

RE-INTERPRETACIÓN DEL ESPECTRO MÖSSBAUER DE LA AKAGANEITA

K. E. García¹, C. A. Barrero¹, A. L. Morales¹, J. M. Greneche².

1Grupo de Estado Sólido, Sede de Investigación Universitaria,

Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

2Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé-UMR, Université du Maine, France.

(Recibido 09 de Sep.2005; Aceptado 20 de Jun. 2006; Publicado 20 de Nov. 2006)

RESUMEN

Normalmente los espectros Mössbauer de la akaganeita se interpretan en términos de su estructura tetragonal. Sin embargo recientemente algunos autores arguyen que la estructura cristalina no es tetragonal sino monoclinica. En este trabajo se propone una interpretación alternativa de los espectros Mössbauer de la akaganeita en términos de esta última estructura. Los espectros a temperatura ambiente son normalmente ajustados con dos dobletes que se originan por los dos sitios cristalográficos del hierro. De otra parte los espectros a bajas temperaturas con o sin campo magnético externo aplicado se ajustan con cuatro sextetos, cuyos posibles orígenes se discuten en el trabajo.

Palabras claves: Espectroscopia Mössbauer.

ABSTRACT

The Mössbauer spectra of akaganeite is normally interpreted in terms of its tetragonal structure. However, recently some authors argue that crystallographic structure is not tetragonal but monoclinic. In this work an alternative interpretation of the Mössbauer spectra of akaganeite is given in terms of the last crystallographic structure. Room temperature Mössbauer spectrum is usually adjusted with two doublets originating from the two different iron crystallographic sites. On the other hand the low temperature spectra with or without external applied field is adjusted with four sextets, whose possible origins are discussed in this work.

Key Words: Mössbauer spectroscopy.

1. Introducción

Los espectros Mössbauer de la akaganeíta, β -FeOOH, siempre se han interpretado en términos de la estructura tetragonal [1]. Sin embargo, recientemente se ha sugerido que la estructura cristalina de este compuesto es monoclinica y no tetragonal como se ha venido asumiendo [2,3]. Por lo tanto se requiere revisar los espectros Mössbauer de este compuesto e interpretarlos en términos de esta nueva estructura. En un trabajo anterior [4] reportamos y discutimos los espectros Mössbauer por encima y por debajo de la temperatura de Néel y los difractogramas de rayos X de este compuesto. El presente trabajo representa una extensión del anterior y se incluyen análisis adicionales por TGA, BET, espectroscopia infrarroja y espectro Mössbauer en presencia de un campo magnético externo.

2. Procedimiento experimental

La muestra se preparó por hidrólisis térmica de una solución 0.1 M de FeCl_3 a 70°C durante 48 horas [4]. El producto sólido fue caracterizado por espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), análisis BET, análisis termogravimétrico y espectrometría Mössbauer (EM)

en presencia de campo magnético. Las medidas infrarrojas se tomaron en un Hewlett Packard equipado con un detector de LiTaO_3 y sin el uso de KBr para preparar las muestras. La muestra se colocó directamente en el equipo sobre una superficie de diamante que ejercía una pequeña presión en la muestra. El espectro de transmitancia fue tomado en el rango de números de onda de 4000 a 500 cm^{-1} . Los experimentos termogravimétricos (TGA) se realizaron en un Universal V2.5H TA Instruments Module con muestras de cerca de 15 mg bajo un flujo de aire seco sintético en el rango de temperatura de 20 a 700°C . La tasa de calentamiento fue de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. El análisis de área superficial por BET con N_2 se realizó en un ASAP 2010 V4.00 D. Los espectros Mössbauer fueron tomados a la temperatura de 4.2 K y en presencia de un campo magnético de 6 T aplicado paralelo a la dirección de los rayos gamma.

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra el espectro infrarrojo de la muestra sintetizada. Todas las bandas se asignaron únicamente a la fase de akaganeita, demostrando la pureza de la síntesis. Este resultado está de acuerdo con los reportados en la referencia [4], los cuales fueron obtenidos por otras técnicas. La región de tensión de los grupos OH^- y H_2O - esta caracterizada por dos bandas intensas, la principal localizada a 3344 cm^{-1} y otra más débil a 3442 cm^{-1} . La banda de flexión del grupo H_2O - a 1630 cm^{-1} es considerablemente más débil que las bandas de tensión de los grupos OH^- y H_2O -. El espectro muestra una banda a 849 cm^{-1} y un pequeño "hombro" a 817 cm^{-1} , los cuales han sido alternativamente asignados a las interacciones de las moléculas de H_2O con los túneles o a las vibraciones de flexión de $\text{O-H}\cdots\text{O}$. Los dos modos de libración de $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ a 691 y 645 cm^{-1} son debidos a los dos tipos de enlaces de hidrógeno presentes [5].

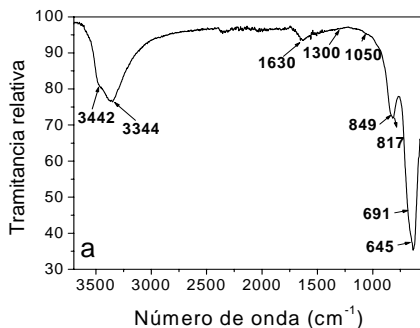
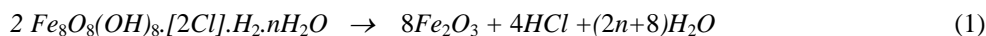


Fig. 1. Espectro infrarrojo de la muestra sintetizada.

La curva TGA se muestra en la Figura 2. La primera derivada del peso con respecto a la temperatura sugiere la existencia de por lo menos dos regímenes de pérdida de peso. La primera, la cual finaliza alrededor de los 80°C , esta principalmente asignada a la remoción del agua superficial adsorbida ($\% \text{ H}_2\text{O}$). La segunda región y la más importante, la cual finaliza alrededor de los 490°C , se asocia con la expulsión de los grupos hidroxil estructural y los iones cloro. Por encima de esta última temperatura el peso permanece aproximadamente constante y esta asociado a la formación de la hematita. La pérdida total de peso esta reflejada en la siguiente ecuación:



La fórmula de la akaganeíta en la parte izquierda de la ecuación 1 considera explícitamente los datos cristalográficos reportados por Post y otros [2,3]. La celda unitaria contiene 2×4 átomos de Fe octaedralmente rodeados, 4×2 átomos de oxígeno y 4×2 átomos OH. El término en corchete representa los cloros en los túneles: existen tres sitios posibles, pero únicamente dos de estos están ocupados, mientras que el tercero es una vacancia. La fórmula también incluye dos portones que compensan carga y el contenido de agua adsorbida. Se encuentra que la ecuación 1, predice una pérdida de peso de cerca de 19 %, el cual está en buen acuerdo con la pérdida de peso obtenida por TGA, el cual es de cerca del 20 %. La pequeña diferencia se puede atribuir a algún grado de no estequiometría en la akaganeíta. El agua superficial adsorbida representa aproximadamente el 1 % en la pérdida de peso de la akaganeíta. De otra parte, el análisis BET arrojó un valor para el área superficial de $25 \text{ m}^2/\text{g}$.

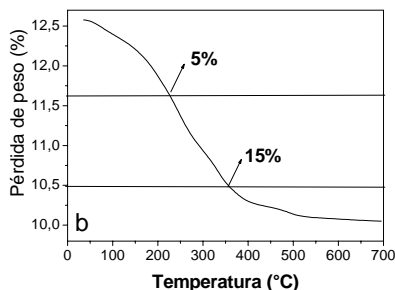


Fig. 2. Curva termogravimétrica de la muestra sintetizada.

La Figura 3 muestra el espectro Mössbauer obtenido a 4.2 K y en presencia de un campo magnético externo. El espectro fue adecuadamente ajustado introduciendo cuatro sextetos. Los parámetros hiperfinos derivados son muy similares (teniendo en cuenta el efecto que la magnitud y dirección del campo externo aplicado hace sobre el campo magnético hiperfino de la muestra) a los reportados anteriormente en ausencia de campo [4]. El origen físico de estos cuatro sextetos se interpreta ahora en términos de la estructura monoclinica. Micrografías TEM (no mostradas aquí) han revelado que los cristalitas son muy homogéneos y tienen forma de aguja de cerca de 200 nm de longitud y 30 nm de ancho. También se observan unos pocos cristalitas con forma de estrellas. Estas morfologías sugieren que podrían existir algún efecto sobre el espectro Mössbauer de los hierros localizados en sitios superficiales. De esta manera una primera hipótesis del origen de los cuatro sextetos es la siguiente: dos sextetos están relacionados con los hierros 1 y 2 (correspondientes a los dos sitios de hierro requeridos por la estructura monoclinica) localizados en el centro de los cristalitas y los restantes dos sextetos a los hierros 1 y 2 localizados en las superficies de las partículas. Yamamoto y otros [6] han demostrado que los iones Fe^{3+} localizados en las capas superficiales están involucrados en un ordenamiento magnético y que los campos magnéticos hiperfinos superficiales decaen más rápidamente con el incremento de la temperatura, en comparación con el de los iones Fe^{3+} localizados en el centro de los cristalitas. También podría ocurrir que los sitios superficiales no se relacionen estrictamente con la estructura monoclinica, la cual está más relacionada a un

sistema cristalino, pero que podría explicar alternativamente la presencia de los cuatro sextetos. De todas maneras, los sitios superficiales dan origen a un comportamiento magnético diferente. Otra posibilidad del origen físico de las cuatro componentes espectrales puede provenir de la estructura cristalográfica reportada por Post y colaboradores [2,3]. Se puede apreciar que existen hierros 1 y 2 localizados más cerca a los iones cloro que otros hierros 1 y 2 que están más cerca de las vacancias. Debido a que los iones Cl^- y OH^- están localizados en los canales, su presencia puede afectar las magnitudes de los campos hiperfinos en los sitios de hierro.

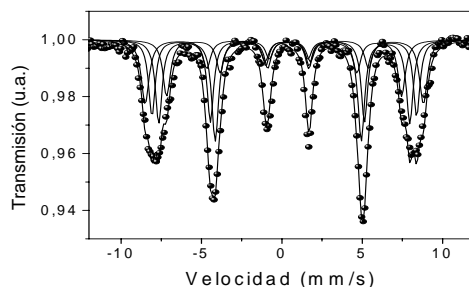


Fig. 3. Espectro Mössbauer a 4.2. K y 6 T de la akaganeita pura.

Conclusiones

La simetría monoclinica requiere la existencia de dos sitios octaedrales distintos, llamados hierros 1 y 2. El espectro Mössbauer a baja temperatura y en presencia de campo magnético externo fue adecuadamente ajustado introduciendo cuatro sextetos, que sugieren la existencia de cuatro sitios no equivalentes para el hierro. Estos sitios pueden relacionarse a una de las siguientes fuentes: i) Fe_1^{3+} y Fe_2^{3+} localizados cerca de los iones Cl y los otros Fe_1^{3+} y Fe_2^{3+} localizados cerca de los sitios vacantes del Cl , ó ii) Fe_1^{3+} y Fe_2^{3+} localizados en los sitios superficiales y otros dos localizados en las partes más internas de los cristalitos. Es posible que una situación más real requiera una combinación de ambas fuentes.

Agradecimientos: CODI-Universidad de Antioquia (Sostenibilidad Grupo de Estado Sólido y Grupo de Corrosión y Protección 2005-2006) y COLCIENCIAS (Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, contrato 043-2005).

REFERENCIAS

- [1] E. Murad, Clay Minerals, 14 (1979) 273.
- [2] J.E. Post and V.F. Buchwald, Am. Mineral. 76 (1991) 272.
- [3] J.E. Post, P.J. Heaney, R.B. Von Dreele and J.C. Hanson, Am. Mineral. 88 (2003) 782.
- [4] K.E. Garcia, A.L. Morales, C.A. Barrero, C.E. Arroyave, and J.M. Greneche, Physica B 354/1-4 (2004) 187.
- [5] B. Weckler and H.D. Lutz, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 35 (1998) 531.
- [6] A. Yamamoto, T. Honmyo, M. Kiyama and T. Shinjo, J. Phys. Soc. Japan. 63 (1994) 176.