar una estructura multidomini, la magnetització inversa ocorre a través de la paret de domini (11). Aquest procés és relativament fàcil, i, per tant, la coercitivitat és baixa. D'altra banda, en una partícula monodomini, el canvi de magnetització pot succeir només amb la rotació coherent de spins i, per tant, una alta coercitivitat. (figura 9). Com s'observa a la figura, després d'una forta reducció de la grandària de partícula, l' $H_c$  s'anul·la a causa de l'aparició del SPM (s'incrementen les fluctuacions tèrmiques).

La coercitivitat decreixen quan es redueix la grandària de gra. Herzer (12) va demostrar que quan la grandària de gra es troba per sobre d'un cert valor ( $d_c$ ), la relació entre  $D$  i  $H_c$  és la convencional ( $H_c \sim 1/D$ ); mentre que quan ens trobem per sota de  $d_c$  la relació passa a ser  $H_c \sim D^6$ .

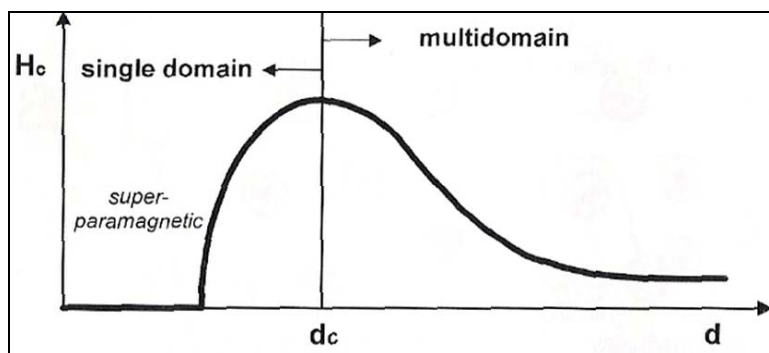


Figura 9: Coercitivitat vs grandària. La major cohercivitativitat correspon a la transició de monodomini a multidomini.

Una NP generalment té un sol domini, per tal d'estudiar-ne les propietats magnètiques individualment, tot tipus d'inhomogeneïtat ha de ser minimitzada, les interaccions entre partícules poden ser reduïdes utilitzant un solvent a baixa concentració (8).

En una distribució de partícules de diferents grandàries, la susceptibilitat inicial és més sensible a les partícules grans; per contra, a mesura que s'aproxima la saturació és més sensible a partícules més petites (13).

## 2.2. Mètodes de preparació de nanopartícules magnètiques

En la preparació de nanopartícules és molt important la grandària d'aquestes; una distribució de grandària petita o la monodispersió és molt desitjada ja que les propietats magnètiques són fortament dependents de la grandària de les partícules. Tot i així, també cal tenir en compte que el comportament magnètic de les partícules no depèn només de la composició química i de la grandària, sinó també de les modificacions cristal·lines i de la presència de defectes.

Encara que els diferents mètodes de preparació condueixen a nanopartícules amb diferències a l'estructura cristal·lina, la forma, etc., les tècniques de fabricació tenen una gran influència en les propietats magnètiques del material obtingut; de fet, hi ha molts exemples on la diferent preparació de materials nanocristal·lins amb grandària de gra similar exhibeixen propietats magnètiques molt diferents (1).

Tal com hem mencionat anteriorment, és molt important el mètode utilitzat per preparar les NP, ja que d'aquest en depenen les propietats finals de la NP i podem

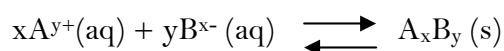
obtenir NP amb diferències a l'estructura cristal·lina i en la forma. Dividirem els mètodes de síntesi en quatre grans apartats (14):

2.2.1. Síntesi per precipitació: aquest mètode de síntesi és un dels més utilitzats antigament; la coprecipitació implica la nucleació, el creixement, i l'aglomeració de NP. És molt difícil estudiar aquests procediments per separat i entendre'n els mecanismes.

Les reaccions de coprecipitació tendeixen a exhibir les següents característiques:

- a. Els productes de les reaccions de precipitació són escassament solubles sota condicions de sobresaturació
- b. La nucleació és un pas clau en el procés de precipitació i en la formació de moltes partícules petites.
- c. Processos secundaris, com la maduració i l'agregació de partícules afecten la grandària, la morfologia i les propietats del producte.
- d. Les condicions de sobresaturació necessàries per induir a la precipitació són normalment el resultat de les reaccions químiques (quantitat de reactiu, la velocitat de remoguda)

Es pot obtenir sobresaturació mitjançant precipitació per nombrosos tipus de reaccions químiques (intercanvi, reducció, fotoreducció, oxidació, hidròlisi..) l'exemple que posem tot seguit és el cas d'una addició simple i la formació de l'electrolit  $A_xB_y$ .



sent la constant de solubilitat:

$$K_{\text{sp}} = (a_{\text{A}})^x(a_{\text{B}})^y$$

El valor de  $K_{\text{sp}}$  tendeix a valors baixos per molts hidròxids, carbonats i oxalats.

D'altra banda, la precipitació també depèn d'altres paràmetres com la solubilitat, la temperatura i la concentració.

Quan la precipitació comença es formen molts cristalls petits (nucleació), aquest cristalls tendeixen a agregar-se uns als altres per tal de formar partícules més grans i estables (creixement).

2.2.2. Processos sol-gel: Tradicionalment aquest mètode s'utilitza en la hidròlisi i la condensació de precursors alcòxids com Si (OEt)<sub>4</sub>. Aquest mètode no va prendre importància fins el 1930 quan Geffcken and Berger el van començar a utilitzar per preparar pel·lícules d'òxid. El procés sol-gel s'utilitza en un gran nombre d'aplicacions i tot seguit tractarem les característiques d'aquest mètode, basant-nos en la preparació de nanopartícules i dividint el procés en 6 passos.

- 1: Formació de la solució estable de l'alcòxid (el sol)
- 2: Congelació provinent de la formació d'una red d'òxid o alcòxid (el gel) per una reacció de policondensació o poliesterificació, increment de la viscositat de la solució.
- 3: Envelliment del gel (sinèresi) durant la reacció de policondensació, el gel es transforma en una massa sòlida.
- 4: Assecat del gel, quan l'aigua i els altres líquids volàtils s'eliminen del gel. Aquest és un procés complicat degut als canvis estructurals del gel.
- 5: Deshidratació, els grups M-OH són eliminats per calcinació a temperatura superior a 800°C.
- 6: Densificació i descomposició del gel a alta temperatura ( $T > 800^{\circ}\text{C}$ ). Els porus del gel són col·lapsats i les espècies orgàniques encara presents són volatilitzades. Aquest pas només es fa en la preparació de ceràmiques denses o vidres.

2.2.3. Microemulsions: Al 1943 Schulman i Hoar va trobar que les combinacions basades en aigua, oli, surfactant i un alcohol o una amina produïen solucions aparentment homogènies que van anomenar "microemulsions"(6). La fase d'oli, eren cadenes llargues d'hidrocarburs i els surfactants eren cadenes llargues de molècules orgàniques amb un cap hidrofílic i una cua hidrofòbica. Els surfactants són miscibles tant en aigua com en hidrocarburs, però quan es barreja amb un hidrocarbur, s'aprecia que l'orientació de les molècules de surfactant no és aleatòria, sinó que el surfactant, a través de les interaccions ió-dipol amb el cosurfactant polar, forma agregats esfèrics els quals tenen la part polar (iònica) orientada cap al centre. L'addició d'aigua al sistema pot causar que les agregacions es desplacin fins el centre de les molècules d'aigua (resultat de les interaccions dipol-dipol i iò-dipol) (figura 10).

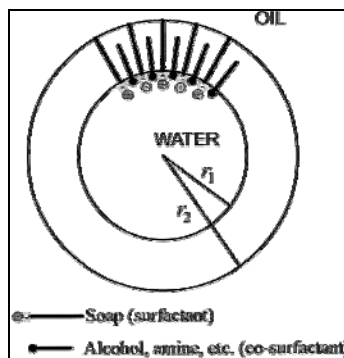


Figura 10: Model de Schulman d'una miscel·la inversa, publicat el 1943.

Després, Friberg va demostrar que l'orientació de les molècules en les microemulsions minimitza les tensions interfacials i conseqüentment, són termodinàmicament estables (20). Aquest fet distingeix les microemulsions de les macroemulsions conegudes per la seva inestabilitat. Les partícules obtingudes per aquest mètode són més polidispersades i menys cristal·lines degut a la baixa velocitat de nucleació i la baixa temperatura.

Per elegir un bon surfactant s'ha de tenir en compte que no reaccioni amb cap dels components de la solució; aquest aspecte és especialment rellevant quan el sistema conté agents reductors o oxidants.

2.2.4. Procés hidrotermal o solvotermal: En un recipient segellat, els solvents poden assolir temperatures per sobre de la d'ebullició a causa de l'augment de la pressió resultant de l'escalfament. L'execució d'una reacció química sota aquestes condicions s'anomena procés solvotermal o hidrotermal (quan el solvent és aigua).

El punt crític de l'aigua es troba al voltant dels 374°C i 218atm. Per sobre d'aquestes pressions i temperatures es diu que l'aigua es troba en un estat supercrític. Els fluids supercrítics exhibeixen característiques tant dels líquids com dels gasos. Les interfícies dels sòlids i dels fluids supercrítics careixen de tensió superficial; no obstant, els fluids supercrítics exhibeixen alta viscositat i dissolen fàcilment els compostos químics els quals, d'altra forma, tindrien solubilitats molt baixes a condicions ambient.

Alguns processos solvotermals impliquen la utilització de solvents supercrítics, però la majoria aprofiten la solubilitat i la reactivitat d'aquests compostos a temperatures i pressions elevades sense portar el solvent al seu punt crític.

En qualsevol cas, el procés solvotermal permet que molts materials inorgànics puguin ser preparats a temperatures per sota de les necessàries en les reaccions en estat sòlid

---

tradicionals. El producte d'aquest tipus de reaccions és generalment cristal·lí i no requereix tractaments posteriors.



### 3. MATERIALS ANTIFERROMAGNÈTICS

L'antiferromagnetisme és l'ordenament magnètic de tots els moments magnètics d'una mostra, en la mateixa direcció però en sentit invers (figura 11C). La figura 11 ens mostra l'alineament dels spins depenent del seu comportament magnètic.

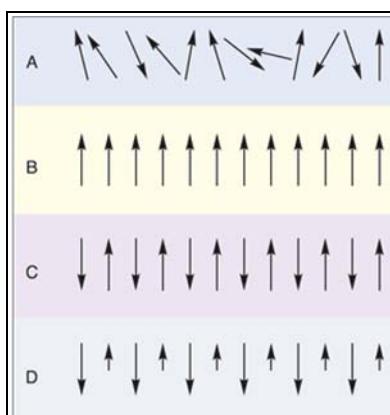


Figura 11: Tipus de magnetisme: (A) paramagnetisme (B) ferromagnetisme (C) antiferromagnetisme (D) ferrimagnetisme.

La temperatura per sobre de la qual no s'aprecia l'antiferromagnetisme s'anomena temperatura de Néel; per sobre d'aquesta temperatura els compostos són paramagnètics.

En sotmetre un material antiferromagnètic (AFM) a un camp magnètic intens, alguns dels moments magnètics s'alineen paral·lelament amb ell. Generalment, es requereix un camp magnètic molt intens per aconseguir alinear tots els moments magnètics de la mostra.

Alguns materials antiferromagnètics poden esdevenir superparamagnètics o dèbilment ferromagnètics quan la grandària de partícula es troba en l'escala nanomètrica. D'altra banda, combinar un material AFM amb un FM permet aprofitar la maniobrabilitat dels materials magnètics tous i la permanència dels materials antiferromagnètics; aquesta propietat s'anomena interacció de bescanvi polaritzada i és de gran interès en l'emmagatzematge de dades ja que permet obtenir rapidesa i eficiència en aquest camp.

Tot seguit estudiarem detalladament les propietats d'aquest fenomen per tal de poder entendre què el fa tant interessant.

### 3.1. Interacció de bescanvi polaritzada (anisotropia unidireccional)

Aquest fenomen apareix en posar en contacte un material ferromagnètic (FM) i un d'antiferromagnètic (AFM) i refredar el sistema a través de la temperatura de Néel ( $T_N$ ) de l'AFM;

Els materials magnètics tous poden ser magnetitzats molt fàcilment però la seva orientació és sensible a camps magnètics; per contra, els materials AFM retenen la seva orientació magnètica fins i tot quan s'aplica un camp magnètic fort. Quan un material FM i un AFM són combinats en una mateixa estructura (com capçals de disc dur d'ordinador), l'AFM fixa i sosté la magnetització del FM a través de la interfície en presència d'un camp magnètic aplicat. Quan un camp magnètic fort és aplicat la magnetització de la capa FM, arrossega lleugerament la part AFM aconseguint girant-la tal com es mostra a la figura 12. El resultat és la creació d'una paret de domini entre la regió girada de la superfície i la regió que resta immòbil. Aquest fenomen és el que s'anomena interacció de bescanvi polaritzada

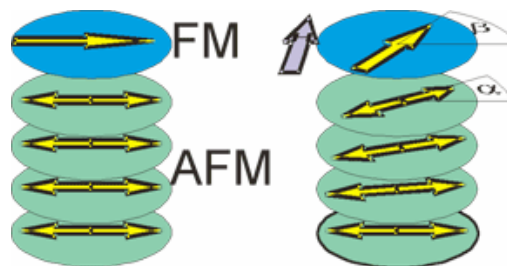


Figura 12: Interacció de bescanvi polaritzada. Un camp magnètic aplicat (púrpura) en una bicapa FM/AFM fa rotar la magnetització del FM (blau) i crea una paret de domini a l'AFM (verd) (20).

La interacció de bescanvi polaritzada és present en molts sistemes que continguin interfícies AFM-FM com per exemple en partícules nanomètriques, en materials no homogenis, en cristalls AFM coberts per una pel·lícula FM i en pel·lícules primes. Les capes primes AFM-FM són d'especial interès degut a les seves aplicacions en dispositius i al millor control de la interfície (15, 16).

Possibles aplicacions d'aquest sistema són en imants permanents (17), en mitjans magnètics de gravació (18,19) o com a estabilitzadors del domini en capçals de gravació basada en la magnetoresistència (20).

La interacció de bescanvi polaritzada s'observa refredant un sistema AFM-FM en presència d'un camp magnètic a una temperatura per sobre de la  $T_N$ , però per sota de la temperatura de Curie ( $T_C$ ) ( $T_N < T < T_C$ ) a una  $T < T_N$ . El cicle d'histeresi, a  $T < T_N$

després del procés de refredament sota un camp, és desplaçat a través de l'eix d'abscisses normalment cap a la banda negativa (figura 13); és a dir, el valor del camp coercitiu pel camp creixent i pel camp decreixent és diferent. Aquest desplaçament és el que s'anomena camp de bescanvi polaritzat,  $H_E$  i és degut a l'anisotropia del material AFM

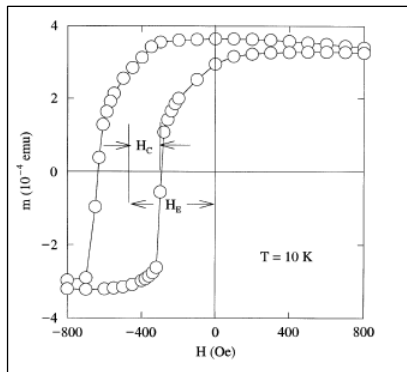


Figura 13: Cicle d'histèresi,  $m(H)$  d'una bicapa  $FeF_2/Fe$  a 10K després de refredament. El camp de bescanvi polaritzada,  $H_E$ , i la coercitivitat,  $H_C$ , també es mostren a la figura (20).

Tot seguit explicarem més detalladament, mitjançant un cicle d'histèresi (figura 14), el comportament de la interfície FM- AFM quan apliquem un camp magnètic i refredem

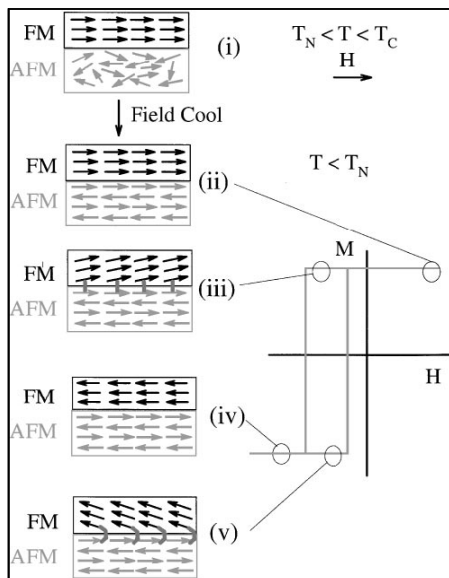


Figura 14: comportament de la interfície FM-AFM quan s'aplica un camp magnètic i es refreda per sota de  $T_N$

per sota de la  $T_N$ . Inicialment, quan ens trobem a  $T_N < T < T_C$ , els spins de la capa FM s'alineen paral·lelament amb el camp aplicat mentre que els spins de l' AFM es troben desordenats (figura 14a(i)). Quan refredem a  $T < T_N$  en presència d'un camp els spins AFM propers als FM s'alineen en la mateixa direcció que els FM; els altres spins de l' AFM segueixen l'ordre AFM (figura 14a(ii)). Quan s'aplica el camp en sentit contrari, els spins FM comencen a rotar d'acord amb el camp; per contra, els spins de l' AFM resten inamovibles degut a seva alta anisotropia (figura 14a(iii)). Aquest estat ve donat per la rotació microscòpica que exerceixen els spins AFM sobre els FM per portar-los a la seva posició inicial. D'altra banda els spins del FM tenen només una configuració estable, és a dir, l'anisotropia és unidireccional; a

més a més, el camp necessari per rotar els spins haurà de ser elevat degut al contacte amb l' AFM que en dificulta la rotació (20).

Hi ha diversos factors que poden afectar la interacció de bescanvi polaritzada i modificar-ne el seu comportament (21):

1. Gruix de les capes AFM i FM:

En el cas de la capa FM, la interacció d'intercanvi és inversament proporcional al gruix de la capa; no obstant, si la capa és massa prima aquesta relació no es compleix (possiblement degut a la discontinuïtat de la capa). Aquest gruix crític varia depenent del sistema que tractem i depèn de la microestructura i el creixement de la capa FM.

En el cas de la capa AFM ens trobem que, per sobre de 20nm,  $H_E$  és independent del gruix; per contra, per sota de 20nm  $H_E$  decreix abruptament fins a assolir valors propers a zero per capes de pocs nm.

2. Orientació de l' AFM:

Degut a la naturalesa interfacial de l'anisotropia unidireccional,  $H_E$  depèn fortament de la configuració d'espins. Per estudiar aquest efecte han estat investigats, varis sistemes AFM-FM utilitzant diferents orientacions de l'AFM. Les dues vies principals d'investigació de superfícies AFM han estat: compensades vs descompensades i en el pla vs fora del pla.

3. Desordre de la interfície

- rugositat: Generalment,  $H_E$  decreix quan s'incrementa la rugositat; no obstant, alguns sistemes semblen ser menys sensibles a la rugositat (mostres amb capes policristal·lines) o bé es comporten de forma oposada (sistemes FM coberts amb monocristalls AFM).

- crystal·linitat: Per norma general, en el cas d'un AFM texturat en una sola orientació,  $H_E$  augmenta quan s'incrementa la texturació. D'altra banda, tal com van apareixent noves orientacions,  $H_E$  canvia dràsticament sense seguir cap mena de regla. Un altre cas és el de les mostres menys cristal·lines, en les quals, propietats com la formació de dominis o l'anisotropia poden ser variades i, per tant, influenciar  $H_E$ .

- grandària de gra: Se suposa que el paper que juga la grandària de gra en la interacció de bescanvi polaritzada és similar al del gruix de la capa; tot i així,  $H_E$ , en un mateix sistema, tant pot augmentar quan s'incrementa la grandària de gra com pot disminuir; és per això que les variacions d'aquest paràmetre no esdevenen molt clares.

4. Anisotropia: S'espera que la interacció d'intercanvi polaritzada augmenti com més gran sigui l'anisotropia de l'AFM. No obstant, s'han fet pocs estudis sobre aquest fenomen, a més a més, el valor d'anisotropia és normalment desconegut.

5. Temperatura de bloqueig ( $T_B$ ): La interacció de bescanvi polaritzada desapareix quan ens trobem per sobre de la  $T_B$ . En alguns casos,  $T_B$  es troba per sota de la  $T_N$  i, en altres, té un valor similar. Si la grandària de gra és petita la  $T_N$  de l'AFM es redueix substancialment, per tant, els sistemes basats en monocristalls AFM i capes primes d'AFM amb grandària de gra més elevada acostumen a tenir  $T_B \approx T_N$ ; per contra, en sistemes amb capes molt primes,  $T_B < T_N$ . Altres factors que influencien  $T_B$  són l'estequiometria i la presència de múltiples fases.

6. Coercitivitat:  $H_C$  normalment augmenta per sota de la  $T_B$ , la qual cosa va lligada amb l'anisotropia de la capa AFM. Comparant sistemes amb gruix de capa FM i AFM similar, aquell amb menor anisotropia AFM tendeix a tenir un augment de coercitivitat més gran. Quan tractem un sistema amb un AFM amb petita anisotropia, quan els spins de FM giren arrossegueu els espins del AFM i, per tant, s'incrementa l' $H_C$ . Per contra, quan tractem un sistema amb una alta anisotropia, els espins FM no poden arrossegar els AFM i, per tant, la  $H_C$  disminueix.

### **3.2. Medis de gravació magnètics de capes acoblades antiferromagnèticament (AFM media)**

Per tal d'augmentar la densitat de gravació de dades més enllà del limit superparamagnètic s'està estudiant un nou sistema de gravació magnètica basat en un acoblament antiferromagnètic de capes. Aquest acoblament s'aconsegueix mitjançant

dues capes ferromagnètiques separades per una capa no magnètica encarregada d'acoblar les capes antiferromagnèticament (figura 15). En aquesta estructura,  $M_{rt}$  ve donat per  $M_{rt} = M_{rt_1} - M_{rt_2}$  (on  $M_r$  és la magnetització remanent i  $t$  és el gruix). Si es compara el medi AFM representat a la figura 15 amb una medi de gravació d'una sola capa s'observa com l'addició d'una altra capa redueix la  $M_{rt}$  mentre que manté o augmenta l'estabilitat tèrmica, en comparació amb els medis d'una sola capa (22).

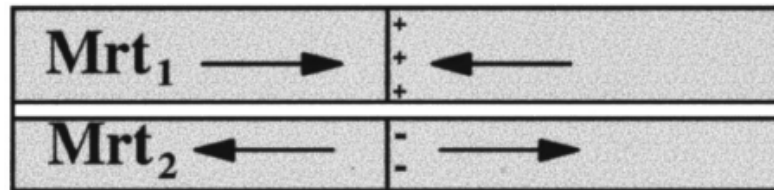


Figura 15: Representació esquemàtica d'un medi AFC mostrant les dues capes magnètiques acoblades antiparal·lelament amb una sola transició. Els signes + i - representen els pols magnètics de la transició (22).

#### 4. NANOPARTÍCULES D'ÒXID DE COBALT

Les partícules d'òxid de cobalt tenen una gran varietat d'aplicacions en capes d'alta eficiència en col·lectors solars (23,24), catalitzadors per dispositius electroquímics (25) i com a sensors de gas òptics (26).

L'estructura cristal·lina de l'òxid de cobalt termodinàmicament estable és del tipus NaCl. La direcció dels spins ha de ser paral·lela al pla  $[100]$ . Quan el CoO passa de paramagnètic a antiferromagnètic es produeixen variacions en els spins i distorsions en el cristall. En l'estat paramagnètic, l'òxid de cobalt té una simetria cubica, per contra, en l'estat antiferromagnètic hi ha una lleugera distorsió cristal·logràfica i el CoO esdevé tetragonal amb  $c/a < 1$  (27).

En la preparació de nanopartícules la concentració de solvent, la temperatura de síntesi i el temps de procés són paràmetres importants a l'hora de determinar les característiques i la grandària de les nanopartícules. És molt difícil preparar CoO pur a causa de la bona estabilitat del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  i la fàcil reducció del CoO a Co metàl·lic; a més a més, també s'ha de tenir en compte el problema de l'oxidació superficial (28). Mitjançant raigs X s'observa que el producte obtingut a  $200^\circ\text{C}$  és  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , però a mesura que augmentem la temperatura de procés el contingut de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  disminueix, per contra, el contingut de CoO augmenta. Quan ens trobem a  $300^\circ\text{C}$  ja no hi ha  $\text{Co}_3\text{O}_4$  i comença a aparèixer Co, fins que, a  $400^\circ\text{C}$ , trobem exclusivament Co; per tant, la temperatura de formació de CoO es troba entre  $225$  i  $350^\circ\text{C}$  (29).

L'òxid de cobalt cristal·litza normalment en una de les dues fases estables: sal de roca CoO (Fm-3m) amb  $\text{Co}^{2+}$  octaèdric o espinel·la normal  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Fd-3m) on  $\text{Co}^{2+}$  és tetraèdric i el  $\text{Co}^{3+}$  és octaèdric. Tant el CoO com el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  són antiferromagnètics amb temperatures de Néel de  $287$  i  $40$  K, respectivament (30).

Recentment s'ha descobert la síntesi de CoO amb estructures isomorfes com la würtzita i la blenda de zinc.

L'interès especial en aquestes estructures ve donat per la possibilitat que el gap dels semiconductors würtzita com el GaN i el ZnO pugui esdevenir ferromagnètic a temperatura ambient per la substitució d'ions de metalls de transició dels òxids no magnètics; això seria molt interessant en materials piezoelèctrics en els quals es combinaria l'estructura i el magnetisme d'aquest material.

Tot seguit descriurem més detalladament l'estructura würtzita, sal de roca i blenda de zinc, per tal d'intentar descobrir les seves propietats i possibles aplicacions, les quals fan que tinguin un especial interès científic.

#### 4.1. Fases estables

##### 4.1.1. CoO sal de roca (fcc)

Tal com hem dit, les partícules de CoO cristal·litzen normalment en la fase hexagonal i en la cúbica. La fase sal de roca té anisotropia cúbica degut a la seva simetria cúbica donada per l'acoblament d' spins de la xarxa cristal·lina cúbica; aquest fet fa que existeixin tres direccions privilegiades. En el treball recollit a la referència 31 es sintetitzen nanopartícules hcp de CoO mitjançant  $\text{Co}(\text{acac})_3$  en atmosfera d'argó; amb el mateix procediment però augmentant-ne el temps de reacció es sintetitzen nanopartícules cúbiques CoO.

L'espectre de XRD típic de la fase sal de roca és el que es mostra en la figura 16.

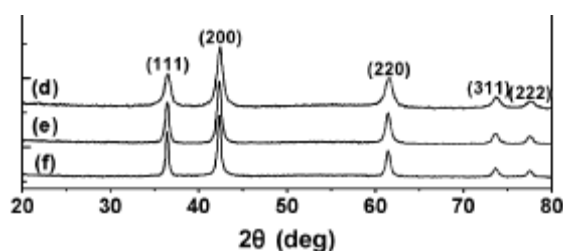


Figura 16: XRD de (d) 13 nm, (e) 24 nm, i (f) 33 nm de nanocristalls CoO fcc (31).

La figura 17 mostra imatges TEM de nanocristalls CoO fcc de diferent grandària. Aquestes variacions s'atribueixen a la variació de concentració del precursor i la temperatura de reacció. En la figura 17b s'identifica clarament la simetria cúbica



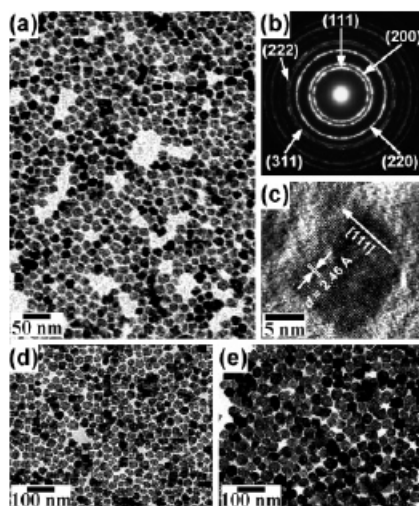


Figura 17: Microfotografies de nanocrystals CoO fcc; (a) imatges TEM, (b) mostra SAED, (c) HRTEM de nanocrystals de 1.3 nm. TEM imatges de nanocrystals (d) de 3.3 nm i (e) de 4.5 nm (31).

Les nanopartícules cúbiques exhibeixen un comportament antiferromagnètic, mentre que el de les hexagonals és paramagnètic. La causa més probable d'aquesta diferència en el comportament magnètic es basa en la diferent estructura al rodejar els ions magnètics de Co. L'estructura cúbica de sal de roca exhibeix les interaccions de  $180^\circ$  Co-O-Co en la qual l'antiferromagnetisme és favorable.

Per contra, en la fase hexagonal, la interacció entre els àtoms de Co i O no és eficient degut a l'angle inclinat ( $110^\circ$ ) comportant l'absència d'ordre magnètic.

Depenent del temps de reflux i la temperatura, es pot passar de la fase hcp a la fcc.

L'article de J.F. Liu et al. (30) tracta l'estabilitat de la fase würtzita en la transformació estructural a sal de roca en una reacció hidrotermal. Es troba que la fase hcp CoO amb forma piramidal és una fase metaestable en la qual la grandària de partícula augmenta de 50 a 250nm quan el temps de reflux passa d' 1 a 6 h a  $200^\circ\text{C}$ . El mecanisme de creixement de nanocrystals es produeix a través de la difusió d'ions al llarg del límit de la matriu de la partícula. Mitjançant TEM (figura 18) s'observa que després de 12 h. hi ha partícules de 20 nm amb formes ròmbiques i cúbiques les quals es separen del voltant dels grans hexagonals de CoO. Després de 24 h només es detecta la fase cúbica amb una grandària de gra de 25nm aproximadament.

La taula 3 ens proporciona informació sobre la fracció de volum formada de cada fase i la grandària mitjana de gra, variant el temps de reflux.

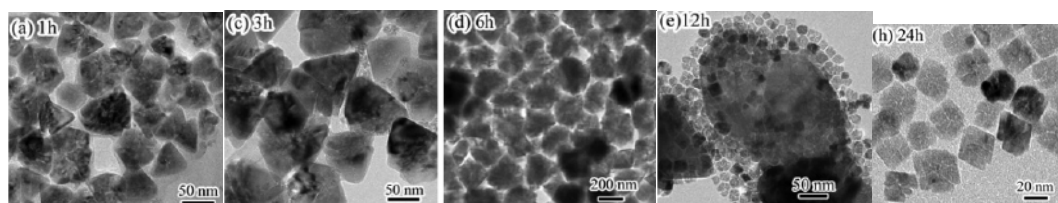


Figura 18: TEM microfotografies de la transformació de nanocristalls de CoO würtzita a CoO fcc en funció del temps de reflux a 1: (a), 3 (c), 6 (d), 12 (e), i 24 h (h) (30).

La temperatura d'inici de transformació de la fase hcp a fcc s'estima a 378°C. Els resultats obtinguts indiquen que la transformació hcp a fcc ve donada per mecanismes de nucleació i creixement de la superfície al centre dels grans hexagonals.

Fase wurtzita			Fase sal de roca	
Temps de reflux (h)	%fase (XRD)	Grandària (nm)	%fase (XRD)	Grandària (nm)
1	96	50	4	
3	94	80	6	
6	92	250	8	
12	56	250	44	20
16	30	250	70	22
24	0		100	25

Taula 3: % relatiu de cada fase i promig de grandària de gra dels nanocristalls de CoO després de diferents temps de reflux (30).

Pel que fa a les propietats magnètiques es podria dir que les nanopartícules CoO fcc mostren paramagnetisme per sobre de la  $T_B$  degut a l'efecte de la grandària; per contra, a baixa temperatura existeixen interaccions ferromagnètiques dèbils les quals augmenten quan disminueix la grandària de partícula (32).

En la figura 19 s'observa el cicle d'histèresi obtingut per partícules cúbiques de 4.5 i 6.2 nm; El cicle d'histèresi es pot dividir en dues regions; una amb més curvatura corresponent al comportament ferromagnètic, i una altra de més lineal corresponent a l'antiferromagnetisme o al paramagnetisme. El cicle corresponent a la mostra de 4.5 nm té més curvatura que el de 6 nm la qual cosa demostra que les interaccions ferromagnètiques són més fortes possiblement degut al major nombre d'espins descompensats presents a la superfície desordenada de la partícula (32).

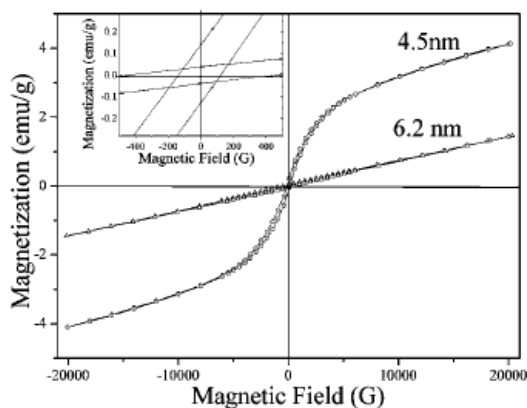


Figura 19 : Cicle d' histèresi de nanocristalls de CoO fcc de 4.5 i 6.2 nm a 10 K. A dins: una ampliació de la regió central (32).

#### 4.1.2. Espinel·la $\text{Co}_3\text{O}_4$

L'estructura cristal·lina del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  és espinel·la normal cúbica amb grup espacial  $\text{O}_h\text{-Fd-}3\text{m}$  i amb un paràmetre de cel·la de  $8.084 \text{ \AA}$  a temperatura ambient. La distribució de càrrega de l'espinel·la ve representada per  $[\text{Co}^{2+}]_{8a}[\text{Co}_2^{3+}]_{16d}[\text{O}_4^{2-}]_{32e}$ , on 8a representa la coordinació tetraèdrica i 16d la octaèdrica rodejada per ions  $\text{O}^{2-}$  (fig. 20). Es coneix que  $\text{Co}_3\text{O}_4$  experimenta una transició magnètica d'un alt-T estat paramagnètic a un baix-T estat antiferromagnètic a  $T_N=30 \text{ K}$ . Les propietats magnètiques del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  són molt interessants ja que s'utilitza com a compost base en les capes de d'òxid de cobalt com poden ser  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  i  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}^{\text{RS}}[\text{CoO}_2]$ , les quals exhibeixen conductivitat metàl·lica i una gran potència tèrmica. Aquestes característiques fan que sigui un bon material base per a sistemes de generació termoelèctrica (33).

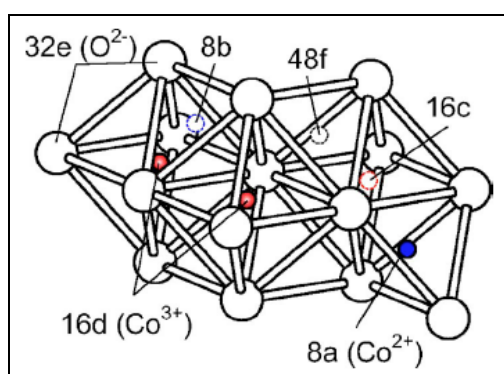


Figura 20: Estructura cristal·lina de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les posicions 8a són ocupades per ions  $\text{Co}^{2+}$  i les 16d per  $\text{Co}^{3+}$ . Les posicions 8b i 48f també són tetraèdriques i la 16c és octaèdrica (33).

En el treball de Makhlof (34) es preparen nanopartícules  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fent precipitar un precursor d'hidròxid de cobalt en una solució aquosa i es sotmet a un procés d'hidrolització a  $383 \text{ K}$ . La corba de magnetització es va mesurar a temperatura per sobre de la temperatura de transició ( $T_t$ ) en camps per sota de  $70 \text{ kOe}$ ; la conclusió d'aquestes mesures és que la magnetització sempre és lineal amb el camp i és més alta a baixes temperatures (figura 21)

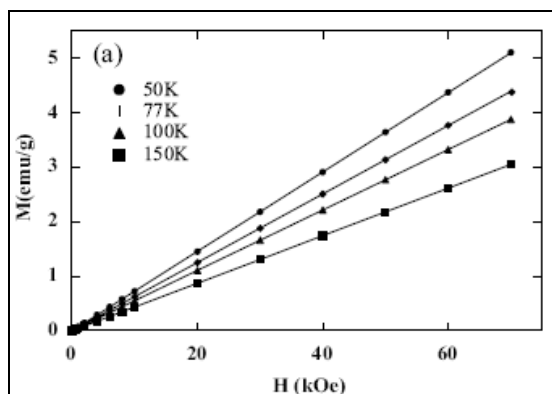


Figura 21: Magnetització en funció del camp aplicat a les temperatures indicades (34).

En l'article de He et al. (35), les partícules obtingudes són monodispersades amb una grandària mitjana de 2 nm, 2.5 nm i 4.7 nm per temps de síntesi d' 1.5, 2 i 2.5 h respectivament, a 180°C. Les partícules de 2 nm són esfèriques, mentre que les més grans són nanocubs (figura 22)

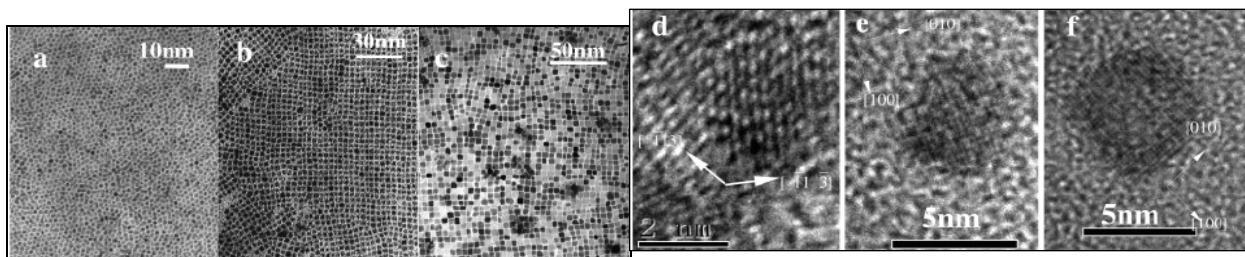


Figura 22: Imatges TEM i HRTEM de nanocristalls de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtinguts per síntesi típica a 180°C durant 1.5h (a i d, 2nm), 2h (b i e, 2.5nm) i 2.5h(c i f, 4.7nm) (34).

L'espectre de raigss X mostra que tots el productes obtinguts són espinel·la pura  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . L'amplitud dels pics és deguda a la petita grandària de partícula (figura 23).

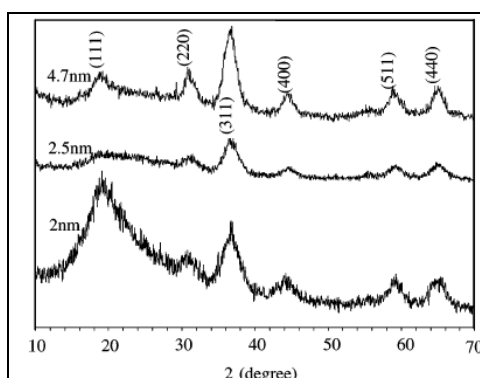


Figura 23: XRD de les mostres de 2nm, 2.5nm i 4.7nm (35).

En aquest treball també es fa una comparació de forma i grandària de partícula en funció del temps i de la temperatura de reacció. En la taula 4 s'observa com la formació dels nanocubs de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  s'atribueix al control de forma per factors termodinàmics. L'evolució de forma sota el temps de reacció confirma que la grandària de partícula cúbica més petita és de 2.5 nm; mitjançant imatges de HRTEM s'ha observat que en les imatges de nanoesferes de 2nm hi ha alguns nanocubs de 2.5 nm, la qual cosa confirma que els nanocubs es formen quan la grandària de partícula assoleix els 2.5 nm (35).

reaction temperature/time	particle size	particle shape
180 °C/1.5 h	2 nm	spherelike
180 °C/2 h	2.5 nm	cubelike
160 °C/2.5 h	2 nm	spherelike
160 °C/4 h	2.5 nm	cubelike

Taula 4: Canvi en la grandària i la forma en funció del temps i de la temperatura (35).

## 4.2. Fases metaestables

### 4.2.1. Würtzita CoO (hcp)

S'intueix que la fase würtzita no es forma mai si l'estructura de blenda de zinc no hi és present. A 320°C hi ha un canvi d'estructura i passa a ser sal de roca CoO, d'acord amb la preferència de  $\text{Co}^{2+}$  per la coordinació octaèdrica. Els càlculs d'energia latent suggereixen que quan la suma total de les energies latents (la suma de l'energia de cohesió iònica i l'energia de preferència octagonal) són comparades, l'estructura sal de roca és més estable que l'estructura WZ per 0.27 eV pel CoO. La würtzita té anisotropia unidireccional d'acord amb la seva estructura hexagonal que fa que hi hagi un únic eix fàcil de magnetització.

L'estructura cristal·lina de la würtzita CoO s'observa a la figura 24. S'aprecia una distància d'enllaç axial inusualment llarga (2.614 Å) i tres distàncies equatorials més curtes (1.923Å).

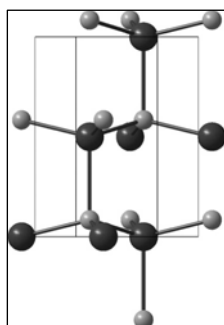


Figura 24: Estructura cristal·lina de la würtzita CoO dibuixada utilitzant paràmetres de refinament Rietveld. Les esferes fosques són Co i les clares O (36).

A l'article de Risbud et al. (35) es prepara aquesta fase mitjançant una solució no aquosa (descomposició d'acetil acetilona de cobalt  $(\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2)$  utilitzant com a solvent benzil èter).

La figura 25 mostra els resultats obtinguts en difracció de raigs X, amb els pics típics de la fase würtzita CoO i Co fcc. Degut a la grandària de gra del producte no va ser possible separar la würtzita CoO del Co metàl·lic.

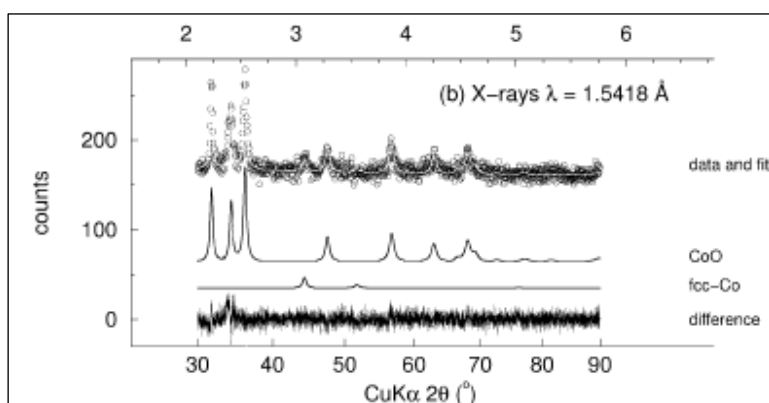


Figura 25: Refinament de difracció de raigs-X d'una mostra de CoO würtzita. Els paràmetres estructurals de la würtzita són:

grup espacial  $P6_3mc$  (No. 186)  $a = 3.244(2)$  Å,  $c = 5.203(4)$  Å. Co a  $(1/3, 2/3, 0)$  i O a  $(1/3, 2/3, 0.416z)$ .  $R_{\text{Bragg}} = 9\%$  (35).

Les mesures magnètiques (figura 26) indiquen una mostra ferromagnètica degut a la presència de fcc-Co i no pas de la würtzita CoO. És conegut que la sal de roca CoO té un comportament antiferromagnètic (37) i s'esperava que la würtzita també adoptés aquest comportament.

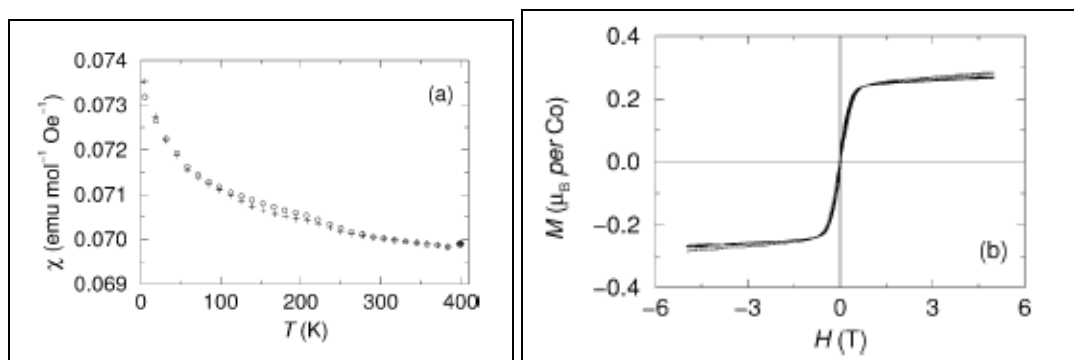


Figura 26: Susceptibilitat magnètica per una mostra de CoO/Co adquirida sota un camp magnètic de 2 T, (a) refredat sense camp (cercles) i refredat en camp ("+" ). (b)  $M$  vs  $H$  d'una mostra a 7 temperatures diferents, 5 K, 55 K, ..., 305 K. La magnetització és dominada per la impuresa fcc-Co (37).

En la figura 27 observem microfotografies de TEM (41) de nanocristalls hcp CoO, mostrant clarament l'estructura würtzita amb forma piramidal.



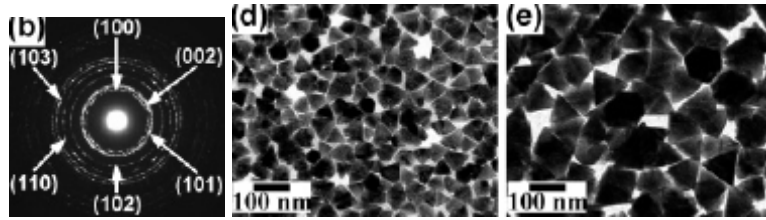


Figura 27: (b) Imatge de difracció d'electrons (d) i (e) TEM de nanocristalls hexagonals amb forma piramidal amb longituds laterals mitjanes 4.6 nm i 83 9.2nm respectivament (37).

#### 4.2.2. CoO blenda de zinc (fcc)

La blenda de zinc té estructura fcc; igual que en la wurtzita, en la blenda de zinc els ions d'oxigen i cobalt es troben coordinats tetraèdicament. La blenda de zinc es forma a una temperatura més baixa que la wurtzita i la sal de roca i els nanocristalls assoleixen una forma tetraèdrica tal i com es mostra en la figura 28a (38). En la figura 28b s'observa un anàlisi per difracció d'electrons d'una mostra de blenda de zinc. En la figura 29 s'observen els pics teòrics corresponents a l'estructura blenda de zinc mitjançant difracció de raigss X

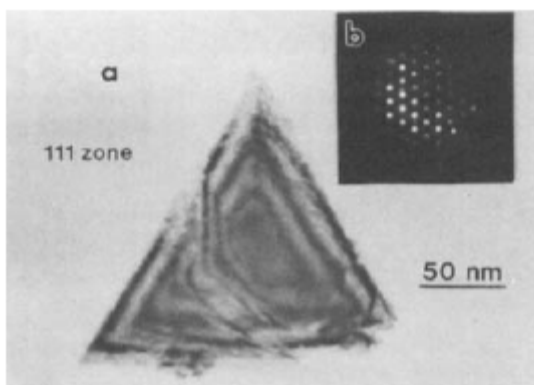


Figura 28: (a) Morfologia tetraèdrica de la blenda de zinc CoO formada a 290°C. (b) mostra CBED d'un cristall (38).

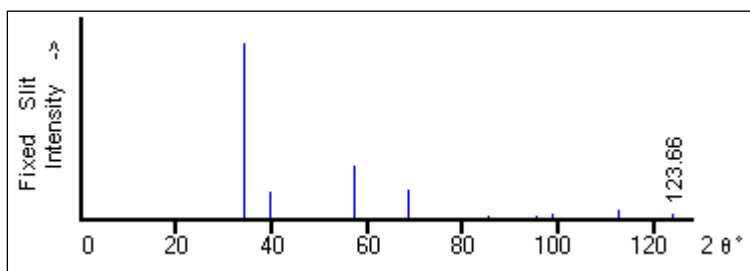


Figura 29: Difractograma teòric de l'estructura de blenda de zinc.

En el treball de W. Grimes et al. (39) s'ha obtingut CoO blenda de zinc a través de la descomposició tèrmica d'acetat de cobalt (II) tetrahidratat; en aquest estudi es completa l' anàlisi estructural amb l'estudi d'energia latent (com més baixa és aquesta

més estable és), la qual cosa afavoreix la formació de sal de roca per sobre de les fases wurtzita i blenda.

La mostra de blenda de zinc presenta un desafiament en la caracterització termoquímica, a l'igual que altres materials metaestables a baixa temperatura, degut a la poca cristal·linitat i al considerable nivell d'impureses.

De les tres fases de CoO, la de blenda de zinc és la menys estudiada i de la que se'n coneixen menys propietats i resultats. Al llarg d'aquest treball experimental intentarem aportar més informació sobre aquesta fase.



## 5. CARACTERITZACIÓ DEL MATERIAL

En aquest apartat es presenten les tècniques experimentals utilitzades: Microscòpia electrònica de transmissió i raigss X

### 5.1. Microscòpia electrònica de transmissió (TEM)

El microscopi electrònic de transmissió (*TEM transmission electron microscope*) permet l'observació, sobre una superfície fluorescent, de la imatge formada pels electrons que atravessen una capa molt prima del material estudiat, i són difractats per aquest.

El microscopi està estructurat al llarg d'una columna mantinguda a un buit força elevat ( $\sim 10^{-10}$  torr) a través de la qual viatgen cap a la mostra els electrons emesos per efecte termoiònic des d'un filament i accelerats per un potencial d'entre 25 i 500 keV. Les lents que utilitza el microscopi, que desvien els feixos d'electrons de manera anàloga a com són desviats els raigss de llum en un microscopi òptic (lent focalitzadora del feix, objectiu, lent intermitja, lent projectora), les constitueixen uns imants que fan canviar les trajectòries dels electrons, igual com el canvi de l'índex de refracció entre l'aire i el vidre fa canviar la trajectòria dels raigss de llum en el microscopi òptic. A la figura 30 es representa esquemàticament un microscopi electrònic de transmissió.

Els electrons són difractats pel material, que pot ser caracteritzat per una determinada funció de transmissió  $f(x,y)$ . De fet, podem considerar que la part posterior del material està formada per un conjunt de fonts puntuals distribuïdes en un pla que emeten ones planes en el sentit de Huyghens. La interferència d'aquestes ones planes produeix un patró de difracció en el pla focal posterior de la lent objectiu. Aquest patró de difracció pot ser descrit en bona aproximació per la difracció de Fraunhofer, a causa de les dimensions relatives de les lents i la longitud d'ona dels electrons així com pel fet que els feixos d'electrons difractats són paraxials perquè, segons la llei de Bragg, els angles en els quals els electrons són difractats per un cristall són molt petits perquè també ho és  $\lambda_e$  ( $\sim 0.04\text{\AA}$  a 100 kV). Per tant, es complirà  $F(u,v)$  que és la transformada de Fourier de  $f(x,y)$ ,  $F(u,v)=\mathcal{F}\{f(x,y)\}$ , això és, que el patró de difracció és la transformada de Fourier de  $f(x,y)$ . Al seu torn, el patró de difracció en el pla focal actua com a font d'ones esfèriques que interfereixen altra vegada donant lloc a  $\Psi(x,y)=\mathcal{F}^{-1}\{F(u,v)\}$ , la

transformada de Fourier de  $F(u,v)$  que és una imatge augmentada de la funció de transmissió de la mostra  $f(x,y)$  (figura 30).

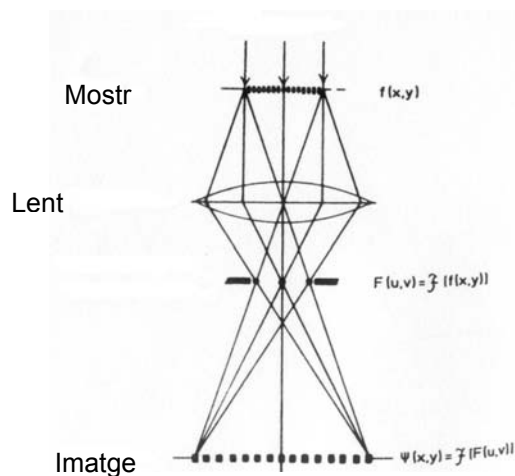


Figura 30: Relació entre objecte patró de difracció i imatge en un TEM ideal.

Per tal que es pugui donar la difracció dels electrons cal que el gruix de la mostra sigui molt petit ja que, si és massa gruixuda, el feix d'electrons és absorbit pel material. Cal, doncs, aprimar les mostres fins que tinguin un gruix d'uns pocs nanòmetres. Això es pot aconseguir mitjançant la tècnica del bombardeig amb ions.

Les experiències que nosaltres hem realitzat s'han portat a terme al servei de microscòpia de la UAB amb un microscopi electrònic de transmissió de 200 kV JEOL JEM-2011 (figura 31).



Figura 31: Microscopi electrònic de transmissió de 200 kV JEOL JEM-2011.

#### *Característiques:*

*Resolució: 0.14 nm - 0.19 nm; Augments: 2.000 - 3.000.000 X; Voltatge d'acceleració: 80 - 200 Kv*

*Sistema de control FASTEM; Càmera CCD GATAN 794 MSC 600 HP; Microanàlisi de Raigss X EDS INCA*

*Portamostres: eucèntric, inclinable 25°; portamostres: inclinable amb 2 eixos; portamostres: criò, inclinable 60°*

## 5.2. Difracció de raigss X (XRD)

### 5.2.1. Formulació de Bragg de la difracció de raigss X per un cristall

Per descriure com difracten els raigss X en un cristall perfecte, sense distorsions i amb els seus àtoms disposats en unes posicions fixades i ben determinades, considerarem que aquests raigss són: perfectament paral·lels, perfectament monocromàtics, amb una longitud d'ona  $\lambda$  i un angle d'incidència  $\theta$  respecte els plans reticulars del cristall.

Els àtoms dispersen els raigss X incidents en totes les direccions, però els únics raigss difractats són aquells pels quals l'angle d'incidència és igual a l'angle de reflexió. Per exemple, com es veu a la figura 32, els raigss  $1$  i  $1a$  topen sobre els àtoms  $K$  i  $P$ , i només en els casos de  $1'$  i  $1a'$  els raigss estaran en fase i seran capaços de reforçar-se un amb l'altre; ja que compliran:

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0$$

Aquest fet es compleix independentment per tots els àtoms del primer pla que generin raigss paral·lels a  $1'$  i també per tots els plans per separat.

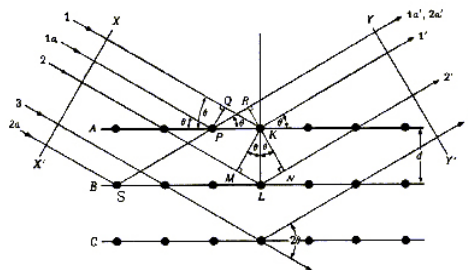


Figura 32: Difracció de raigss X dins d'un cristall. Extret de (40).

Pel que fa als raigss  $1$  i  $2$  són difractats pels àtoms  $K$  i  $L$  amb una diferència de fase de:

$$ML + LN = d \sin \theta + d \sin \theta$$

de manera que els raigss difractats  $1'$  i  $2'$  estaran totalment en fase si es compleix que:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

on  $n$  és l'ordre de la reflexió,  $d$  és la distància entre els plans i  $\theta$  és l'angle d'incidència. Això és el que es coneix com a Llei de Bragg.

Els raigss dispersats per tots els àtoms en tots els plans, que compleixen la llei de Bragg es troben completament en fase i es reforcen a partir d'interferències constructives per formar un raig difractat en una determinada direcció. La resta de raigss en totes les altres direccions no es troben en fase i interfereixen de manera destructiva.

### 5.2.2. El difractòmetre de pols

En general, un difractòmetre de pols està compost per les següents parts (figura 33) (41, 42, 43).

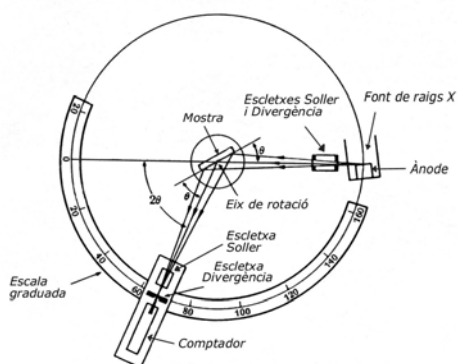


Figura 33: Representació esquemàtica d'un difractòmetre de raigs X.

#### a) Tub de raigss X.

Està compost per una font d'electrons, un accelerador d'alt voltatge, el metall que rebirà l'impacte (per exemple Cu) i un circuit refrigerant que elimina l'excés d'escalfor generat al metall. Segons el tipus de font d'electrons utilitzat es pot parlar de tubs de filament o de tubs de gas. Els primers són força més usuals; es sol fer servir un filament de tungstè que s'escalfa fins a produir els electrons

Com a conseqüència del xoc dels electrons produïts amb els àtoms del metall s'emeten més electrons, deixant un cert nombre de forats en les capes electròniques internes. Aquests forats són immediatament ocupats per electrons de les capes externes i s'allibera un excés d'energia en forma de raigss X que, segons la seva longitud d'ona, es designen per  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ , etc.

#### b) Monocromador.

El monocromador o filtre té com a finalitat fer que la radiació sigui el més monocromàtica possible. Pot permetre, per exemple, eliminar en bona part la radiació  $K_{\beta}$  del Cu sense afectar en gran mesura a  $K_{\alpha}$ .

c) Escletxa *Soller* d'entrada.

El tub emet radiacions en totes direccions. L'escletxa *Soller* d'entrada ens permet obtenir únicament radiació paral·lela.

d) Escletxa *Soller* de divergència.

Les escletxes de divergència són, en general, dues de forma rectangular i es situen al davant i al darrera de les escletxes *Soller*. La seva missió és fer que els raigss X divergeixin poc, amb un angle que pot variar entre  $(1/30)^{\circ}$  i  $4^{\circ}$ .

e) Mostra.

La mostra en general és plana i es munta damunt d'un portaobjectes de dimensions determinades.

f) Escletxa *Soller* de sortida.

Les escletxes *Soller* de sortida tenen finalitats semblants a les d'entrada (obtenir radiació paral·lela), rebent la radiació provinent de la mostra.

g) Escletxa de detecció.

Les escletxes de divergència receptores fan convergir els raigss X provinents de les escletxes *Soller* i la seva amplada determina la intensitat que arriba al detector

h) Detector.

Hi ha diferents tipus de detectors: de gas, *Geiger*, de centelleig i semiconductors. Els comptadors es calibren de tal forma que mesuren el n<sup>o</sup> de senyals per segon que reben, de manera que les mesures d'intensitat són relatives a cada tipus d'aparell.

Les experiències de difracció s'han realitzat en el Servei de Difracció de Raigss X de la UAB amb un difractòmetre *Philips PW3050*. Les mesures han estat preses amb les següents condicions:

<u>Radiació:</u> Cu- $K_{\alpha}$ $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1.54060 \text{ \AA}$ $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1.54439 \text{ \AA}$ $I(K_{\alpha 2}) / I(K_{\alpha 1}) = 0.500$	<u>Tub:</u> Anticàtode: Cu Tensió: 40 kV Corrent: 50 mA
<u>Òptica del feix secundari:</u>  Escletxes Soller: 0.04 mm Escletxa divergència de sortida: $\frac{1}{2}^{\circ}$ Monocromador: grafit pirolític	<u>Òptica del feix primari:</u>  Escletxes Soller: 0.04 mm Escletxes divergència d'entrada: $\frac{1}{2}^{\circ}$

Els espectres de difracció s'han obtingut en mode *step-scan*. Això vol dir que la mostra i el detector no giren de manera contínua, sinó en forma de petits salts discontinus. Així, s'han utilitzat en quasi totes les experiències valors de pas de  $0.04^{\circ}$  en  $2\theta$ . S'han escollit temps de mesura llargs, entre 10 i 12 s per pas, amb l'objectiu de disminuir l'error de recompte estadístic,  $\sigma$ .

### 5.2.3. Anàlisi de la microestructura amb la tècnica dels raigss X

#### 5.2.3.1. Identificació de les fases de la mostra

Quan els raigss X incideixen sobre una mostra en pols composta per diferents fases, cadascuna d'aquestes fases origina un difractograma característic, amb pics en posicions determinades. Les intensitats relatives d'aquests pics depenen de les concentracions de les diferents fases en la mostra. La identificació es porta a terme utilitzant com a base els fitxers PCPDFWIN. Aquests fitxers contenen unes taules on s'indiquen els angles, distàncies interplanars, intensitats i índexs de Miller, dels diferents pics dels difractograms de més de 50.000 fases. A més, s'inclou certa informació cristal·logràfica (tipus d'estructura, paràmetres de xarxa) i informació sobre les condicions experimentals en les quals es van obtenir les dades.

El procediment a seguir es basa en veure si els pics obtinguts experimentalment coincideixen amb els de les fitxes dels PCPDFWIN, començant amb els de més intensitat i comprovant que els de menor intensitat també coincideixen amb els del fitxer. D'aquesta manera podem assignar els corresponents índexs de Miller.

Un cop trobades les possibles fases de la mostra, prosseguim amb la utilització del programa informàtic MAUD® per tal de poder interpretar el difractograma i extreure'n informació. El programa, mitjançant diverses aproximacions, i introduint-li les fases que creiem que hi són presents i ajustant paràmetres, obtenim valors com els paràmetres de cel·la, les microdeformacions, la grandària de cristallet i el percentatge de cada fase present en la mostra amb un elevat grau d'exactitud.

#### **5.2.3.2. Ajust dels pics de difracció: grandària i microdeformacions dels cristallets**

La llei de Bragg assumeix certes condicions d'idealitat: cristall perfecte i feix incident perfectament col·limat i monocromàtic. Aquestes condicions no es donen realment mai. En realitat, un cristall no és perfecte; sovint els grans es troben dividits en una sèrie de trossos desorientats lleugerament els uns dels altres, degut a la presència de defectes a la xarxa, que es troben en qualsevol material en major o menor quantitat. A cadascun d'aquests trossos se l'anomena *cristallet*. A més, els raigss X no són perfectament paral·lels: una petita part convergeix o divergeix. Aquest fet és de gran importància, ja que ens permet determinar la *grandària del cristallet*, que és la grandària mínima d'una partícula que difracta coherentment.

Durant els tractaments tèrmics no només es produeixen variacions en la grandària dels cristallets sinó que també hi pot haver canvis en les tensions existents en el material. Aquestes tensions originen deformacions en les partícules i cristallets. Cal distingir entre les *macrodeformacions*, que afecten a tot el cristall, i les *microdeformacions*, que són aquelles deformacions originades en un material per les quals els grans es veuen influenciats pels seus veïns, per exemple, les dislocacions. Tant la grandària dels cristallets com les microdeformacions es poden deduir a partir de l'amplada dels pics de difracció. En l'amplada dels pics de difracció també hi ha una contribució instrumental. Per tal d'obtenir valors correctes de la grandària de cristallet cal separar les contribucions degudes als diferents factors.

Es pot entendre qualitativament que les microdeformacions contribueixen a l'amplada dels pics, mentre que les macrodeformacions només produeixen un desplaçament dels pics. A la figura 34 es mostren esquemes d'un cristall sense tensions (*a*), d'un cristall al

qual se li ha aplicat una tensió uniforme (b) i un cristall al qual se li ha aplicat una tensió no uniforme (c). En el cas (b) s'observa una macrodeformació del cristall, la qual es tradueix en un augment en el paràmetre de cel·la, que fa que el pic es desplaci cap a angles més baixos. En el cas (c) tenim una microdeformació dels grans, que fa que aquests es doblin sobre sí mateixos. Amb això, el paràmetre de xarxa varia dins de cada cristallet. Podem imaginar que cada gra està compost per un cert nombre de petites regions en les quals el paràmetre varia respecte al de les regions veïnes. Com a resultat tindríem un seguit de pics de difracció aguts (un per cada petita regió) i molt propers entre sí els quals, superposats, donarien lloc a un pic més ample, tal i com s'observa experimentalment.

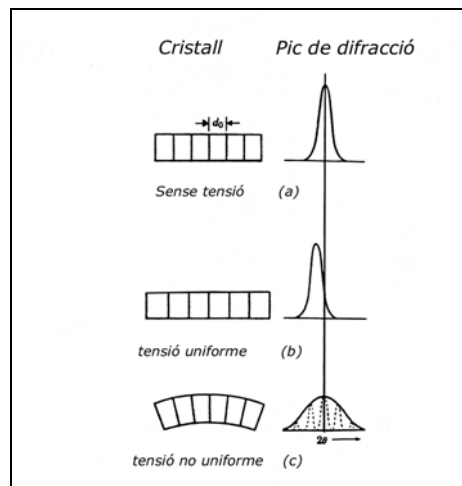


Figura 34: Efecte de les tensions en la posició i amplada dels pics de difracció.



## 6. SECCIÓ EXPERIMENTAL

### 6.1. Obtenció de mostres

L'objectiu que ens vam plantejar inicialment va ser obtenir nanopartícules de CoO en la fase metastable würtzita. Ens vam basar en el procés experimental utilitzat en el treball de Risbud et al. (40), en el qual s'obtenia fase würtzita quasi pura (alguna impuresa de Co metàl·lic cúbic) i, a partir d'aquest, anar modificant condicions experimentals (precursor, surfactant, quantitat de surfactant, temps de reacció, solvent i temperatura) per tal d'observar l'evolució dels diferents sistemes. L'esquema general utilitzat és el següent:

#### 6.1.1. Procediment:

- Pesem 0.56 milimols del precursor organometàl·lic utilitzat ( 0.2044 g d'acetyl acetilat de cobalt (III) ( $\text{Co}(\text{acac})_3$ ) o bé 0.1442 g d'acetyl acetilat de cobalt (II) ( $\text{Co}(\text{acac})_2$ ), depenent de l'experiment, mitjançant una balança electrònica de precisió. Seguidament ho dipositem dins un matràs de tres boques.
- Pipetegem 7.67 mL del solvent utilitzat i ho afegim al matràs. Depenent de l'experiment afegirem un surfactant per tal de controlar l'aglomeració de partícules i augmentar el rendiment de la reacció. Els dos surfactants utilitzats han estat l' oleil-amina ( $\text{O}(\text{NH}_2)$ ) i l'àcid oleic ( $\text{O}(\text{OH})$ ) en diferents concentracions, depenent de l'experiment.
- Un cop està tot dins el matràs de 3 boques ho col·loquem a la manta tèrmica (figura 35).
- Connectem l'agitador a la boca central (en els casos que variem la temperatura no l'utilitzem ja que no és compatible amb el termòmetre. Simplement tapem el matràs amb un tap adient).
- A la boca lateral esquerra bombollegem suaument argó per tal d'anar expulsant lentament l'oxigen contingut en el matràs, durant 5 min.
- Un cop passats els 5 min, posem el condensador a la boca lateral dreta i hi connectem l'argó; la boca lateral esquerra queda lliure, la tapem amb un tap

o, en el cas de voler controlar la temperatura, queda lliure per posar-hi el termòmetre. Seguidament encenem la manta tèrmica i, quan la solució arriba a la temperatura desitjada, comencem a cronometrar el temps desitjat de reacció.



Figura 35: Muntatge experimental: refrigerador a la boca lateral dreta, bombeig d'argó per la boca lateral esquerra i removedor per la boca central.

- El color de la mescla varia en funció del precursor utilitzat. Quan utilitzem  $\text{Co}(\text{acac})_3$  la solució inicial és d'un color verdós; a mesura que va augmentant la temperatura es va tornant rosada - marronosa fins al final obtenir un color força similar a l' inicial (verd fosc un xic marronós); quan el precursor utilitzat és  $\text{Co}(\text{acac})_2$  la solució és més aviat rosada; a mesura que es va escalfant la solució aquesta es va tornant púrpura fins al final assolir un color marronós.
- Quan ha passat el temps de reacció traiem el matràs de la manta tèrmica i esperem que la solució es refredi fins a temperatura ambient. Mentre la solució es refreda torna a adquirir una tonalitat grogosa- marronosa.
- Un cop la solució es troba a temperatura ambient parem el flux d'aigua i el d'argó, es destapa i s'hi afegeix un raigs d'etanol per tal que precipiti millor.
- Es diposita la solució en tubs de precipitat, els quals es centrifuguen durant 10 min a 4790 RPM, es decanten i es torna a repetir el mateix procediment fins que no quedi solvent.
- Repetim el centrifugat i la decantació fins que no quedi solvent. Algunes mostres han estat assecades sota la làmpada d' IR; més tard varem veure que les

mostres assecades sota la làmpada d' IR havien sofert canvis estructurals degut a l'escalfor d'aquesta.

- Un cop les mostres estan degudament assecades les preparem per portar-les a raigss X i, en alguns casos, al microscopi electrònic de transmissió.

## 6.2. Preparació de mostres per l'anàlisi mitjançant TEM

Cal preparar una solució de la mostra en etanol (o algun altre dissolvent similar). Per assegurar una bona dispersió de les partícules, s'aconsella utilitzar el bany d'ultrasons durant uns minuts.

La dissolució es diposita sobre una reixeta amb suport de carbó i es deixa evaporar el dissolvent.

## 6.3. Anàlisi de les fases presents en la mostra mitjançant el MAUD

Un cop obtenim l'espectre de raigs X corresponent a la mostra analitzada, amb l'ajuda del MAUD i del PCPDFWIN, prosseguim amb l'anàlisi de l'espectre. Tal com hem esmentat a l'apartat 5.2.3.1 amb el MAUD extraiem informació del difractograma (% present de cada fase, paràmetres de cel·la, grandària de cristallet, microdeformacions...) amb un marge d'error entre el 5 i el 10%.

El tipus d'espectre i d'informació que ens dóna el MAUD és el que s'observa en la figura 35.

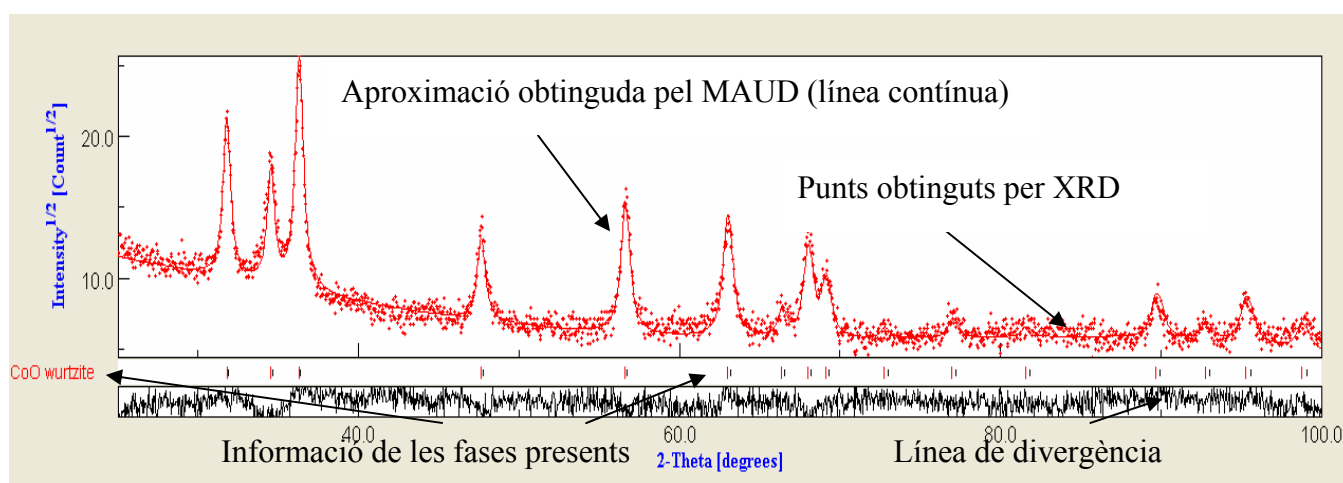


Figura 36: JurCo01; difractograma obtingut mitjançant el MAUD i descripció de les dades presents

---

La línia vermella contínua és el perfil de difracció teòric i la línia de punts és el perfil pràctic. Sota els pics observem les fases presents en la mostra i els pics teòrics d'aquestes. La línia de divergència ens mostra com varien els valors teòrics dels pràctics.

## 7. RESULTATS EXPERIMENTALS

Primerament i per tal de poder dividir en grups totes les mostres farem una taula general de tots els experiments que hem fet tenint en compte les característiques experimentals i agrupar-les adequadament.

Mostra	Catió (2 o 3)	Solvent	Temps (min)	Temperatura (°C)	OIOH	OINH <sub>2</sub>	Observacions
JurCo01	3	BE	60	295	0	0	DRX, MET
JurCo02	3	BE	60	295	1		No es forma precipitat
JurCo03	3	BE	60	295		1	DRX, MET
JurCo04	3	BE	60	295	0,1		DRX
JurCo05	3	BE	60	295	0,5		DRX, MET
JurCo06	3	BE	60	295		0,1	DRX, MET
JurCo07	3	BE	60	295		0,5	DRX, MET
JurCo08	2	BE	60	295		0,1	No es forma precipitat
JurCo09	2	BE	60	295			No es forma precipitat
JurCo10	3	BE	30	295		0,1	DRX
JurCo11	3	BE	15	295		0,1	DRX, MET, poca quantitat
JurCo12	3	BE	90	295		0,1	DRX
JurCo13(1B)	3	BE	60	295			DRX, MET
JurCo14	2	BE	60	295	0,55		DRX (no distinció de fases)
JurCo15	3	octanol	30	195		0,1	DRX, (no distinció de fases)
JurCo16	3	octanol	90	195		0,1	DRX, (no distinció de fases)
JurCo17	3	octanol	60	195		0,1	DRX, (no distinció de fases)
JurCo18	3	octanol	40	195		0,1	DRX, (no distinció de fases)
JurCo19	3	octanol	45	195		0,1	DRX, (no distinció de fases)
JurCo20	3	octanol	15	195		0,1	DRX, (no distinció de fases)
JurCo21	2	octanol	90	195		0,1	DRX, (no distinció de fases)
JurCo22	2	octanol	60	195		0,1	DRX, (no distinció de fases)
JurCo23	2	octanol	40	195		0,1	DRX, (no distinció de fases)
JurCo24	2	octanol	30	195		0,1	DRX, (no distinció de fases)
JurCo25	2	octanol	15	195		0,1	No es forma precipitat
JurCo26	2	octadecé	60	252		0,1	S'ha de repetir
JurCo27	2	octadecé	40	252		0,1	DRX
JurCo28	2	octadecé	90	252		0,1	DRX
JurCo29	2	octadecé	30	252		0,1	DRX
JurCo30	2	octadecé	15	252		0,1	No es forma precipitat
JurCo31	2	fenileter	90	259		0,1	DRX (espectre molt estrany)
JurCo32	2	fenileter	60	259		0,1	DRX
JurCo33	2	fenileter	30	259		0,1	DRX (no distinció fases)
JurCo34	2	fenileter	40	259		0,1	DRX
JurCo35	2	fenileter	15	259		0,1	Poca quantitat
JurCo36	3	fenileter	60	259		0,1	DRX
JurCo37	3	octadecé	60	252		0,1	DRX
JurCo38(1C)	3	BE	60	295			DRX
JurCo39	3	decanol	50	158		0,1	DRX
JurCo40(26b)	2	octadecé	60	252		0,1	DRX
JurCo41	3	octadecé	90	252		0,1	DRX

JurCo42	3	octadecé	45	252		0,1	DRX
JurCo43	3	octadecé	30	252		0,1	DRX
JurCo44	3	octadecé	15	252		0,1	DRX
JurCo45	3	decanol	90	231		0,1	DRX
JurCo46	3	decanol	70	231		0,1	DRX
JurCo47	3	decanol	30	231		0,1	DRX
JurCo48	3	decanol	60	231		0,1	Fet amb O <sub>2</sub> , no Ar, no es forma precipitat
JurCo49	3	decanol	45	231		0,1	DRX
JurCo50	3	decanol	15	231		0,1	DRX
JurCo51	2	decanol	60	231		0,1	DRX
JurCo52	2	decanol	90	231		0,1	DRX
JurCo53	2	decanol	45	231		0,1	DRX
JurCo54(1d)	3	BE	60	295		0,1	DRX
JurCo55(24b)	2	octanol	30	195		0,1	DRX
JurCo56	2	decanol	30	231		0,1	DRX
JurCo57	2	octadecè+HDD	40	252		0,1	DRX
JurCo58	3	deOH+HDD	40	231		0,1	DRX, pics lleigs
JurCo59	2	hexanol	30	295		0,1	DRX, pics estranys
JurCo60	3	BE	60	200			No es forma precipitat
JurCo61	3	BE	60	250			DRX
JurCo62	2	BE	60	295			DRX
JurCo63	3	BE	60	230			DRX
JurCo64	3	BE	60	270			DRX
JurCo65	3	BE	60	230	0,55		No es forma precipitat
JurCo66	3	BE	60	250	0,55		DRX
JurCo67	3	BE	60	270	0,55		DRX
Jurco68	2	Decanol	45	210		0.1	DRX
Jurco69	2	Decanol	45	190		0.1	DRX
Jurco70	3	BE	50	295		0.1	DRX
Jurco71	3	BE	60	240			DRX
Jurco72	3	BE	60	295	0.55		DRX

Taula 5: Taula representativa de tots els experiments i mètodes d'anàlisi

Per tal de poder estudiar i analitzar els resultats dividirem les mostres en quatre grups: a) en funció del surfactant, b) en funció del solvent, c) en funció del temps reacció, d) en funció de la temperatura.

### 7.1. En funció del surfactant utilitzat

Només s'han realitzat experiments utilitzant BE com a solvent, en períodes de 60 minuts i portant el sistema fins a la temperatura d'ebullició.

#### 7.1.1. Amb oleil amina

Aquesta sèrie està formada per les mostres JurCo03, JurCo06 i JurCo07. Aquestes mostres estan preparades amb BE, variant la concentració d'O<sub>1</sub>NH<sub>2</sub>, de 0.1 a 1

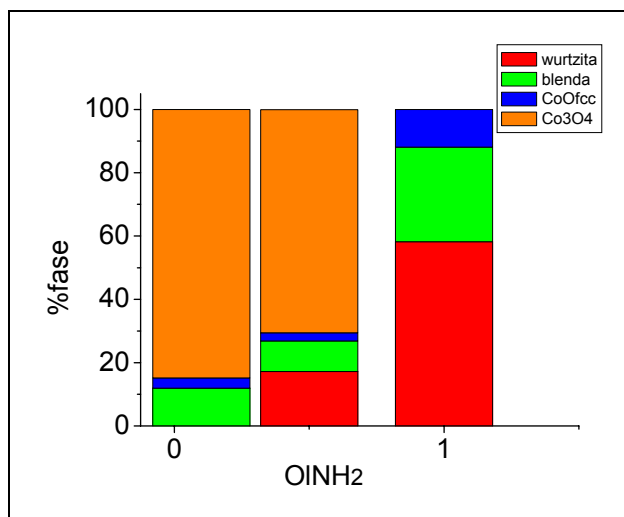


Figura 37: Tant per cent de cada fase en funció de la concentració d' OINH<sub>2</sub>. Valors corresponents a les mostres jurco03, jurco06, jurco07.

La figura 37 ens mostra les diferències de composició de 3 mostres preparades amb diferent concentració d' oleil amina. En les mostres on la relació BE:OINH<sub>2</sub> és 1:0.1 i 1:0.5 s'observa un percentatge molt elevat de fase la fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Quan la concentració és 0.1 no hi ha formació de la fase würtzita, aquesta fase augmenta a mesura que augmentem la concentració de OINH<sub>2</sub>.

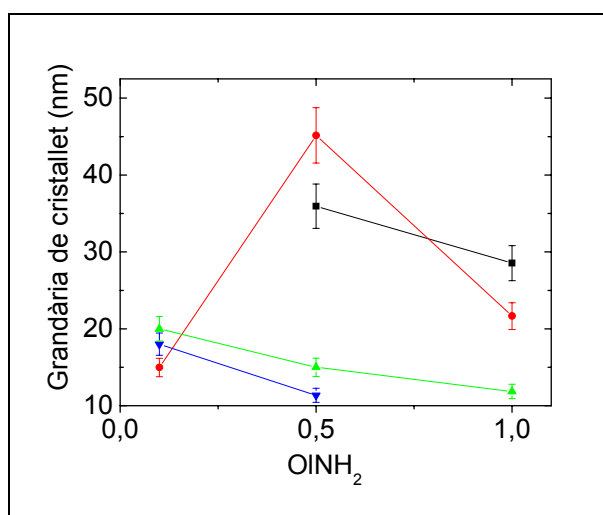


Figura 38: Grandària de cristallet en funció de la relació BE: OINH<sub>2</sub> de les mostres jurco03, jurco06 i jurco07. (wurtzita= negre, blenda= vermell, CoO fcc= verd i Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>= blau).

En la figura 38 s'observa la relació entre la grandària de cristallet, la fase formada i la concentració de surfactant. Veiem que les fases espinel·la i CoO fcc tenen una grandària de cristallet inferior a les fases de blenda i würtzita. Aquesta, tendeix a disminuir a mesura que augmentem la concentració d'OINH<sub>2</sub>. Quan la relació BE:OINH<sub>2</sub> és de

1:0.5 la fase würtzita assoleix una grandària de partícula de 45 nm aprox., la qual torna a disminuir bruscament quan augmentem la concentració d'OINH<sub>2</sub>.

### 7.1.2. Amb àcid oleic

Aquesta sèrie està formada per les mostres JurCo02, JurCo04 i jurCo05. Aquestes mostres estan preparades amb BE., variant la concentració d'OIOH, de 0.1 a 1. Quan la relació BE.:OIOH és 1:1 no hi ha formació de precipitat.

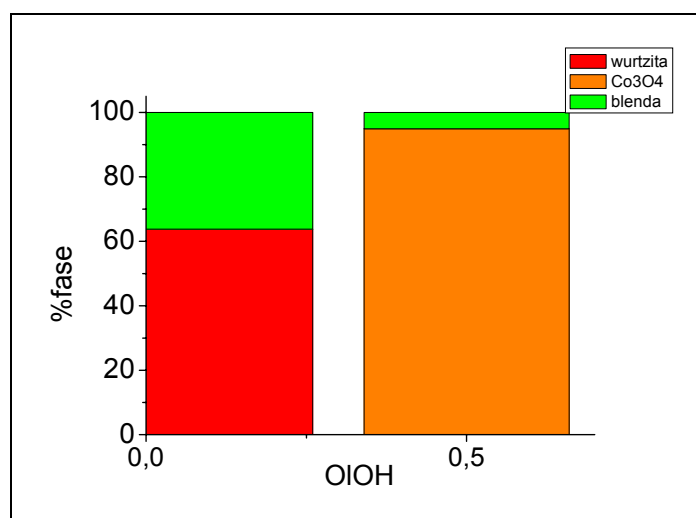


Figura 39: Tant per cent de cada fase en funció de la concentració d' OIOH. Valors corresponents a les mostres jurco02, jurco04, jurco05.

La figura 39 ens mostra les diferències de composició de 2 mostres preparades amb diferent concentració d'àcid oleic. Quan la relació BE: OIOH és de 1:0.5 s'observa una alta formació (95%) de la fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Quan la relació és de 1:0.1 es forma un 64% de würtzita i un 36% de blenda.

En la figura 40 s'observa la relació entre la grandària de cristallet, la fase formada i la concentració de surfactant. Veiem que la fase espinel·la té una grandària de cristallet bastant inferior a la de les fases de blenda i würtzita. Quan la relació BE:OIOH és de 1:0.1 la fase würtzita assoleix una grandària de cristallet de 26 nm, i la blenda 20 nm. La grandària de cristallet de la blenda tendeix a augmentar quan augmentem la relació BE: OIOH.



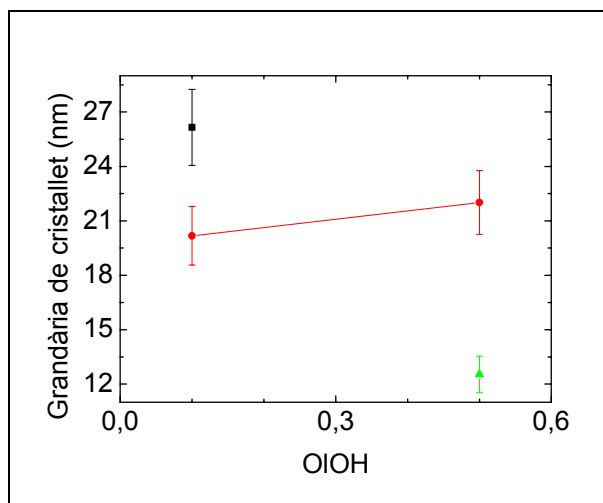


Figura 40: Grandària de cristallet en funció de la relació BE: OIOH de les mostres jurco02, jurco04 i jurco05.  
(wurtzita= negre, blenda =vermell i  $\text{Co}_3\text{O}_4$ =verd).

## 7.2. En funció del solvent utilitzat

En tots els experiments d'aquest apartat s'utilitza  $\text{OINH}_2$  com a surfactant i la concentració solvent/ $\text{OINH}_2$  és de 1:0.1

### 7.2.1. Utilitzant $\text{Co}(\text{acac})_3$

Quan tractem les mostres amb temps de reacció de 15 minuts, només en les que utilitzem BE com a solvent obtenim un espectre de XRD correcte, ja que en la majoria de casos a 15minuts pràcticament no s'ha format precipitat.

#### 7.2.1.1. Temps de reacció de 30 minuts

Aquesta sèrie està formada per les mostres JurCo10, JurCo15 i jurCo43. La mostra JurCo15(preparada amb octanol) i la mostra JurCo47(amb decanol) presenten formació de partícules però un espectre de raigs X indesxifrabable.

La figura 41 ens mostra les diferències en la formació de fases de 2 mostres preparades sota les mateixes condicions però variant el solvent utilitzat quan el temps de procés és de 30 minuts. En la mostra jurCo10 (utilitzem BE) hi ha un lleuger augment de formació de würtzita en comparació amb la mostra preparada amb octadecè. Ambdues mostres tenen en comú la formació de les mateixes fases tot i que en diferent percentatge.

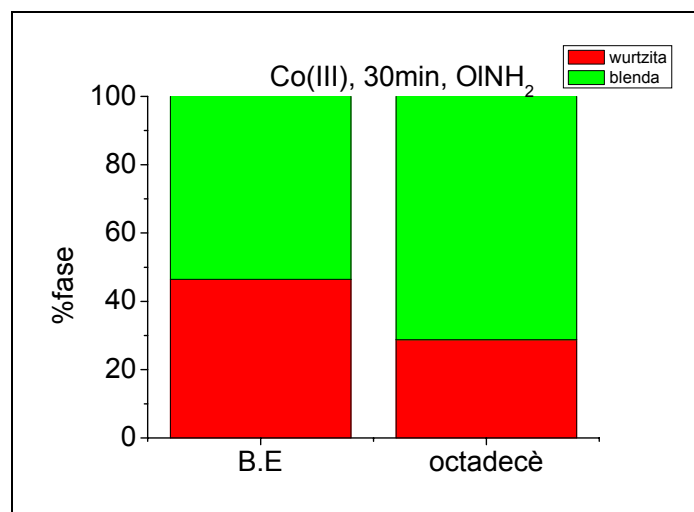


Figura 41: Tant per cent de fase en funció del solvent utilitzat per un temps de reacció de 30 min. Valors corresponents a les mostres Jurco10 i jurco43.

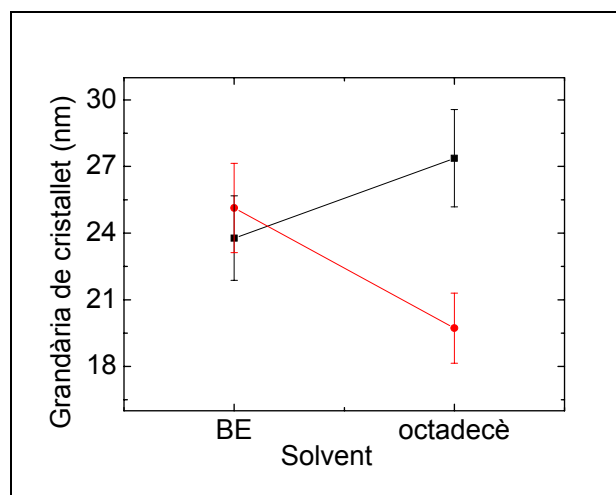


Figura 42: Grandària de cristallet (de les fases würtzita i blenda) en funció del solvent. Valors corresponents a les mostres JurCo10 i JurCo43. (würtzita = negre i blenda = vermell)

En la figura 42 s'observa que quan utilitzem BE la grandària de cristallet de la fase blenda és lleugerament superior a la de la würtzita. Per contra, quan treballem amb octadecè, la würtzita té una grandària bastant major a la de la blenda.

### 7.2.1.2. Temps de reacció de 60 minuts

Aquesta sèrie està formada per les mostres JurCo73, JurCo17, JurCo36 i JurCo37. L'espectre de raigs X de la mostra JurCo17, preparada amb octanol, no és analitzable.

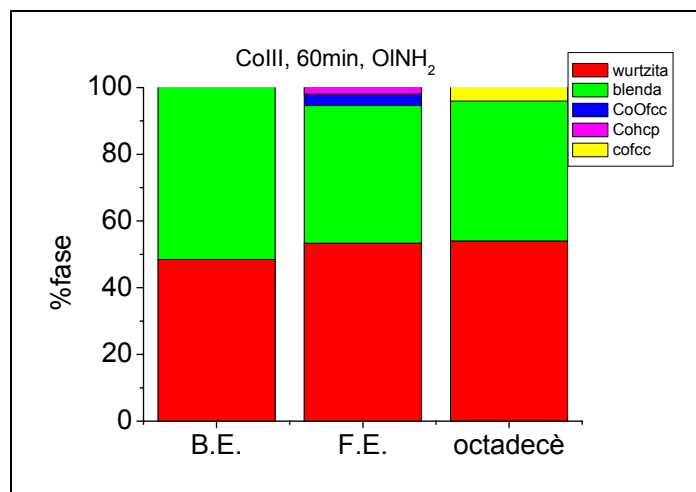


Figura 43: Tant per cent de fase en funció del solvent utilitzat per un temps de reacció de 60 min. Valors corresponents a les mostres Jurco06 i jurco36 i jurco37.

La figura 43 ens mostra les diferències en la formació de fases de 3 mostres preparades sota les mateixes condicions però variant el solvent utilitzat quan el temps de procés és de 60 minuts. En aquest cas utilitzem BE., F.E., i octadecè; En els 3 casos es formen würtzita i blenda de zinc en un percentatge molt similar, només difereixen en l'aparició d'impureses (en molt poca proporció) quan utilitzem octadecè i F.E)

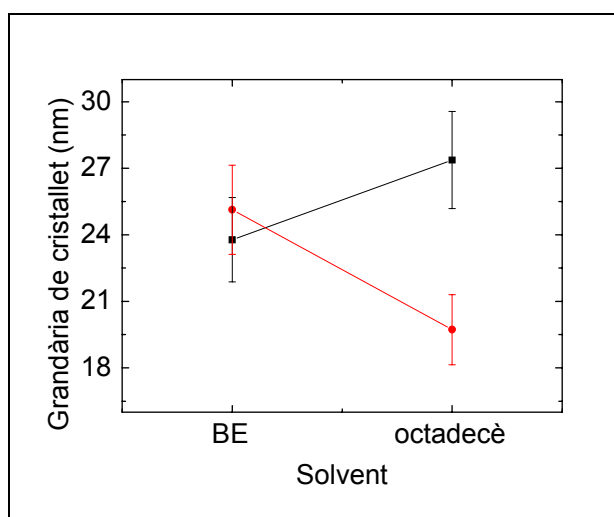


Figura 44: Grandària de cristallet (de les fases würtzita i blenda) en funció del solvent. Valors corresponents a les mostres JurCo10 i JurCo43. (würtzita = negre i blenda = vermell)

En la figura 44 s'observa que la grandària de cristallet de la fase würtzita sempre és major que la de la blenda. La diferència més pronunciada es troba quan utilitzem F.E.; per contra, quan treballem amb BE, les dues grandàries són pràcticament iguals.

### 7.2.1.3. Temps de reacció de 90 minuts

Aquesta sèrie està formada per les mostres JurCo12, JurCo16, JurCo41 i JurCo45. Quan treballem amb octanol (JurCo16) i amb decanol (JurCo45) obtenim espectres de raigs X indesxifrables.

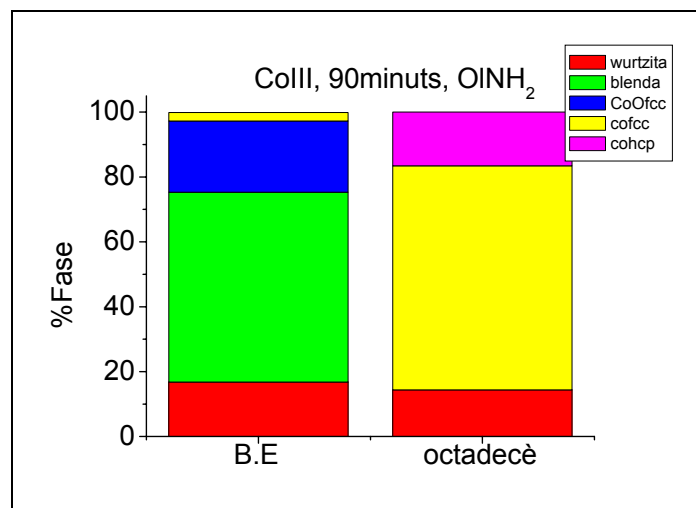


Figura 45: Tant per cent de fase en funció del solvent utilitzat per un temps de reacció de 90 min. Valors corresponents a les mostres Jurco12 i jurco41.

La figura 45 ens mostra les diferències en la formació de fases de 2 mostres preparades sota les mateixes condicions però variant el solvent utilitzat quan el temps de procés és de 90 minuts. En aquest cas obtenim espectres coherents quan utilitzem BE., i octadecè. En els 2 casos es forma würtzita en un percentatge molt baix. Amb el BE obtenim les tres fases de CoO (blenda de zinc en major proporció) i un petit percentatge de Co fcc; en canvi, amb octadecè, obtenim majoritàriament Co metàl·lic.

La figura 46 és representativa de la grandària de cristallet en funció del solvent. Quan utilitzem BE la grandària de cristallet de la würtzita obté el valor més alt, per contra, els cristallets de la fase CoO fcc tenen valors extremadament petits. Quan utilitzem octadecè apart de würtzita també obtenim Co metàl·lic (no tenim en compte aquests valors ja que no ens interessa obtenir aquestes fases), els valors de würtzita obtinguts amb octadecè són bastant superiors als obtinguts amb BE.

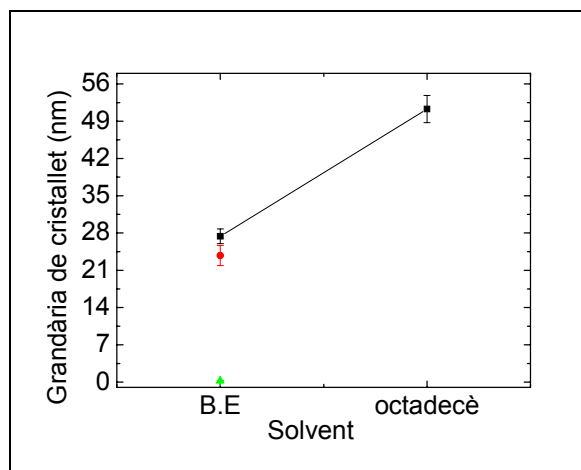


Figura 46: Grandària de cristallet (de les fases würtzita blenda i CoO fcc) en funció del solvent. Valors corresponents a les mostres JurCo12 i JurCo43. (würtzita = negre i blenda = vermell i CoO fcc = verd)

### 7.2.2. Utilitzant Co(acac)<sub>2</sub>

Les mostres preparades a 90 i 30 minuts, mostren dificultats en ser analitzades per XRD; en la majoria dels casos (excepte quan utilitzem decanol) l'espectre obtingut mostra pics anormals i confusos. A 15 minuts, en la majoria de casos, no hi ha formació de precipitat.

#### 7.2.2.1. Temps de reacció de 40 minuts

Aquest grup està format per les mostres JurCo23, JurCo27, JurCo34 i JurCo53. L'espectre de les mostres preparades amb octanol (JurCo23) i decanol (JurCo53) no és analitzable.

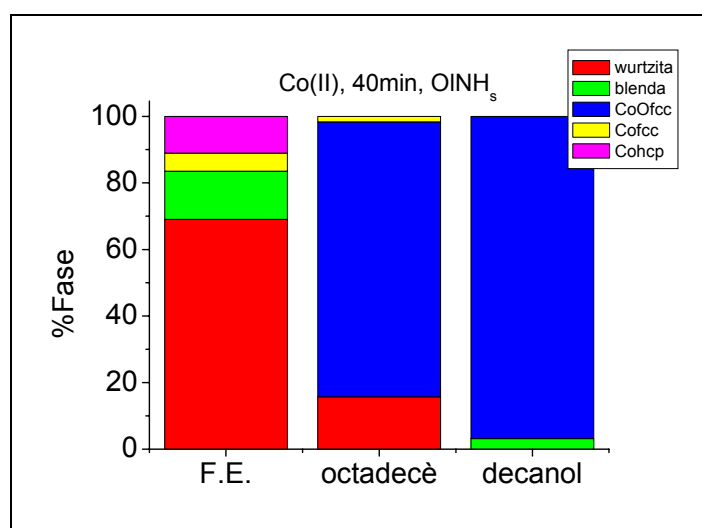


Figura 47: Jurco34, jurco27, jurco53: Tant per cent de cada fase en funció del solvent utilitzat durant un temps de reacció de 40 min.

La figura 47 ens mostra les diferències en la formació de fases de 3 mostres preparades sota les mateixes condicions però variant el solvent utilitzat quan el temps de procés és de 40 minuts. En aquest cas obtenim espectres coherents quan utilitzem F.E., decanol i octadecè. Quan utilitzem decanol obtenim fase CoO fcc quasi pura ( $\approx 2\%$  blenda); amb octadecè també obtenim majoritàriament CoO fcc però en menor proporció que quan utilitzem decanol, també tenim una petita proporció de Co fcc i aproximadament un 15% de fase wurtzita. Per contra, quan utilitzem F.E. obtenim majoritàriament fase wurtzita, un percentatge relativament baix de blenda i aproximadament un 15% d'impureses de Co metàl·lic

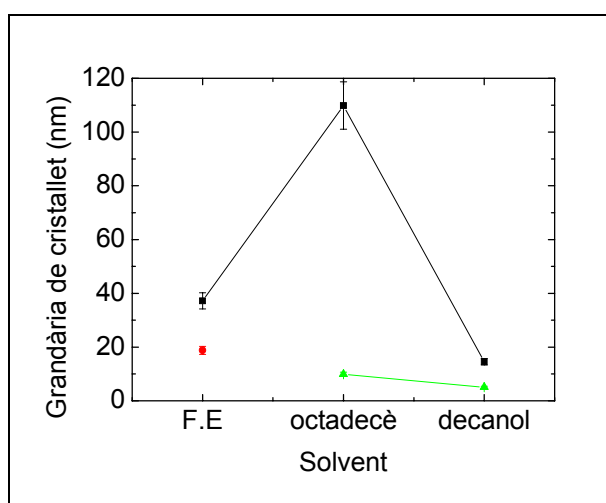


Figura 48: Grandària de cristallet (de les fases wurtzita blenda i CoO fcc) en funció del solvent. Valors corresponents a les mostres JurCo34 i JurCo27 i JurCo53. (wurtzita = negre i blenda = vermell i CoO fcc = verd)

La figura 48 és representativa de la grandària de cristallet en funció del solvent. En tots els casos la grandària de cristallet de la wurtzita és major a la de les altres fases. La diferència més pronunciada es troba quan treballem amb octadecè. La grandària de la wurtzita és de 109.8 nm i la del CoO fcc és de 9.89 nm.

### 7.2.2.2. Temps de reacció de 60 minuts

Aquest grup està format per les mostres JurCo08, JurCO22, JurCo40, JurCo32 i JurCo51. Quan treballem amb BE (JurCo08) no hi ha formació de partícules i quan utilitzem octanol (JurCo22) obtenim un espectre confús i no analitzable.

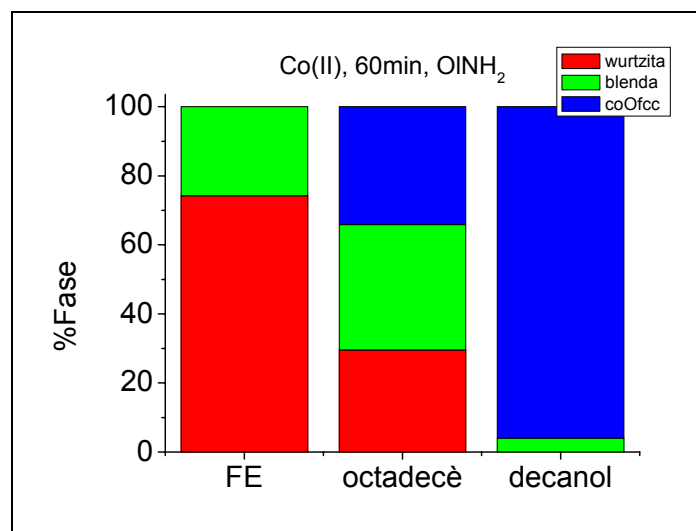


Figura 49: %de cada fase en funció del solvent durant un temps de reacció de 60 min. Valors corresponents a les mostres Jurco32, jurco40 i jurco51.

La figura 49 ens mostra les diferències en la formació de fases de 3 mostres preparades sota les mateixes condicions però variant el solvent utilitzat quan el temps de procés és de 60 minuts. En aquest cas obtenim espectres coherents quan utilitzem F.E., decanol i octadecè. Quan utilitzem decanol obtenim fase CoO fcc quasi pura ( $\approx 2\%$  blenda); amb octadecè obtenim les tres fases possibles de CoO amb un percentatge similar. Quan utilitzem F.E. obtenim majoritàriament fase würtzita amb un 25% aproximadament de blenda.

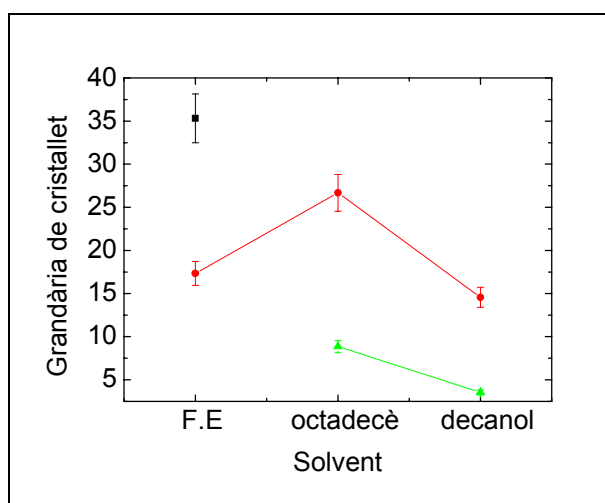


Figura 50: Grandària de cristallet (de les fases würtzita blenda i CoO fcc) en funció del solvent. Valors corresponents a les mostres JurCo40 i JurCo32 i JurCo51. (würtzita = negre i blenda = vermell i CoO fcc = verd)

La figura 50 és representativa de la grandària de cristallet en funció del solvent. Quan treballem amb F.E, la grandària de cristallet de la würtzita és major a la de la blenda. Amb octadecè obtenim les partícules més grans i amb decanol les mes petites.

### 7.3. En funció de la temperatura

#### 7.3.1. Utilitzant Co(acac)<sub>3</sub>

##### 7.3.1.1. Benzil- èter (BE)

###### - Sense surfactant

En aquesta sèrie el temps de reacció és de 60 minuts i no s'utilitza surfactant. Està formada per les mostres JurCo01 (295°C), JurCo60 (200°C), JurCo61 (250°C), JurCo63 (230°C), JurCO64 (270°C) i JurCo71 (240°C). La mostra preparada a 200°C no es forma precipitat.

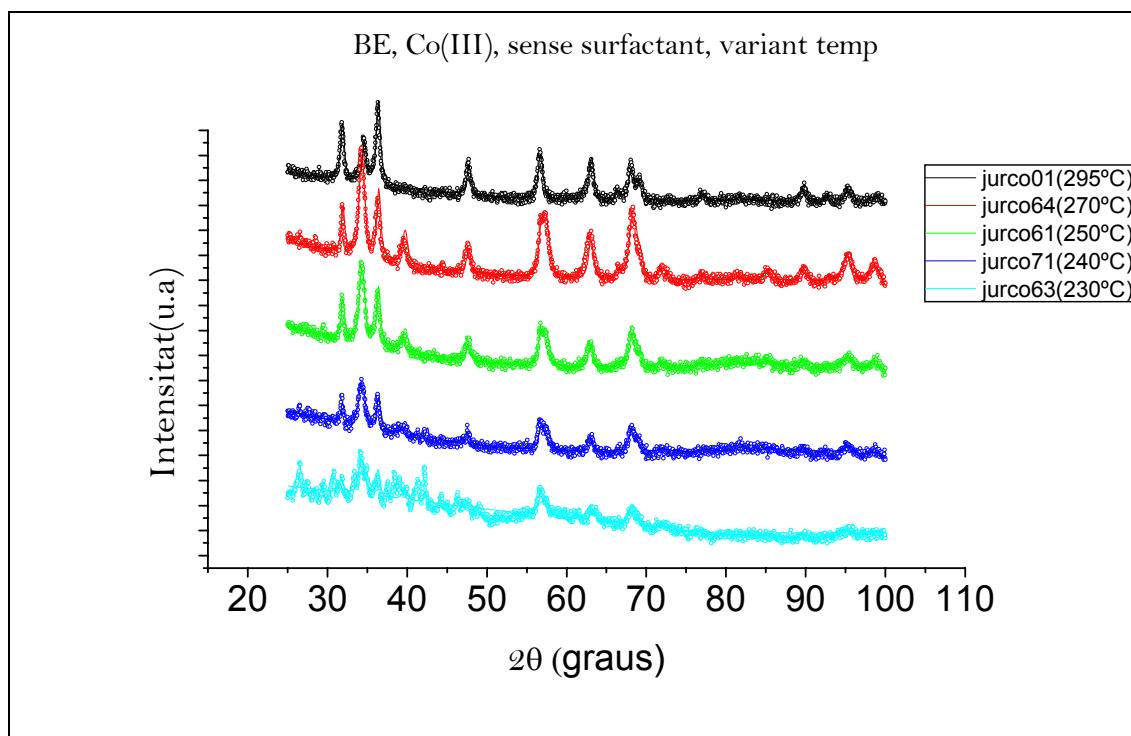


Figura 51: Diffractogrames obtinguts per XRD de les mostres: jurco01, jurco61, jurco63, jurco64 i jurco71.

En la figura 51 es representen els diffractogrames obtinguts per raigs X. L'espectre de la mostra sintetitzada a 230°C mostra uns pics confusos, sobretot en els angles més baixos. A mesura que augmentem la temperatura s'observa una amplada de pic més estreta dels pics corresponents a la fase de blenda.



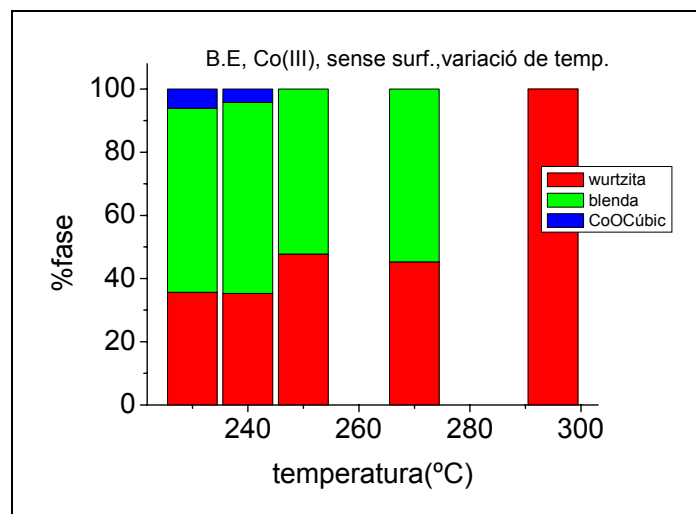


Figura 52: Tant per cent de fase en experiments realitzats en funció de la temperatura utilitzant com a precursor  $\text{Co}(\text{acac})_3$  i temps de reacció de 60 min. Valors corresponents a les mostres Jurco01, jurco61, jurco63, jurco64 i jurco71.

La figura 52 ens mostra les diferències en la formació de fases de 5 mostres preparades sota les mateixes condicions però variant la temperatura de síntesi. A  $200^\circ\text{C}$  no s'ha format precipitat, a partir de  $230^\circ\text{C}$  s'observa un lleuger augment de la fase würtzita fins assolir el 100% a la temperatura d'ebullició. En els experiments realitzats a 230 i  $240^\circ\text{C}$  veiem una lleugera aparició de  $\text{CoO}$  fcc el qual va desapareixent a mesura que augmentem la temperatura i és inexistent a partir de  $250^\circ\text{C}$ . En totes les temperatures, excepte a  $295^\circ\text{C}$ , hi ha formació de fases würtzita i blenda de zinc.

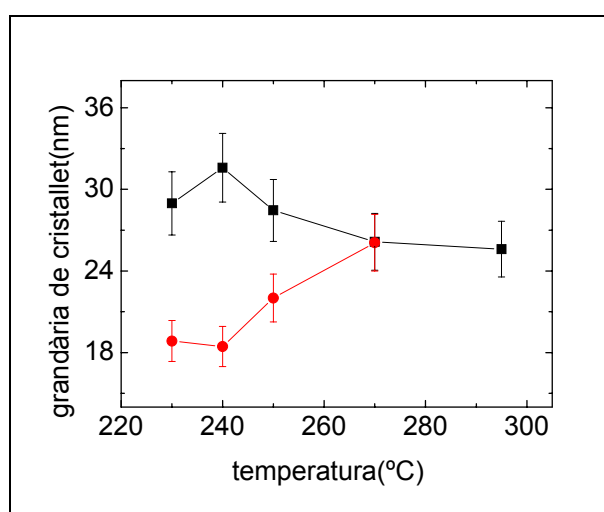


Figura 53: Grandària de cristallet (de les dues fases) en funció de la temperatura de reacció de les mostres: jurco01, jurco61, jurco63, jurco64 i jurco71. vermell (blenda) negre (wurtzita).

En la figura 53 s'observa una tendència d'augment en la grandària de cristallet de la

fase blenda i una disminució en la fase würtzita. A 230°C la grandària de partícula de la würtzita és bastant superior a la de la blenda; a mesura que augmentem la temperatura aquesta diferència es va fent més discreta fins a ser inexistent a la temperatura de 270°C.

#### - Utilitzant OIOH

La relació (BE:OIOH) és de (1:0.55)

Aquest grup està format per les mostres JurCo65 (230°C), JurCo66 (250°C), JurCo67 (270°C) i JurCo72 (295°C). La mostra preparada a 230°C no hi ha formació de precipitat.

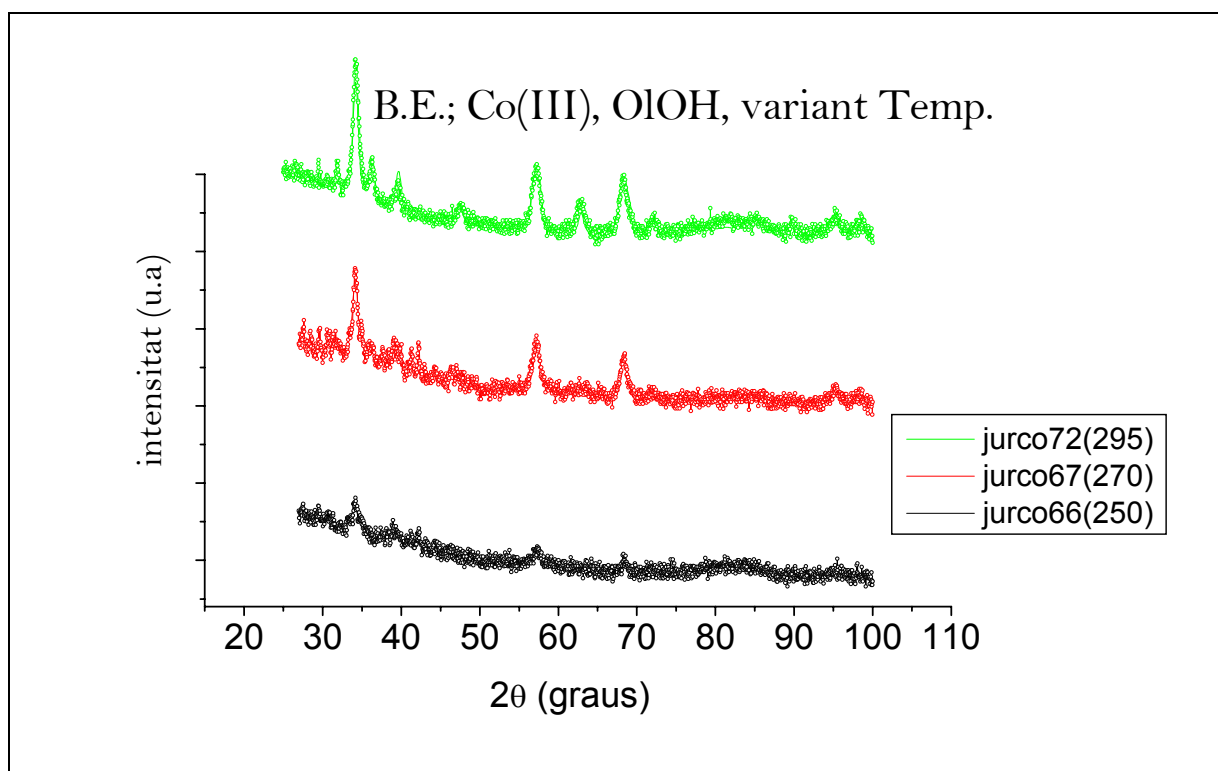


Figura 54: Diffractogrames obtinguts per XRD de les mostres: jurco66, jurco67, jurco72.

En la figura 54 hem representat els resultats obtinguts per raigs-X a diferents temperatures. L'espectre de la mostra sintetitzada a 250°C mostra uns pics confusos i amb poca intensitat. A mesura que augmentem la temperatura s'observa un augment en la altura dels pics i s'observa l'aparició dels pics corresponents a la fase würtzita a la temperatura de 295°C.

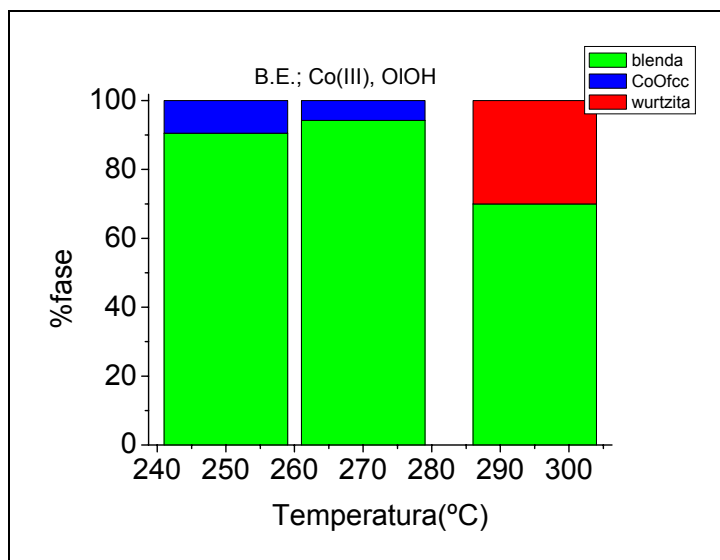


Figura 55: Tant per cent de fase en funció de la temperatura de les mostres: jurco66, jurco67, jurco72.

La figura 55 ens mostra les diferències en la formació de fases de 3 mostres preparades sota les mateixes condicions però variant la temperatura de síntesi. A 230°C no s'ha format precipitat. A 250, 270 i 295°C s'ha format majoritàriament blenda de zinc. A 250 i 270°C hi ha un petit percentatge de CoO fcc el qual a 295 s'intercanvia per la fase würtzita en un percentatge una mica més elevat.

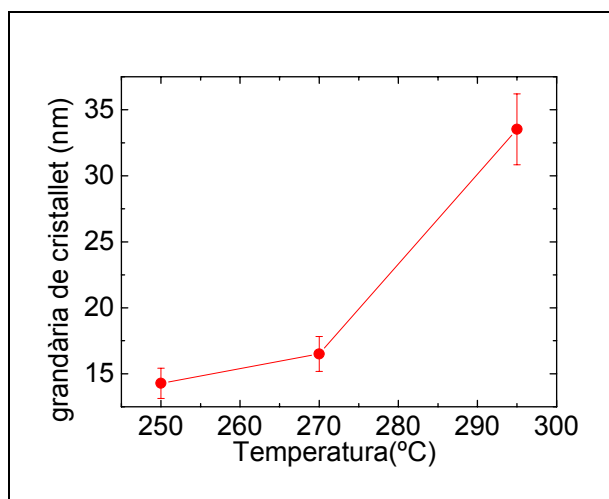


Figura 56: Grandària de cristallet (blenda) en funció de la temperatura de reacció de les mostres: jurco66, jurco67, jurco72.

En la figura 56 s'observa un augment bastant pronunciat en la grandària de cristallet de la fase blenda, sobretot, quan ens trobem a la temperatura de 295°C que assoleix el seu màxim a 335 Å.

### 7.3.2. Utilitzant $\text{Co}(\text{acac})_2$

#### 7.3.2.1. Decanol

Aquesta sèrie està format per les mostres JurCo53 (231°C), JurCo68 (210°C) i JurCo69 (190°C). La relació decanol:  $\text{O}(\text{NH}_2)$  és 1:0.1.

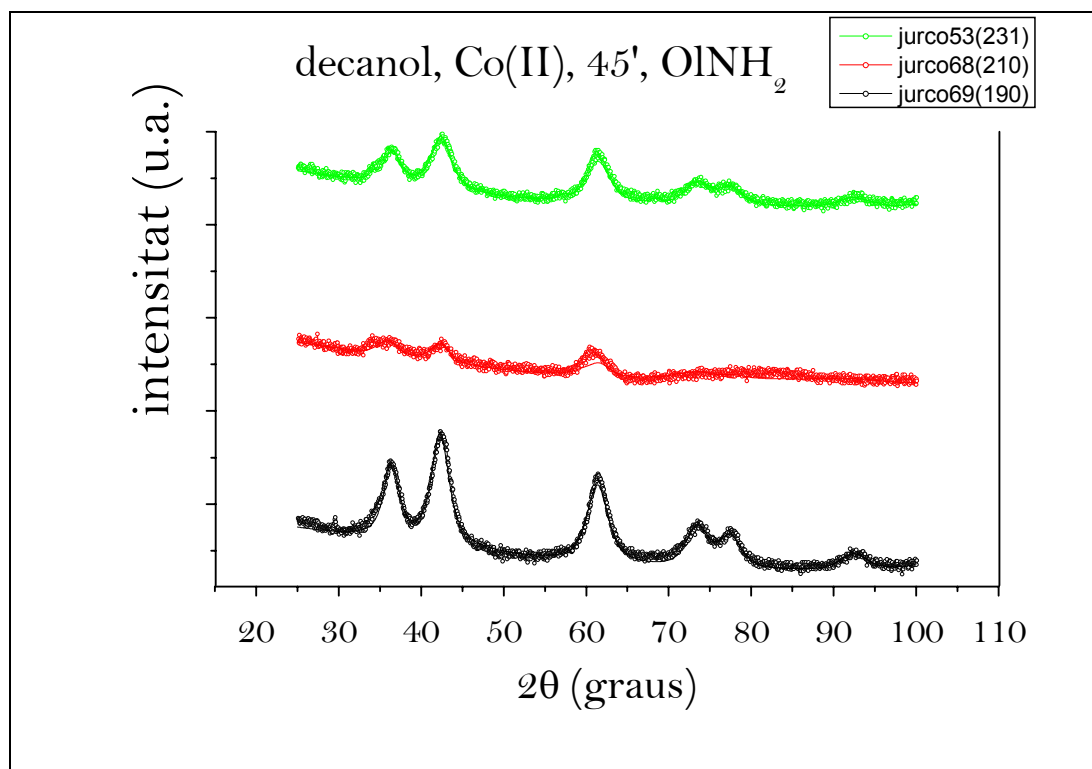


Figura 57: Difractogrames obtinguts per XRD de les mostres: jurco53, jurco68, jurco69.

En la figura 57 hem representat els resultats obtinguts per raigs X de 3 mostres diferents variant la temperatura. L'espectre de la mostra sintetitzada a 190°C mostra uns pics alts i clars, sembla bastant improbable que hi hagi impureses d'altres fases. A 210°C l'espectre obtingut té uns pics molt més baixos i amples. A 231°C els pics tornen a ser més alts i més ben definits.

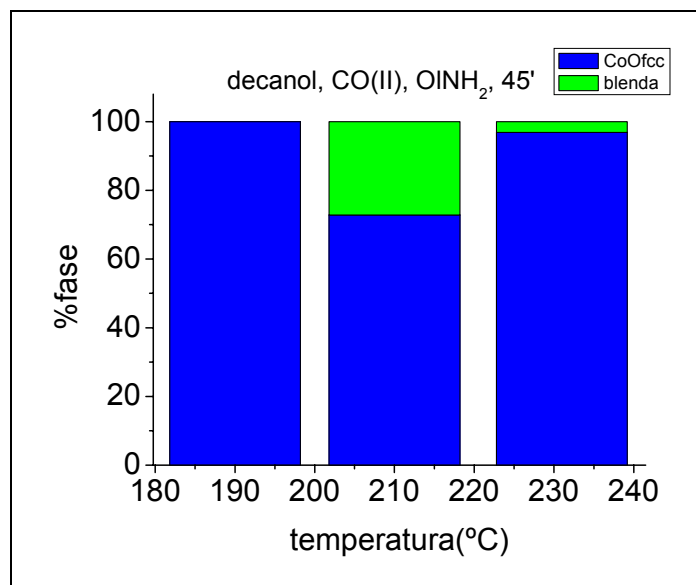


Figura 58: Tant per cent de fase en funció de la temperatura de les mostres: jurco53, jurco68, jurco69.

La figura 58 ens mostra les diferències de composició de fases de 3 mostres preparades sota les mateixes condicions però variant la temperatura de síntesi. A 190°C només trobem CoO fcc; a 210°C el percentatge de blenda es troba al voltant del 25%, i, per contra del que caldria esperar, aquest gairebé desapareix a 231°C.

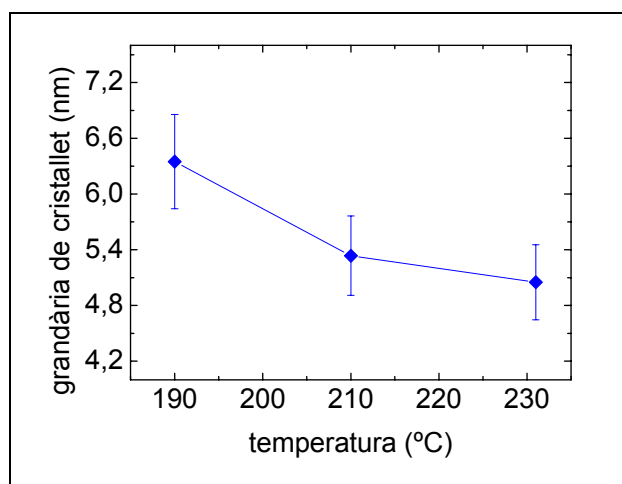


Figura 59: Grandària de cristallet (sal de roca) en funció de la temperatura de reacció de les mostres: jurco53, jurco68, jurco69.

La figura 59 compara la grandària de cristallet de les 3 mostres d'aquest sèrie. Es veu clarament una disminució de la grandària quan s'incrementa la temperatura de síntesi. Tot i així obtenim partícules molt petites (52 a 64 nm aprox.).

## 7.4. En funció del temps de reacció

### 7.4.1. Utilitzant Co(acac)<sub>3</sub>

Les dues sèries (BE i octadecè) estan fetes amb una relació solvent:O<sub>1</sub>NH<sub>2</sub> de 1:0.1

#### 7.4.1.1. BE

Grup format per les mostres JurCo10 (30min), JurCo11 (15min), JurCo12 (90min) i JurCo70 (50min).

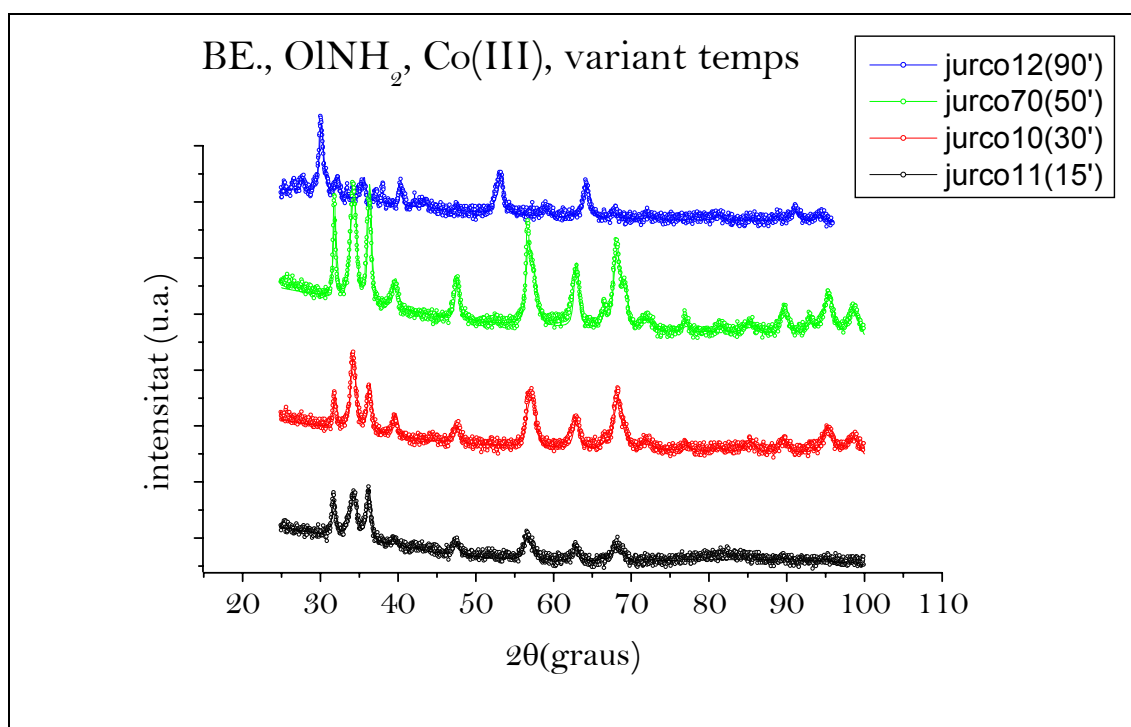


Figura 60: Difractogrames obtingut per XRD de les mostres: jurco10, jurco11, jurco12, jurco70.

En la figura 60 es presenten els resultats obtinguts per raigs X de 4 mostres preparades sota les mateixes condicions però variant el temps de reacció. L'espectre de la mostra sintetitzada durant 15 min mostra uns pics de poca alçada i bastant amples. L'alçada de pics va augmentant a mesura que augmentem el temps de reacció (excepte a 90 min, que les fases són totalment diferents, i, per tant, difícilment comparables).

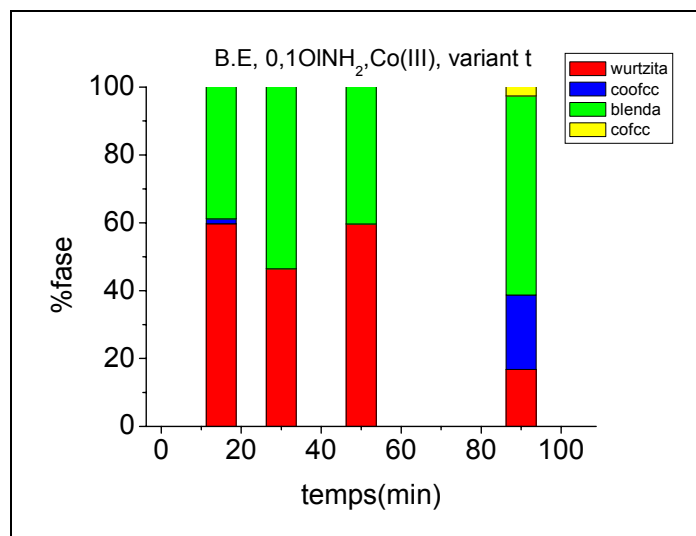


Figura 61: Tant per cent de fase en funció del temps de reacció de les mostres: jurco10, jurco11, jurco12, jurco70 utilitzant BE com a solvent.

A la figura 61 es mostra el canvi de composició de fases de 4 mostres preparades sota les mateixes condicions però variant el temps de procés. La seqüència que segueixen no és del tot coherent. Quan el temps de reacció és de 15 min tenim majoritàriament fase würtzita amb un percentatge notable de blenda i un percentatge molt petit de CoO fcc. Quan augmentem el temps a 30 min, el % de fase würtzita disminueix, la fase CoO fcc desapareix, hi ha un percentatge de würtzita i blenda bastant similar. Quan el temps de procés és de 45 min, el percentatge de würtzita torna a augmentar i té una composició molt similar a la de 15 min (sense tenir en compte el CoO fcc). A 90 min apareix CoO fcc i un petit percentatge de CoO fcc.

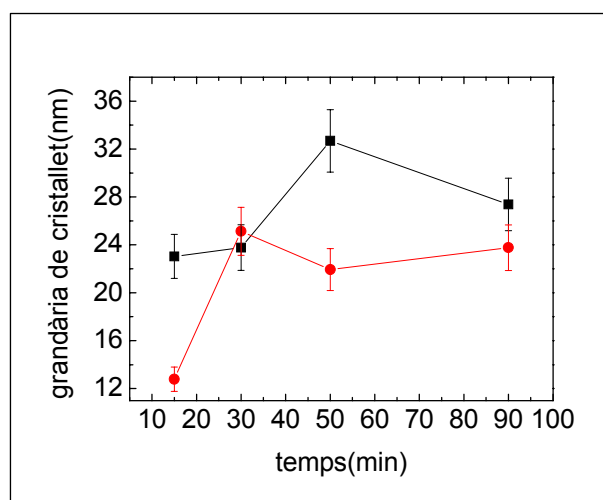


Figura 62: Grandària de cristallet en funció del temps (de les 2 fases) de reacció de les mostres : jurco10, jurco11, jurco12, jurco70; (vermell = blenda, negre = wurtzita).

La figura 62 és una representació de la grandària de cristallet en funció del temps de reacció. Si comparem els resultats obtinguts a 15 i 90 minuts veiem un increment de grandària especialment notable en la fase de la blenda. El valor més gran de grandària de la fase de blenda s'aconsegueix quan el temps de reacció és de 30 min i és de 251 nm; en la fase de würtzita la grandària més alta s'aconsegueix quan el temps de reacció és de 50 min i s'obtenen nanocristalls de 327 nm.

#### 7.4.1.2 Octadecè

Sèrie formada per les mostres JurCo37 (60min), JurCo41 (90min), JurCo42 (45min) JurCo43 (30min), JurCo44 (15min). La mostra preparada durant 15 min hem obtingut molt poca quantitat de precipitat i al fer Raigs X s'observen els pics confusos.

Anem a observar el diagrama de XRD per tal de veure la variació dels pics pels diferents temps de reflux.

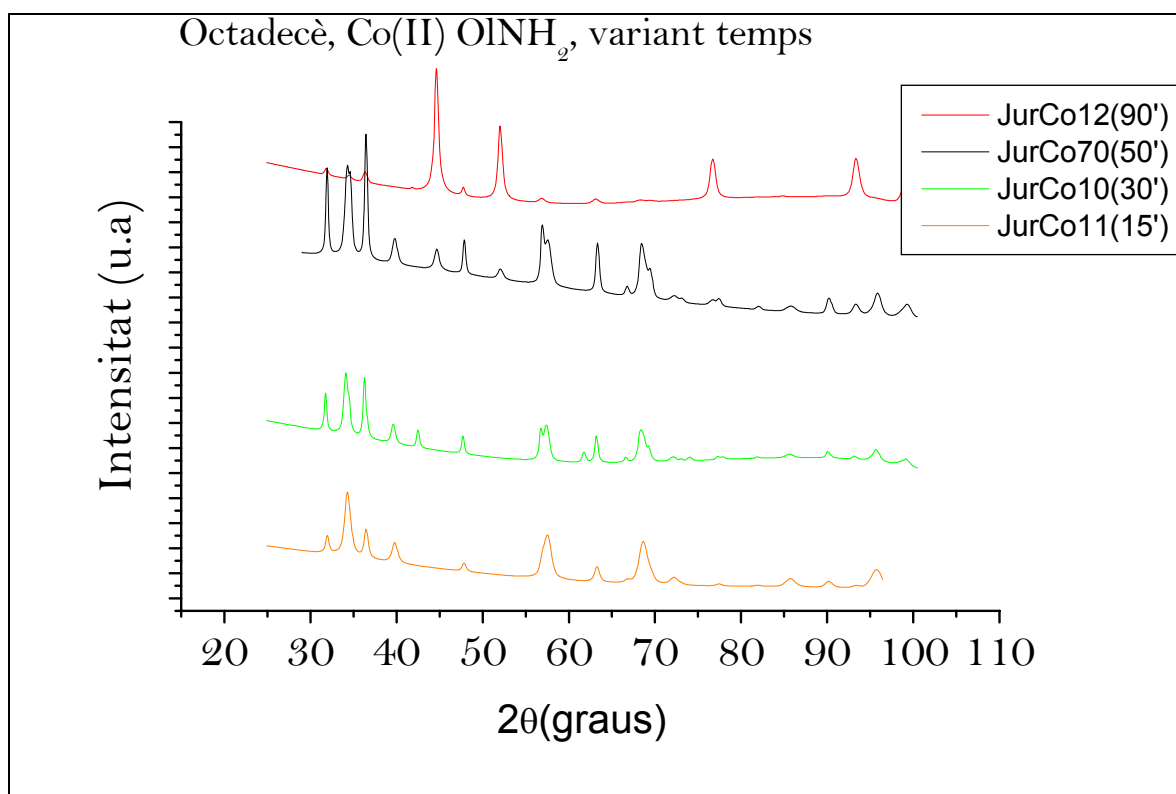


Figura 63: Diffractograma obtingut amb el MAUD a partir de les dades de XRD de les mostres: jurco37, jurco41, jurco42 i jurco43.

En la figura 63 es representen els resultats obtinguts per raigs X de 4 mostres preparades sota les mateixes condicions però variant el temps de reacció. Tots els espectres obtingues (excepte l' obtingut a 90 min) mostren una evolució lògica.



L'altura dels pics de würtzita va augmentant a mesura que augmentem el temps de reacció. La mostra preparada a 90 min al tenir una composició de fases molt diferent no podem comparar els pics

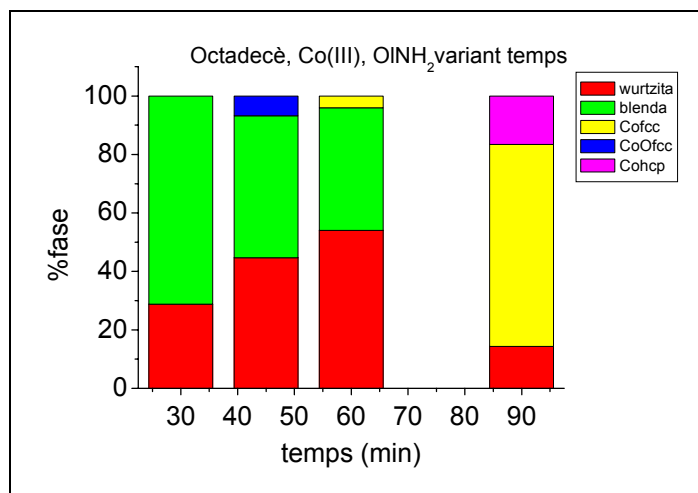


Figura 64: Tant per cent de fase en funció del temps de reacció utilitzant octadecè de les mostres: jurco37, jurco41, jurco42 i jurco43.

A la figura 64 es mostra el canvi de composició de fases de 4 mostres preparades sota les mateixes condicions però variant el temps de procés. Quan els temps de reacció és de 30, 45 i 60 minuts la fase würtzita augmenta i la de blenda disminueix; a 40 minuts trobem un petit percentatge de CoO fcc el qual a 60 minuts passa a ser Co fcc; aquest percentatge de Co fcc augmenta desmesuradament quan el temps de procés és de 90 minuts, també apareix Co hcp i una petita proporció de würtzita.

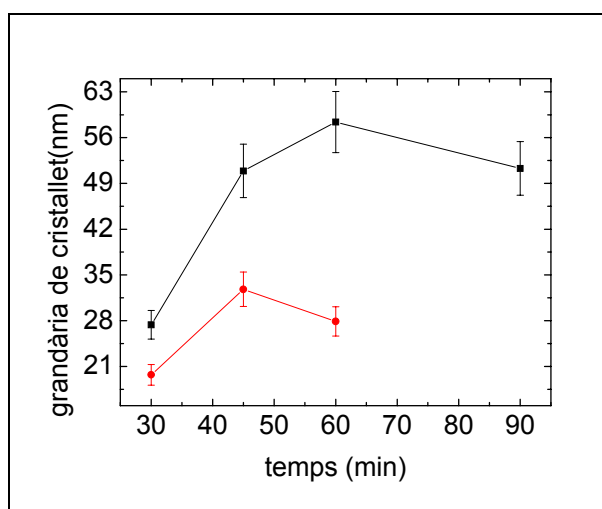


Figura 65: Grandària de cristallet (de les dues fases) en funció del temps de reacció de les mostres: jurco37, jurco41, jurco42 i jurco43; negre = würtzita, vermella = blenda.

La figura 65 és una representació de la grandària de cristallet en funció del temps de reacció. En ambdós casos, la grandària de cristallet assoleix un màxim i després disminueix una mica. El valor més gran de grandària de la fase de blenda s'aconsegueix quan el temps de reacció és de 45 min i és de 328 nm; en la fase würtzita la grandària més alta s'aconsegueix quan el temps de reacció és de 60 min i s'obtenen nanocristalls de 58 nm.

#### 7.4.2. Utilitzant $\text{Co}(\text{acac})_2$

##### 7.4.2.1. Fenil-éter (FE)

Sèrie formada per les mostres JurC31 (90min), JurCo32 (60min), JurCo33 (30min), JurCo34 (40min) i JurCo35 (15min). Les mostres preparades a 30 i 90 min mostren un espectre confús; amb la mostra preparada durant 15 min obtenim molt poca quantitat de precipitat.

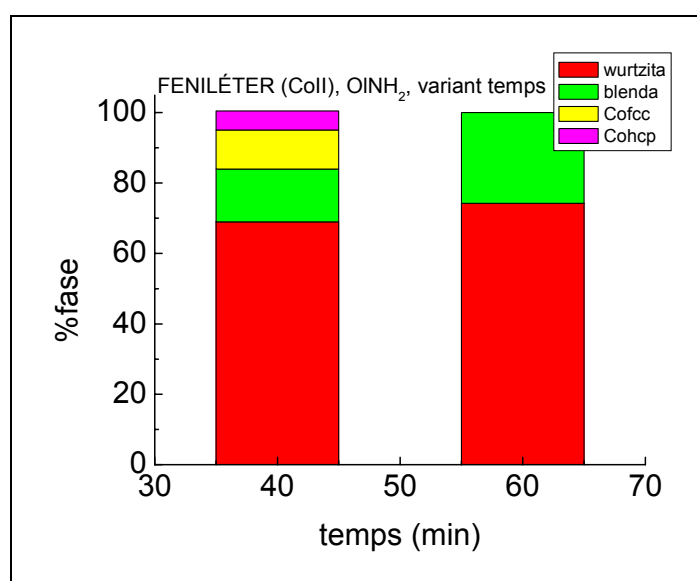


Figura 66: % de fase en funció de la temperatura utilitzant F.E. de les mostres: jurco32 i jurco34

A la figura 66 es mostra el canvi de composició de fases de 2 mostres preparades sota les mateixes condicions però variant el temps de procés. En ambdós casos, s'obté un percentatge bastant similar de fase würtzita (70% aprox.) En el que diferencien és en la formació de Co metàl·lic quan el temps de procés és de 40 min.

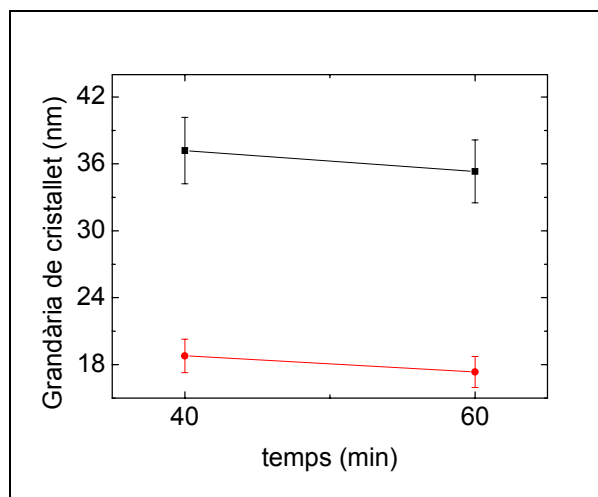


Figura 67: Grandària de cristallet (de les dues fases) en funció del temps de reacció de les mostres: jurco37, jurco41, jurco42 i jurco43; (negre = wurtzita, vermella = blenda).

La figura 67 representa la grandària de cristallet de les dues fases de CoO presents en les mostres, preses a 40 min i 60 min. En ambdós casos la grandària de cristallet de la wurtzita és bastant superior a la de la blenda; amb l'augment de temps s'observa una lleugera disminució de la grandària.

#### 7.4.2.2. Decanol

Sèrie formada per les mostres JurCo51 (60min), JurCo52 (90min), JurCo53 (45min) i JurCo56 (30min), La mostra amb temps de reacció de 90 min mostra els pics confusos.

En la figura 68 es representen els resultats obtinguts per raigs X de 3 mostres preparades sota les mateixes condicions però variant el temps de reacció. Els espectres obtinguts a 30 i 45 min mostren els pics corresponents a la fase CoO fcc més ben definits que quan obtenim aquesta fase sintetitzant durant 60min (pics més baixos i amples)

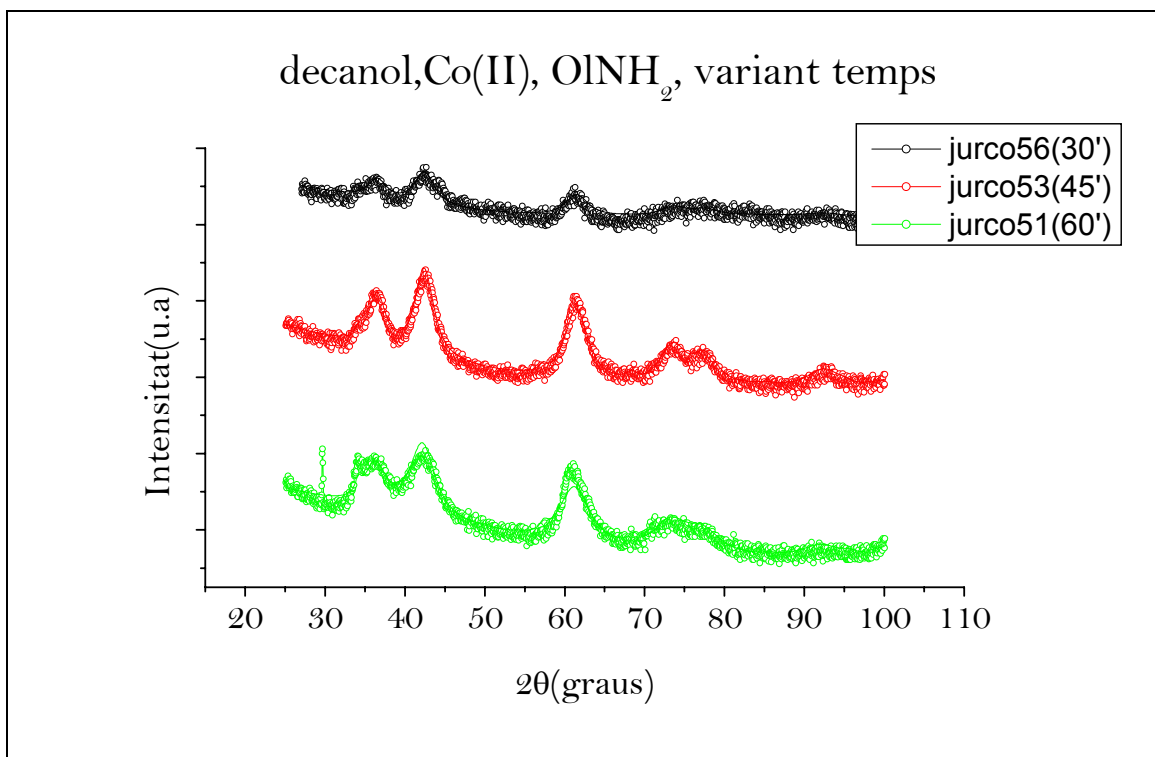


Figura 68: Difractograma obtingut amb el MAUD a partir de les dades de XRD de les mostres: jurco51, jurco53 i jurco56

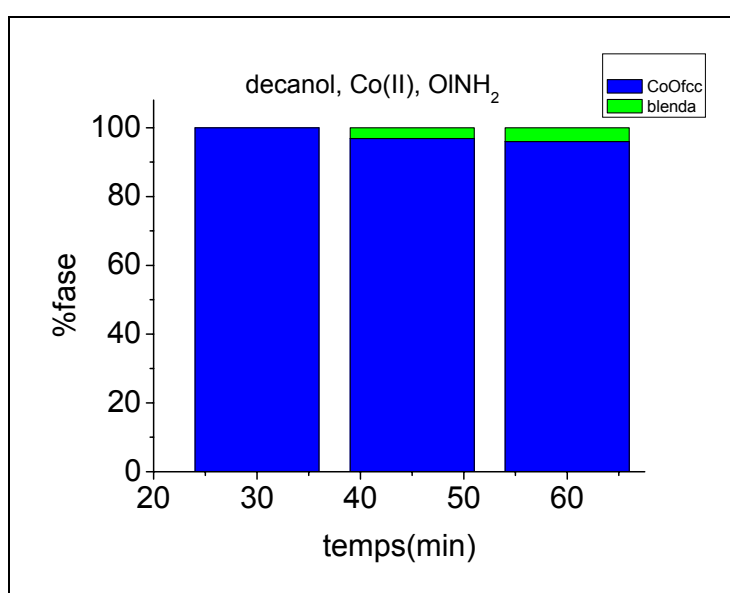


Figura 69: Tant per cent de fase en funció de la temperatura utilitzant decanol de les mostres: jurco51, jurco53 i jurco56

A la figura 69 es mostra el canvi de composició de fases de 3 mostres preparades sota les mateixes condicions però variant el temps de procés. En els 3 casos s'obté fase CoO fcc; Quan el temps de procés és de 30 min només trobem fase CoO fcc i quan augmentem el temps a 45 i 60 min apareix un petit percentatge de blenda.

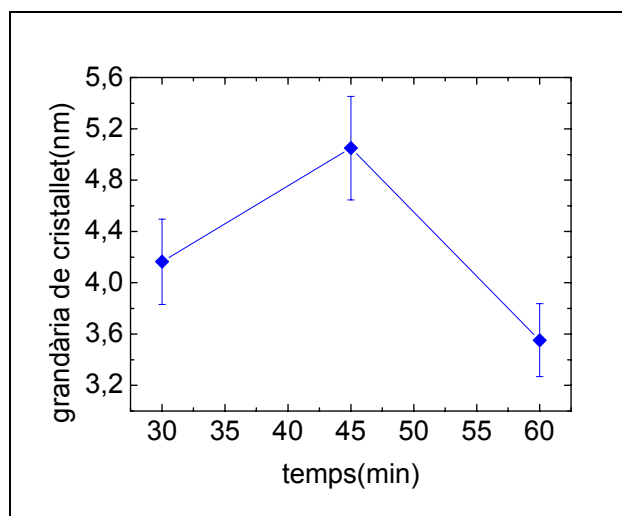


Figura 70: Grandària de cristallet (sal de roca) en funció de la temperatura de reacció de les mostres: jurco51, jurco53 i jurco56

La figura 70 és una representació de la grandària de cristallet en funció del temps de reacció. El valor més gran de grandària de cristallet s'aconsegueix quan el temps de procés és de 45 min i és de 50nm aproximadament. Quan el temps de procés és de 60 min la grandària disminueix en picat i assoleix un valor de 35 nm.

#### 7.4.2.3. Octadecè

Sèrie formada per les mostres JurCo27 (40min), JurCo28 (90min), JurCo29 (30min), JurCo30 (15min) i JurCo40 (60min). La mostra amb temps de reacció de 15 min. no obtenim suficient precipitat per analitzar-la per raigs X.

A la figura 71 es mostra el canvi de composició de fases de 4 mostres preparades sota les mateixes condicions però variant el temps de procés. Aquesta seqüència no és molt coherent ja que a 30 min tenim un petit percentatge de blenda, aquest desapareix a 40 min i torna a aparèixer en major quantitat a 60 min. A 90 min tenim 100% CoO fcc.

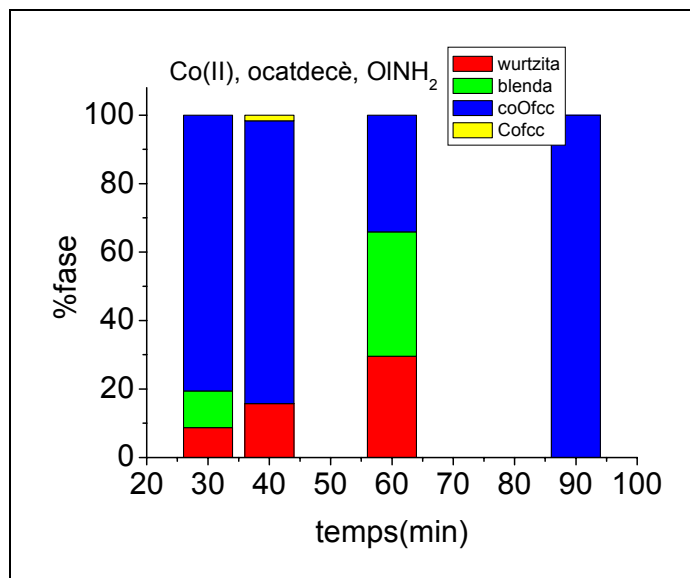


Figura 71: Tant per cent de fase en funció de la temperatura utilitzant octadecè de les mostres: jurco27, jurco28, jurco29 i jurco40.

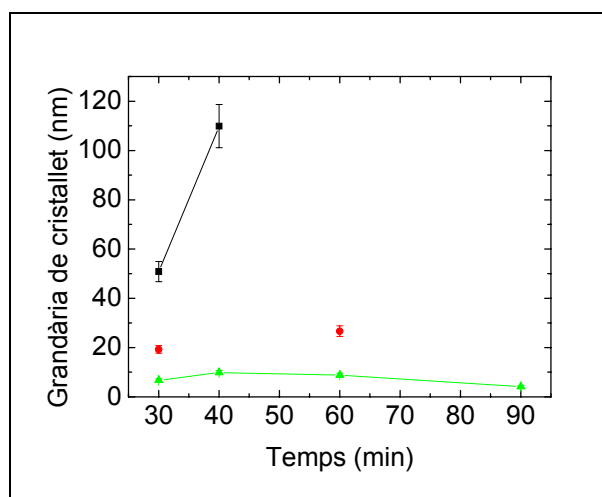


Figura 72: Grandària de cristallet (de les fases wurtzita, blenda i CoO fcc) en funció del temps de reacció. Valors corresponents a les mostres jurco27, jurco28, jurco29 i jurco40 (verd= CoOfcc, negre= WT, vermell= blenda)

En la figura 72 s'observa, que independentment del temps de reacció els cristalls de la fase CoO fcc tenen la grandària molt petita. La grandària de cristallet de la blenda es troba sobre els 200 nm en ambdós casos on apareix la fase, i la grandària de cristallet de la würtzita és la que obté valors més elevats.

### 7.5. Microfotografies TEM

Hem pres microfotografies de diverses mostres, algunes de fases quasi pures i altres de varies fases per estudiar-ne la morfologia. També hem pres difracció d'electrons per contrastar els resultats obtinguts per raigs X.

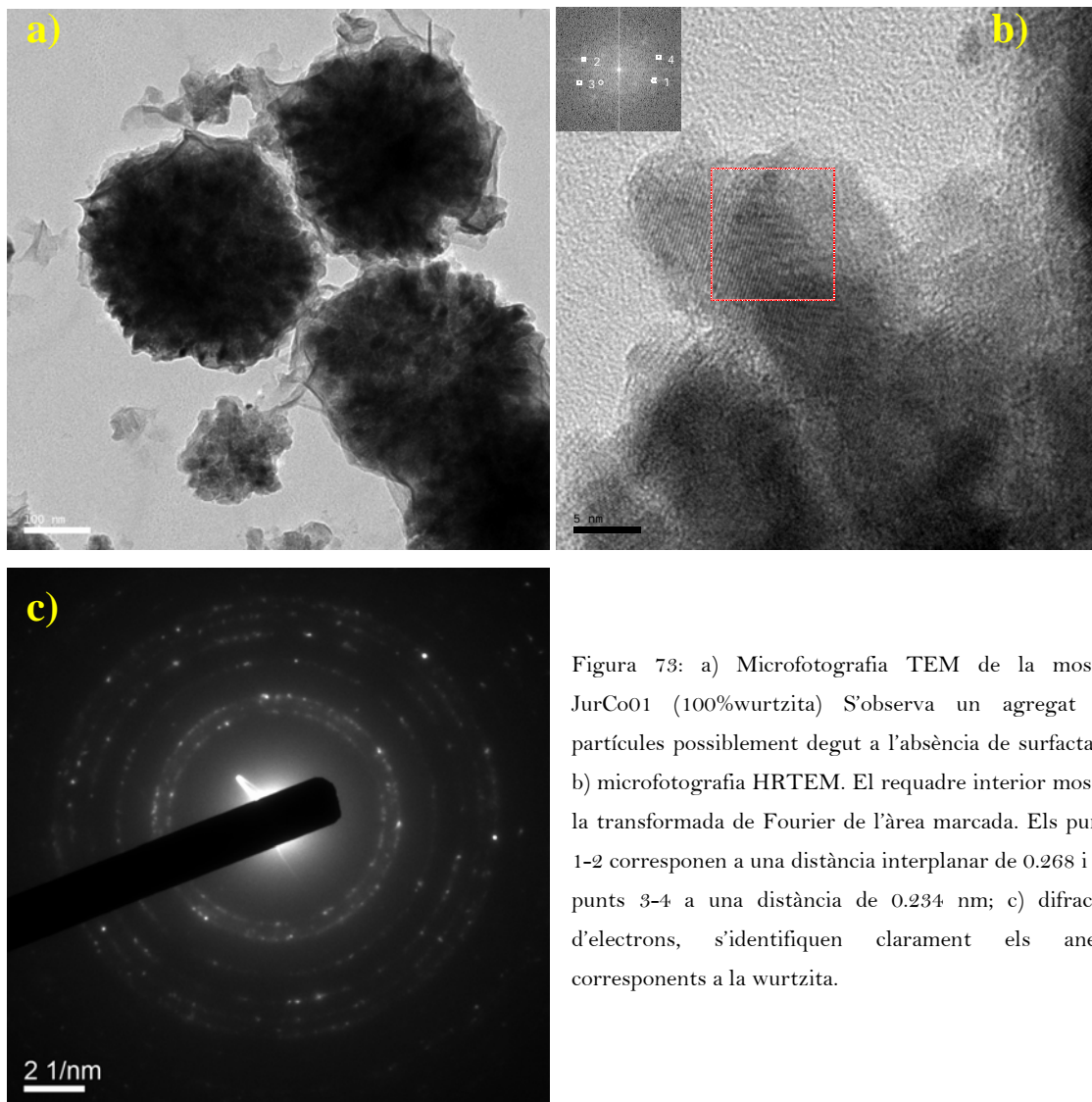


Figura 73: a) Microfotografia TEM de la mostra JurCo01 (100%wurtzita) S'observa un agregat de partícules possiblement degut a l'absència de surfactant; b) microfotografia HRTEM. El requadre interior mostra la transformada de Fourier de l'àrea marcada. Els punts 1-2 corresponen a una distància interplanar de 0.268 i els punts 3-4 a una distància de 0.234 nm; c) difracció d'electrons, s'identifiquen clarament els anells corresponents a la wurtzita.

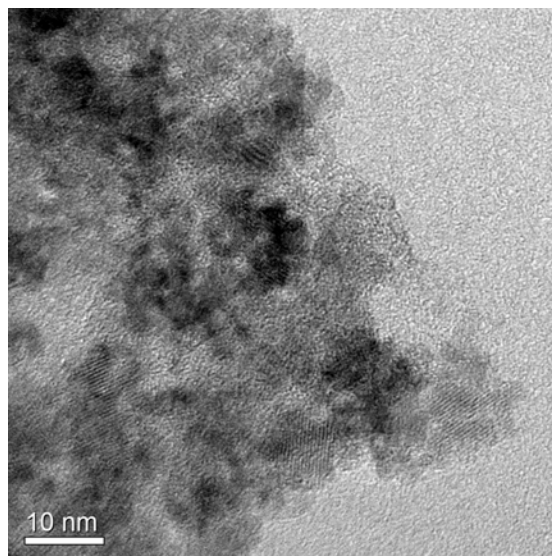


Figura 74: Microfotografia TEM de la mostra JurCo05; majoritàriament fase espinel·la. S'intueixen partícules esfèriques i algun pla.

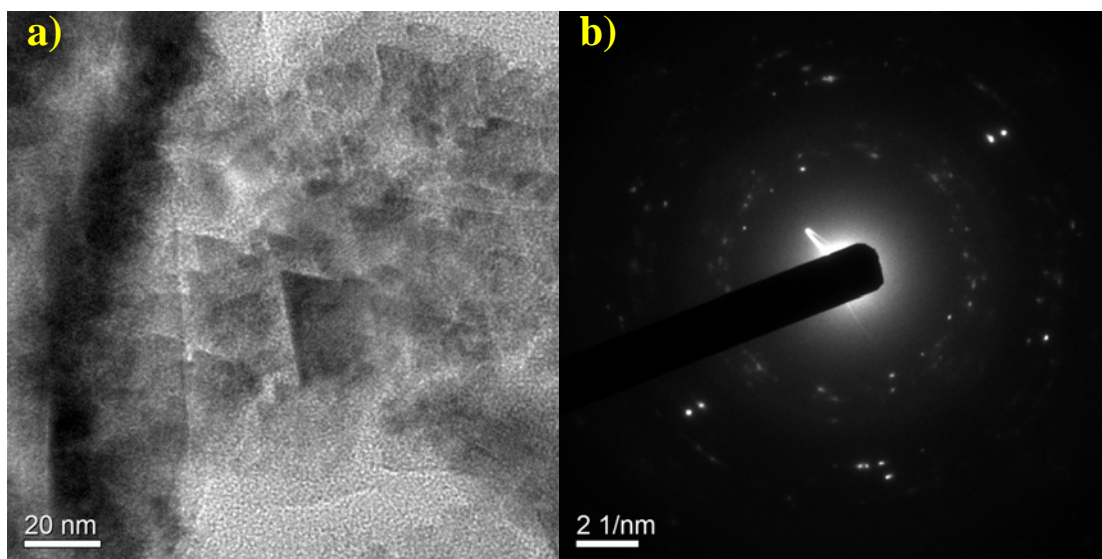


Figura 75: Mostra JurCo03; a) Microfotografia TEM on s'identifiquen nanocristalls tetraèdrics (fase wurtzita i blenda); a) Difracció d'electrons, punts corresponents a les 3 fases. Alguns plans de la fase wurtzita i blenda coincideixen.



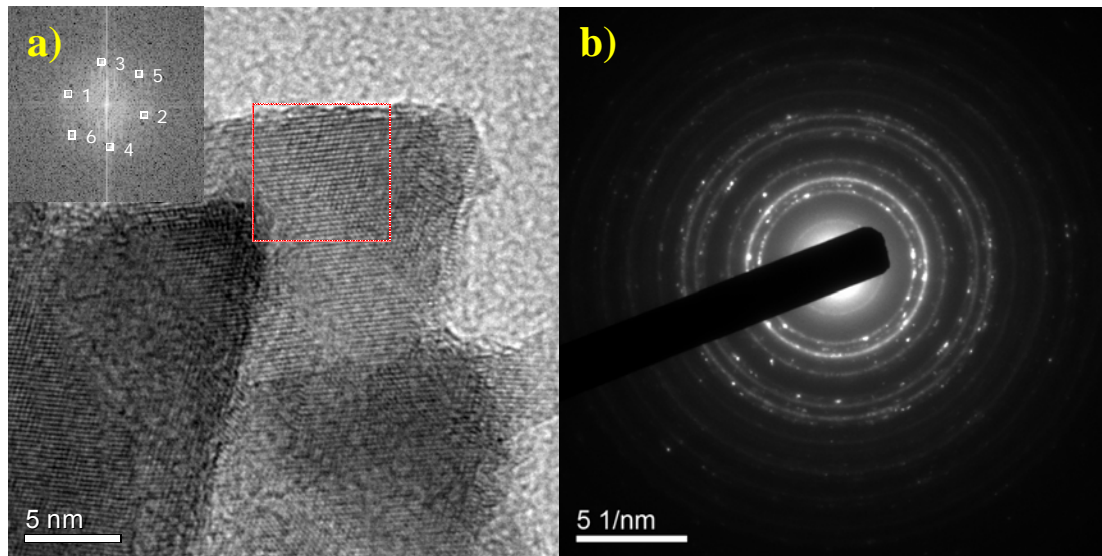


Figura 76: a) Microfotografia HRTEM de la mostra jurCo07. El requadre interior mostra la transformada de Fourier de l'àrea marcada. Els punts 1-2 corresponen a una distància interplanar de 0.275 nm. La distància entre els punts 3-4 és de 0.261 nm i la d' entre els punts 5-6 és de 0.243 nm. Aquestes distàncies corresponen a la fase würtzita. b) Difracció d'electrons, anells corresponents a la würtzita, espinel·la i blenda.

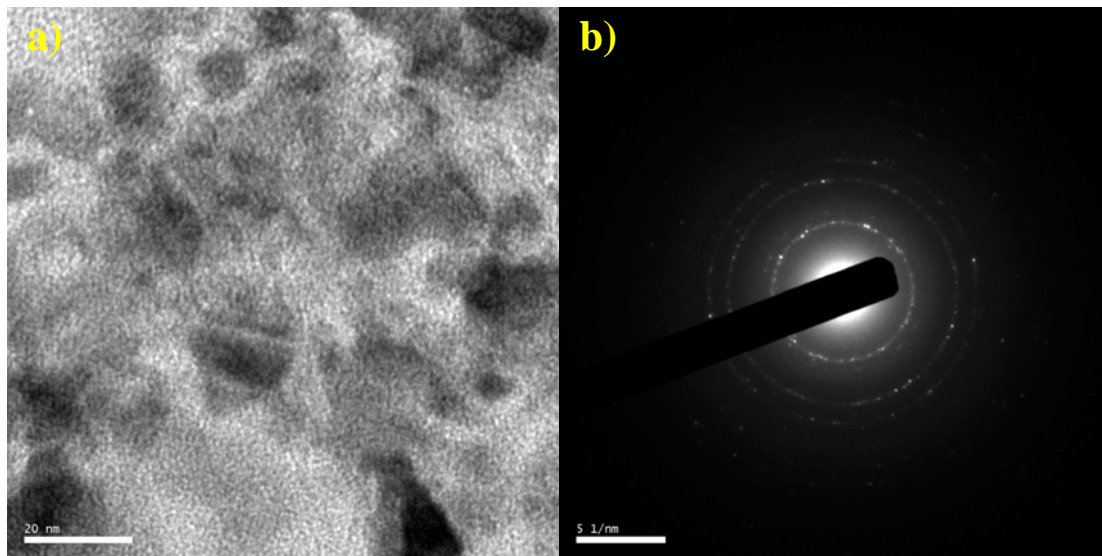


Figura 77: a) Microfotografia TEM de la mostra jurCo43; S'observen cristalls tetragonals característics de la würtzita i de la blenda. b) Difracció d'electrons, anells corresponents a les fases würtzita i blenda (Jurco43 71.2%bl 28.79%w)

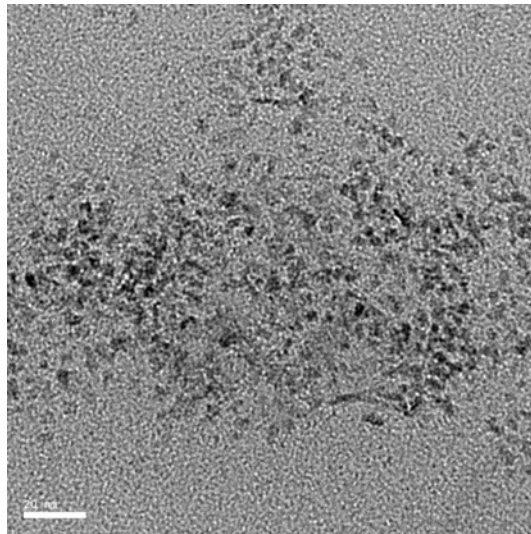


Figura 75: Microfotografia TEM de la mostra jurco53. S'observen cristalls molt petits característics de la fase CoO fcc.

## 8. DISCUSSIÓ DE RESULTATS

### 8.1. Elecció del surfactant

La finalitat dels primers experiments és trobar la concentració de surfactant adient per tal d'aconseguir partícules homogènies, de grandària desitjada (que no siguin massa petites per ser estudiades per raigs X) i que ens permeti obtenir un rendiment de reacció òptim.

Aquests experiments són els que van des de jurco02 a jurco09; variem el surfactant i la relació solvent: surfactant.

Tal com observem a les taules 6 i 7, en ambdós casos la relació més favorable és la de 1:0.1 degut al rendiment de reacció més alt.

Quan utilitzem oleil-amina es forma majoritàriament  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (més tard, deduïm que la formació d'aquesta fase ve donada per l'escalfor produïda per la làmpada d'IR que facilita la transformació de  $\text{CoO}$  a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) i, quan utilitzem àcid oleic, es forma principalment la fase de blenda de zinc. En el moment de triar el surfactant hi havia pics que encara no els havíem relacionat amb l'estructura de blenda de zinc, i per tant, ens eren desconeguts; degut a aquest desconeixement varem preferir triar l'oleil-amina. Encara que, més tard, en saber que era blenda de zinc, varem trobar interessant fer uns experiments amb àcid oleic per tal de poder obtenir l'estructura de blenda.

Mostra	Relació BE:OINH <sub>2</sub>	Rendiment(%)
Jurco03	1:1	6.3
Jurco06	1:0.1	14.85
Jurco07	1:0.5	6.46

Taula 6: Rendiment en els experiments jurco03, jurco06, jurco07.

Mostra	Relació BE:OIOH	Rendiment(%)
Jurco02	1:1	No es forma precipitat
Jurco04	1:0.1	15.85
Jurco05	1:0.5	5

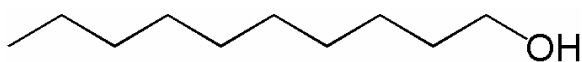
Taula 7: Rendiment en els experiments jurco02, jurco04, jurco05.

## 8.2. Variant el solvent

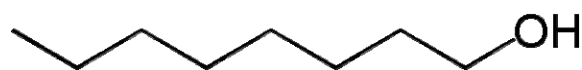
Hem treballat amb 5 solvents diferents: benzil- èter, fenil- èter, octanol, decanol i octadecè.

El comportament varia en funció del precursor que fem servir i s'observa que en alguns casos el solvent utilitzat condiciona la formació d'una fase majoritària.

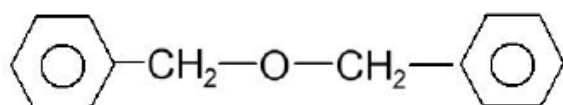
Primer de tot anem a veure l'estructura dels solvents, el seu punt d'ebullició i el tipus d'enllaç que formen.



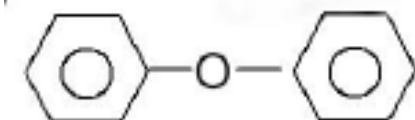
Decanol  $\rightarrow T_{eb} = 231^{\circ}\text{C} \rightarrow$  coordinant covalent



Octanol  $\rightarrow T_{eb} = 195^{\circ}\text{C} \rightarrow$  coordinant covalent



Benzil- èter  $\rightarrow T_{eb} = 298^{\circ}\text{C} \rightarrow$  coordinant no covalent



Fenil- èter  $\rightarrow T_{eb} = 260^{\circ}\text{C} \rightarrow$  coordinant no covalent



Octadecè  $\rightarrow T_{eb} = 252^{\circ}\text{C} \rightarrow$  coordinant més dèbil

Dels solvents amb els quals treballem l'octanol, al tenir el pes molecular més baix és el que té l'enllaç més fort. A l'analitzar la mostra per raigs X veiem que hi ha formació de partícules però que els pics obtinguts no corresponen al CoO; aquest fet podria venir donat per la formació d'un compost intermig (possiblement octanòxid de cobalt), més

estable que el compost final, la qual cosa impossibilita la formació de CoO. D'aquí podríem preveure que per sota de 195° C no hi ha formació de CoO.

Per contra, quan utilitzem com a solvent el decanol, al tenir un punt d'ebullició més alt facilita que, en augmentar la temperatura, el  $\text{Co}^{2+}$  es torni més reactiu i intenti agafar oxígens de l' acac o del solvent; possiblement aquesta seria la diferència que es troba amb l'octanol i el què fa que amb el decanol es formi CoO i amb l'octanol no.

El fenil- èter i l' octadecè són compostos coordinants però no covalents, en un principi aquest fet no els fa tan idonis per la formació de CoO, però segons els resultats experimentals veiem que no hi ha cap tipus de problema per formar CoO; al contrari, obtenim formació de CoO facilitada possiblement per la temperatura d'ebullició més alta del solvent. Degut a aquesta major temperatura, tal i com ja hem dit abans, fa que el Co es torni més reactiu.

Tal i com hem vist anteriorment quan utilitzem decanol com a solvent es forma majoritàriament fase CoO cúbica i en petit percentatge CoO blenda de zinc. Aquestes dues fases tenen en comú l'estructura cúbica que les diferencia de la würtzita. Anem a intentar explicar el perquè d'aquesta coordinació.

- El decanol (a diferència dels èters) conté oxígens portadors d'electrons "n", enllaçants C-O-H. Per tant, pot actuar com a donador d'electrons; és per aquest fet que diem que el decanol és coordinant i covalent. Els solvents, afecten directament la temperatura de reacció, però també influeixen en la nucleació i el creixement de cristalls, afectant al radi crític de nucleació dels cristalls inicials, de tal forma que evita que el cristall nucleï en fase hexagonal.
- Quan utilitzem com a solvent un èter (ens centrarem amb el BE. ja que en tenim més resultats), es formen principalment les dues fases metaestables, la fase würtzita i la fase blenda de zinc. El BE és coordinant però no covalent. La temperatura d'ebullició és més alta i, quan portem el sistema fins aquesta, es formen únicament les fases würtzita i blenda, encara que quan augmentem el temps de reacció fins a 90 minuts comença a aparèixer fase cúbica. Per contra, fent variacions de temperatura, podem obtenir fase cúbica a temperatures inferiors a 280°C . A les temperatures més baixes, hi ha un petit percentatge de fase CoO cúbica i, a mesura que augmentem la temperatura, aquest percentatge desapareix.

Quan utilitzem  $\text{Co}(\text{acac})_3$ , a les mostres preparades amb decanol hi ha formació de partícules però s'obtenen uns pics confusos i que no corresponen a cap fase de  $\text{CoO}$ .

Les mostres amb millors resultats són les preparades amb BE i octadecè. Els resultats obtinguts tenen bastants aspectes en comú; en general es formen les mateixes fases i amb un percentatge bastant similar. En el que més difereixen les mostres és en la grandària de partícula encara que també depèn del temps de reacció del sistema.

Els resultats que obtenim quan utilitzem octadecè i fenilèter són molt semblants, això pot ser degut a què tenen un tipus d'enllaç molt similar.

Per contra, quan utilitzem BE, es forma més fase de blenda.

Aquí podríem dir que una temperatura més elevada facilita la formació de blenda de zinc per sobre de la würtzita.

Quan utilitzem  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , obtenim bons resultats utilitzant tres solvents: decanol, octadecè i fenil-éter.

S'observa clarament que la utilització de decanol afavoreix la formació de  $\text{CoO}$  fcc; per contra, amb el fenil-éter obtenim majoritàriament la fase würtzita.

La taula 8 ens mostra la tendència a formar una fase o una altra en funció del precursor utilitzat però tenint en compte el solvent.

	Decanol	Octadecè	Octanol	BE.	F.E.
$\text{Co}(\text{acac})_2$	CoO fcc	CoO fcc	No formació	Würtzita i blenda	Würtzita (majoritàriament) i blenda
$\text{Co}(\text{acac})_3$	No formació	Würtzita i blenda	No formació	Würtzita i blenda	Würtzita i blenda

Taula 8: Formació de fases en funció del precursor i variant el solvent.

### 8.3. Variant la temperatura d'ebullició

En aquest apartat tractem diferents sistemes en els quals creiem que podem obtenir uns bons resultats (figures 44-55). Ja que el nostre objectiu és obtenir fases el més pures possibles, hem escollit els experiments amb un percentatge més elevat de les fases de  $\text{CoO}$  sal de roca, würtzita i blenda de zinc per modificar-ne la temperatura del sistema i estudiar les variacions.

Dels resultats obtinguts observem que la tendència general (independentment del solvent utilitzat) és l'aparició de les fases a una certa temperatura.

Amb els resultats obtinguts podem dir que cada fase es forma a un rang de temperatures determinat (sense tenir en compte el solvent utilitzat).

Temperatura (°C)	Fases formades
190	CoO fcc
210	CoO fcc i blenda
230	CoO fcc, blenda i würtzita
250	CoO fcc (molt poc), blenda i würtzita
270	CoO fcc (molt poc), blenda i würtzita
295	CoO würtzita.

Taula 9: Fases de possible formació a una determinada temperatura.

Resumint, CoO fcc es forma de 190 a 270°C, la blenda de zinc de 210°C a 270°C i la würtzita de 230 a 295°C.

Podríem intuir un cicle de formació que seria el següent:

CoO cúbic --> CoO blenda -->CoO würtzita

Un altre aspecte a tenir en compte és que perquè es formi würtzita prèviament o simultàniament s'ha hagut de formar blenda de zinc. No hem vist cap sistema en el qual hi hagi würtzita i no s'hagi format blenda.

#### 8.4. Variant el temps de reacció

Una conclusió general per gairebé tots els sistemes és que quan el temps de reacció és de 15 min no hi ha temps suficient per a la formació de partícules. Les partícules es comencen a formar a partir dels 15 min i, en general, a mesura que augmentem el temps, hi ha més formació de partícules.

Quan el temps del procés és de 90 minuts comença a aparèixer Co metàl·lic, tant fcc com hcp, això vol dir que un augment en el temps de reacció facilita la reducció del CoO a Co metàl·lic.

Quan treballem amb temps de reacció de 30 a 60 min, el sistema evoluciona molt similarment, hi ha variacions en la grandària de partícula.

### 8.5. Evolució de la grandària de partícula

Si intentem fer un seguiment de la grandària de partícula depenent de la fase que es forma a grans trets, podríem dir:

La grandària de cristallet quan es forma:

- CoO cúbic: (fase majoritària): obtenim la grandària de partícula més petita, aquesta oscil·la entre 4 i 10 nm; per contra, quan tenim menor percentatge de fase, la grandària pot augmentar fins a 50 nm.
- CoO blenda: oscil·la entre 12 i 30 nm. En fases on la blenda és la fase majoritària.
- CoO würtzita: En general, podríem dir que la grandària de partícula de la fase würtzita és la més gran; està compresa entre 20 i 40 nm.

Una característica interessant que observem és que les partícules formades amb octadecè tenen una grandària de partícula molt superior a les formades per altres solvents, aquestes grandàries van de 36 a 111 nm.

- A mesura que augmentem el temps de reacció la grandària de partícula va augmentant fins aproximadament 45 min. A partir d'aquest punt, segurament per la presència de surfactant, aquesta tendeix a decreixer. En tots els experiments en els quals hem fet una sèrie variant el temps de reacció, la concentració de surfactant era la mateixa, per això, totes les sèries tenen un comportament bastant similar.
- Si analitzem la grandària de partícula en funció de la temperatura de reacció no n'extraïem una conclusió prou clara; aparentment, la grandària de partícula de la fase würtzita decreix amb la temperatura, també coincidint amb el fet que aquesta va augmentant en percentatge de fase. Per contra, quan es forma blenda, la grandària va augmentant. I en el cas de la fase cúbica, aquesta també decreix.



## 9. PRESSUPOST

El pressupost que hem calculat a continuació s'ha dividit en dos blocs: cost de procés i cost de caracterització.

### - **cost de procés**

En aquest apartat es té en compte el material utilitzat per fer l'experiment:

- solvent: 7.67 mL de benzil éter

El benzil éter utilitzat té una puresa del 99%, el preu per 1kg és de 24.10 €. Per tant, si utilitzem 7.67 mL en cada experiment, el cost serà de 0.001621 €/experiment.

- precursor organometàl·lic: 0.2 g de  $\text{Co}(\text{acac})_3$

Utilitzem cobalt (III) acetilacetonat 99.99+%, el preu per 25 g és de 100 euros. Per tant, si utilitzem 0.2 g en cada experiment, el cost/experiment serà de 0.81 €/experiment

- litres d'aigua per refrigerar:

Contem que utilitzem aproximadament 150 litres d'aigua; El preu del litre d'aigua és aproximadament 0.00174 €/litre. Per tant, el cost per cada experiment és de 0.26 €/experiment

- litres d'argó utilitzat:

Contem que hem fet 94 experiments i hem gastat 2 ampolles d'argó premier UN 106 200 Bar a 15°C. Contant que cada ampolla té un preu de 114.26 €. Obtenim un preu per experiment de 2.43 €.

- Pipetes Pasteur glass de 230mm: 38 € /250 unitats → 0.152 €/unitat
- Pipetes eppendorf T.I.P.S Standard/ Bulk: 100-5000 µl: 30.30 €/500 unitats → 0.0606 €/unitat
- Provetes PYREX: 36 €/250 unitats → 0.144 €/unitat
- material fungible: porta-mostres per TEM, etanol, fulls paper...
- **cost de caracterització:**

En aquest bloc es tenen en compte els costos per caracterització del material. En l'experiment Jurco01 hem analitzat mitjançant raigs X i TEM.

- anàlisis de raigs X: 12 €/hora per cada mostra (tarifa interna de la UAB). Per tenir els espectres de les nostres mostres es necessiten 6 hores; per tant, fer l'anàlisi de raigs X d'una mostra ens costa 72 €.
- estudi mitjançant TEM: 18 €/hora contant que és autoservei (tarifa interna de la UAB). Per analitzar una mostra necessitem aproximadament 1,5 h, per tant, el cost de l'estudi per TEM seria de 27 €.

CONCEPTE	Unitats	COST UNITAT (€)	COST TOTAL (€)
<b>Cost de procés</b>			
7.67 ml BE	1	0.001624	0.001624
0.2 g Co(acac) <sub>3</sub>	1	0.81	0.81
150 l d'aigua corrent	1	0.26	0.26
Argó	1	2.43	2.43
Pipetes de 230 mm.	2	0.152	0.304
Pipetes eppendorf	2	0.0606	0.1212
Provetes PYREX	2	0.144	0.288
Material fungible	1	0.15	0.15
<b>Total 1</b>			<b>4.3648</b>
<b>Cost de caracterització</b>			
Raigs X	6	12	72
TEM	1.5	18	27
<b>Total 2</b>			<b>99</b>
<b>TOTAL</b>			<b>103.3648</b>

Taula 10: pressupost de l'experiment Jurco01.

Aquest és un pressupost dels més complets. En alguns experiments, al no obtenir partícules, ja no hem fet ni anàlisi per raigs X ni TEM, en el pressupost d'aquests experiments només hauríem de tenir en compte el cost de procés; en altres, en analitzar per raigs X vèiem que els resultats no eren els desitjats i ja no fèiem TEM.

En aquest estudi no es té en compte ni el cost d'amortització d'aparells ni el del material reutilitzable, ja que no hem hagut de comprar res. Tampoc hem calculat l'electricitat utilitzada per la manta tèrmica i la centrífuga, la neteja, els fluorescents i altres costos poc destacables.

## 10. IMPACTE AMBIENTAL

L'impacte ambiental és l'alteració de la qualitat del medi ambient produïda per una activitat humana.

Hi ha una sèrie de problemes ambientals que afecten en major o menor proporció a totes les poblacions humanes i que, per tant, la seva resolució és important per tota la humanitat. Dins d'aquests problemes es poden incloure el canvi climàtic, la reducció de la capa d'ozó, la pèrdua de la biodiversitat, la contaminació i l'esgotament dels recursos naturals.

En aquesta part de l'anàlisi d'impacte ambiental valorarem el consum d'energia i el transport. En el segon bloc tractarem la gestió dels residus dels productes químics utilitzats.

Intentarem avaluar l'impacte ambiental del nostre projecte mitjançant un indicador ambiental; els indicadors ambientals són una eina de gestió sorgida de la necessitat de reduir la gran quantitat d'informació que s'ha de manejar per a prendre decisions en relació a la protecció i la millora del medi ambient. Per avaluar l'impacte d'una forma comparable es necessita una unitat de mesura comuna; hem escollit el consum d'energia (kWh), la qual ens permet quantificar l'impacte ambiental mitjançant un factors de conversió extrets d'estudis realitzats pel Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya i per l'Institut Cerdà. Partint de les dades obtingudes en els paràmetres habituals, es converteixen a valors energètics i s'aplica un factor de conversió kWh-kg CO<sub>2</sub> apropiat a cada cas.

Al 1996, els urbanistes Mathis Wackernagel i William Rees defineixen el concepte de "empremta ecològica" com l'àrea del territori ecològicament productiva necessària per satisfer el nostre estil de vida actual de manera indefinida (43). En el nostre cas, calcularem les hectàrees de bosc necessàries per assumir el CO<sub>2</sub> que provoca el nostre consum energètic.

Per fer la conversió partim de la dada que el bosc de la Catalunya central fixa uns 125 g de CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>.any; això suposa fixar 4.58T de CO<sub>2</sub> per ha/any (43).

### 10.1. Impacte ambiental per consum energètic

Dins d'aquest apartat es tindrà en compte el consum elèctric originat per la maquinària necessària per portar a terme un experiment (JurCo01) i el consum de benzina necessari per arribar a la UAB.

Partint del factor de conversió de 0.264 kg CO<sub>2</sub> / kWh utilitzat per fer els càlculs elèctrics, fem un càlcul aproximatiu del consum de CO<sub>2</sub>

Màquina	kWh	Kg CO <sub>2</sub>	Hectàrees
Raigs X	12	3.168	0.0006917
TEM	15	2.64	0.0005764
Centrífuga	0.2	0.0528	0.00001152
Manta tèrmica	1.2	0.3168	0.00006899
Fluorescents	1.8	0.4752	0.0001037
<b>TOTAL ESTIMAT</b>	<b>30.2</b>	<b>6.6528</b>	<b>0.001452</b>

Taula 11: Consums estimats respecte el consum elèctric

Seguidament calcularem el consum de benzina. Els desplaçaments per arribar a la UAB s'han fet amb un cotxe de benzina; tenint en compte que 1 litre de benzina produeix 2,13 kg de CO<sub>2</sub> (44) i que consumeix 0.11 litres/km, obtenim els resultats de la taula 12.

Distància recorreguda (km)	Consum de benzina (litres)	Emissions de CO <sub>2</sub> (kg)	Hectàrees
90	9.9	21.08	0.0046

Taula 12: Consum estimat de benzina.

En la taula 13 calculem l'impacte ambiental associat a un experiment

	kg CO <sub>2</sub>	Hectàrees
consum elèctric	6.6528	0.001452
mobilitat	21,08°	0,0046
<b>Total estimat</b>	<b>27.73</b>	<b>0,006052</b>

Taula 13: total estimat d'impacte ambiental per experiment.

Utilitzant el mètode de la “empremta ecològica”, per portar a terme un experiment necessitem 0,006052 hectàrees de bosc per poder fixar el CO<sub>2</sub> generat en aquest procés

## 10.2. Gestió de residus

En el nostre experiment (JurCo01) utilitzem BE i CO(acac)<sub>3</sub>, els residus dels quals són tòxics i cal tractar-los adequadament.

Aquests residus es recolliran en bidons de plàstic degudament identificats amb el tipus de solució que cal dipositar. Quan els bidons estiguin plens es portaran a l'abocador de residus tòxics per tal de ser incinerats.

El repte de la incineració és produir una combustió tan completa com sigui possible per reduir els residus a sòlids inerts. No obstant, els gasos i les cendres residuals resten com a fonts potencials de contaminació. Un cop cremats, s'ha d'assegurar que la toxicitat dels productes hagi desaparegut amb la crema.

La incineració té lloc en un forn que consisteix en una estructura tancada (on té lloc la crema), revestida amb productes refractaris, equipada amb reixetes i proveïda de grans quantitats d'aire. El forn està format per una cambra de combustió seguida d'una cambra subsidiària (aïllada) que permet que els gasos de combustió s'expandeixin i redueixin la seva velocitat, les partícules es dipositen a prèviament a l'emissió de gasos a la xemeneia construïda amb xapa (45).



## 11. CONCLUSIONS

Arribat aquest punt del treball hem de fer una valoració positiva dels resultats obtinguts ja que hem assolit la major part dels objectius plantejats.

Hem aconseguit sintetitzar nanopartícules d'òxid de cobalt en fases pures de würtzita i sal de roca; l'estructura de blenda de zinc l'hem aconseguit amb una puresa del 95%.

Hem variat diversos paràmetres del procés experimental i n'hem estudiat el comportament i discutit els resultats. Els trets més destacables que s'han de tenir en compte de cara a futures investigacions en la síntesi de NP de CoO són els següents:

- Quan el surfactant utilitzat és àcid oleic es tendeix a obtenir NP CoO en la fase de blenda de zinc.
- La relació solvent: surfactant més òptima per produir NP és la de 1:0.1.
- Per sota de 190°C no hi ha formació de NP; també cal que hi hagi un temps mínim de reacció superior a 15 min.
- Generalment, quan treballem entre 40 i 60 min, obtenim resultats més òptims. Quan el temps de reacció és de 90 min el CoO tendeix a reduir-se a Co metàl·lic.
- Cada fase es forma en un rang de temperatures determinat; si volem obtenir CoO sal de roca treballarem entre 190°C i 230°C. La blenda es comença a formar a 210°C i la würtzita a 230°C. Perquè es formi würtzita, prèviament o simultàniament, s'ha hagut de formar blenda de zinc.
- De totes les condicions modificades la que comporta més variació en els resultats obtinguts és l'elecció del solvent.

La grandària de cristallet depèn de la fase formada. Els cristallets més petits són els de CoO sal de roca amb valors entre 4 i 10 nm. Seguidament, la grandària de cristallet de la blenda oscil·la entre 12 i 30 nm i la de la würtzita entre 20 i 40 nm.

Podríem dir que hem trobat les condicions que afavoreixen la formació de diverses isomorfes de CoO, ara cal veure com es comporten magnèticament.

De cara a futures investigacions cal estudiar les propietats magnètiques d'aquestes nanopartícules.





## REFERÈNCIES

- (1). Lin, X-M; Samiab, A.C.S. Samia; Synthesis, assembly and physical properties of magnetic nanoparticles; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, **305**, 100.
- (2). Dunn, W; Applications of nanoparticles in biology and medicine; *Journal of Nanobiotechnology*, 2004, **2**, 3.
- (3). Faraday, M. Experimental Relations of Gold (and other metals) to light; *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 1857, **14**, 153.
- (4). Murray, C.B.; Kagan, C.R.; Bawendi, M.G; synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies; *Annual Review of Materials science* 200, **30**, 545.
- (5). Murray, C.B.; Norris, D.J.; Bawendi MG. Synthesis and characterization of nearly monodispers CDI semiconductor Nanocrystallites; *Journal of the American Chemical Society*; 1993, **115**, 8706.
- (6). Peng, X.; Schlamp, M.C.; Kadavanich, A.V.; Alivisatos, A.P.; Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility; *Journal of the American Chemical Society*. 1997, **119**, 7019.
- (7). Schmid. G; Nanoparticles; 2004; ed by Günter Schmid, WILEY-VCH, Institute of Inorganic Chemistry, University Duisbrug-Essen, Germany.
- (8). Murray, C.B.; Sun, S.; Doyle, H.; Betley, T.; Synthesis and Characterization of Monodisperse Cobalt Nanocrystals and Nanocrystalline Superlattices; *MRS Bulletin* ; 2001, **45**, 985.
- (9). Sorensen, C.M.; Klabunde, K.J.; Magnetism in nanoscale materials in chemistry, (ed.), John Wiley, 2001, New York, pp. 162-221.
- (10). Hoar, T.P.; Schulman, J.H.; Percolative conduction in microemulsion type systems; *Nature* 1943, **152**, 102.
- (11). Leslie-Pelecky, D.L.; Rieke, P. D.; Magnetic properties of nanoscale materials; *Chemistry of Materials* 1996, **8**, 1770.

- (12). G. Herzer.; Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets; *IEEE Transactions on Magnetics*; 1990, **25**, 1397.
- (13). Petit, C.; Taleb, A; Pileni, M.P.; Self-organization of magnetic nanosized cobalt particles; *Advanced Materials*, 1998, **10**, 259.
- (14). Brian, L.; Cushinc; Vladimir, L.; Kolesnichenko; Charles J.; O'Connor; Recent advances in the liquid-phase Syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*,. 2004, **104**, 3893.
- (15). Takahashi, M.; Yanai, A.; Taguchi, S.; Suzuki, T.; A study of exchange anisotropy in Co-CoO evaporated thin films; *Japanese Journal of Applied Physics*; 1980, **19**, 1093.
- (16). Kools, J.C.S; Exchange- biased spin-valves for magnetic storage; *IEEE Transactions on Magnetics*; 1996, **32**, 3165.
- (17). Luborsky, F.S.; Exchange bias-like phenomena in SrRuO; *Review Electro-Technology* ; 1962, **107**. 3165.
- (18). Ohkoshi, M.; Tamari, K.; Harada, M.; Honda, S.; Kusuda, T.; *IEEE Transactions on Magnetics*; 1985, **1**, 37.
- (19). Glazer, A.A.; Potapov, A.P.; Tagirov, R.I.; Magnetic interactions between antiferromagnetic and ferromagnetic film; *JETP. Lett.* 1972, **15**, 259
- (20). Tang, C. Diffusion-limited aggregation and the Saffman-Taylor problem; *Applied Physics Review*; 1984, **31**,3.
- (21). Nogués, J.; Schuller, I.K.; Exchange bias; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; 1999, **192**, 203.
- (22). Fullerton, E.E.; Margulies, D.T.; Schabes, M.E; et al. Antiferromagnetically coupled magnetic media layers for thermally stable high-density recording; *Applied Physics Letters*; 2000, **77**, 23.
- (23). Smith, G. B.; Ignatiev, A.;Zajac, G.J.; Deposition of thin films of cobalt oxides by MOCVD; *Applied Physics*; 1980, **51**, 4186.
- (24). Nakaoka, K.; Nakayama, M.; Ogura, K. *J. Electrochem. Soc.* 2002, **149**, C159

- (25). Ando, M.; Kobayashi, T.; Iijima, S.; Haruta, M.; Optical recognition of CO and H<sub>2</sub> by use of gas-sensitive Au-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite films; *Journal of Materials Chemistry* 1997, **7**, 1779.
- (26). Roth, W.L.; Magnetic Structures of MnO, FeO, CoO i NiO; *Physical Review*; 1958, **110**, 1333.
- (27). Zhang, L.; Xue, D.; Preparation and magnetic properties of pure CoO nanoparticles; *Journal of Materials Science Letters*; 2002, **21**, 1931.
- (28). Ghosh, M.; Sampathkumaran, E.V.; Rao, C.N.R.; Synthesis and magnetic properties of CoO nanoparticles; *Chemistry of Materials*; 2005, **17**, 2348.
- (29). Rao, C.N.R.; Subba, G.B.; Transition Metal Oxides: Crystal Chemistry, Phase Transitions, and Related Aspects; *National Standard Reference Data System, National Bureau of Standards, Washington DC*, 1974.
- (30). Liu, J.F.; Yin, S.; Wu, H.P.; Zeng, Y.W.; Hu, X.R.; Wang, Y.W.; Lv, G.L.; Jiang J.Z.; Wurtzite-to-rocksalt structural transformation in nanocrystalline CoO; *Journal of Physical Chemistry*; 2006, **110**, 21588.
- (31). J. H.; Oh, S. J.; Hur, N. H.; Park, J. T.; Synthesis of Hexagonal and Cubic CoO Nanocrystals; *Journal of the American Chemical Society*; 2005, **127**, 6188.
- (32). hai-Tao Zhang, H-T; Chen, X-H; Controlled synthesis and anomalous magnetic properties of relatively monodisperse CoO nanocrystals; *Nanotechnology* 2005, **16**, 2288.
- (33). Ikedo. Y et al. Spatial inhomogeneity of magnetic moments in the cobalt oxide spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; *Physical Review*; 2007, **75**, 054424 .
- (34). Makhlof. S.A; magnetic properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; 2002, **246**, 184.
- (35). He. T; Chen.D; Jiao. X; Wang.Y; Duan.Y; Solubility-Controlled Synthesis of High-Quality Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals; *Chemistry of Materials*; 2005, **17**, 4023.
- (36). Risbud, A.S.; L; Snedeker, P.; Margaret, M.; Elcombe, A.; Cheetham, K.; Seshadri, R.; Wurtzite CoO; *Chemistry of Materials*; 2005, **17**, 834.

- (37). Hope, D.A.O.; Cheetham, A.K.J.; A low-temperature powder neutron diffraction study of the antiferromagnetic phase of  $Mn_xCo_{1-x}O$ ; *Solid State Chemistry*; 1988, **72**, 42.
- (38). DiCarlo, J.; Navrotsky, A.; Energetics of cobalt(II) oxide with the zinc-blende structure; *Journal of American Ceramic Society*; 1993, **76**, 2465.
- (39). Grimes, R.W.; Lagerlöf, K.P.D.; Polimorphs of cobalt oxide; *Journal of American Ceramic Society*, 1991, **74**, 270.
- (40). Cullity, B.D.; Elements of X-Ray Diffraction; *Addison-Wesley Publishing Company Inc.; Boston*, 1978.
- (41). Klug, H.P.; Alexander, L.E.; X-Ray Diffraction Procedures; *Wiley, Nova York*, 1974.
- (42). Warren, B.E.; X-Ray Diffraction; *Dover Publications, Nova York*, 1990.
- (43). [http://www.cat-sostenible.org/pdf/DdR\\_7\\_Huella\\_Ecologica.pdf](http://www.cat-sostenible.org/pdf/DdR_7_Huella_Ecologica.pdf) (07/06/07).
- (44). [http://www.upc.es/mediambient/coordinacio/RambEUPVG/conclusions\\_esp.htm](http://www.upc.es/mediambient/coordinacio/RambEUPVG/conclusions_esp.htm) (07/06/07).
- (45). Nemerow, L.; Dasgupta, A.; Tractamiento de vertidos industriales y peligrosos; *Ed. Díaz de Santos, S.A., 1998, Madrid*.

**ANNEX – taula experimental completa-**

