PRIMERAS EVIDENCIAS DE LA OBTENCIÓN DE MATERIALES NANOMÉTRICOS Fe-Co SINTETIZADOS MEDIANTE EL MÉTODO POLIOL

M. A. Flores-González[1], H. Montiel[2], R. González[1], M. Villanueva-Ibáñez[1]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 913-917

PRIMERAS EVIDENCIAS DE LA OBTENCIÓN DE MATERIALES NANOMÉTRICOS Fe-Co SINTETIZADOS MEDIANTE EL MÉTODO POLIOL

M. A. Flores-González[1], H. Montiel[2], R. González[1], M. Villanueva-Ibáñez[1]*

[1]CINNT – UPP, Pachuca-Cd. Sahagún, km 20, Ex-Hacienda de Santa Bárbara, 43830, Zempoala, Hidalgo. MÉXICO
[2]Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, UNAM

**E-mail : flores@upp.edu.mx*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

En el presente trabajo se reportan las primeras evidencias de la obtención de nanopartículas y nanoestructuras de ferrita de cobalto usando el método poliol. Los nanomateriales fueron sintetizados a partir de sales de nitratos a 180° C. Dos diferentes tipos de muestras fueron obtenidas: partículas en suspensión coloidal y polvos precipitados. Las observaciones realizadas en Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) sobre los materiales obtenidos directamente de la síntesis indican la presencia de partículas primarias de aproximadamente 3 nm formando agregados dispersos de alrededor de 200 nm. Análisis de Difracción de Rayos X (DRX) confirmaron la formación de una sola fase de ferrita de cobalto en estructura tipo espinela. Finalmente, al llevar a cabo mediciones de Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM) y Absorción de Microondas (AM) se detecta su comportamiento magnético.

Palabras Claves: *método poliol, ferrita de cobalto, nanoestructuras*

Abstract

We present the first evidences of the obtention of nanoparticles and nanostructures of cobalt ferrite using the polyol method. The nanomaterials were synthesized from nitrate precursors at 180° C. Two different samples were obtained: colloidal particles and nanopowders. The Transmission Electron Microscope (TEM) observations on the materials as-synthetized show spherical agglomerates (~200 nm) composed of ultra-small crystallites (3 nm). X-ray Diffraction (XRD) confirms the formation of single phase of cobalt ferrite nanoparticles in spinel structure. Finally, we have observed the magnetic properties of these materials by Vibrating Sample Magnetrometry (VSM) and Microwave Absorption (MA).

Keywords*: Cobalt Ferrite nanoparticles, $CoFe_2O_3$, Polyol method, Magnetic properties*

1. INTRODUCCIÓN

Recientemente las nanopartículas de óxidos metálicos han sido objeto de mucho interés debido a sus excelentes propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas. Debido a sus diversas y potenciales aplicaciones, los materiales magnéticos nanométricos y nanoestructurados ofrecen propiedades novedosas que están revolucionando la tecnología de las aplicaciones magnéticas. La ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) que se caracteriza por un campo coercitivo alto y moderada magnetización, es empleada en dispositivos para almacenamiento de datos, catálisis, ferrofluidos, sensores, actuadores así como en aplicaciones médicas tales como entrega dirigida de medicamentos, hipertermia, etc. Pallai y Shah [1].

Para la mayoría de los nuevos materiales sintetizados por nuevas rutas o métodos, los materiales magnéticos prometen nuevas perspectivas de aplicación en función al tipo de síntesis con el cual fueron elaborados, esto debido al cambio que pueden presentar en sus propiedades magnéticas derivado de la escala nanométrica de los mismos constituyentes y de su relación entre el área superficial contra su volumen.

Existen técnicas convencionales para la preparación de nanopartículas de óxidos métalicos, entre las cuales se incluye el proceso sol-gel, hot spraying, evaporación condensación, combustión, reacciones en fase vapor inducidas por láser y aerosoles. Comúnmente en este tipo de métodos el control y distribución de tamaño de partícula no es

posible Pallai y Shah [**¡Error! Marcador no definido.**]. De aquí la necesidad de desarrollar métodos de fabricación que sean relativamente simples y permitan el control del tamaño y la dispersión de la partícula. Específicamente, para la obtención de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ se han reportado diferentes métodos como la técnica sol-gel Meron *et al.* [2], métodos por co-precipitación Rajendran *et al.* [3], Morais *et al.* [4], técnicas de microemulsión Moumen y Pileni [5], Li *et al.* [6], entre otros. En algunos de estos métodos se reporta la formación de una segunda fase de Fe_2O_3 Thang *et al.* [7], Valenzuela [8], Montiel *et al.* [9]. En este documento se presenta la síntesis de materiales nanométricos de ferrita de cobalto usando el método poliol, mediante esta ruta se obtuvieron aglomerados esféricos de aproximadamente 200 nm constituidos por partículas primarias de ~3 nm. Este método poliol ya ha sido ampliamente utilizado por nuestro grupo de trabajo para la obtención de otros tipos de óxidos metálicos en donde se ha probado su efectividad en el control del tamaño y la distribución del tamaño de partícula Bazzi e*t al.* [1], Flores-Gonzalez *et al.* [10], ventaja que se puede aprovechar para obtener aglomerados del tamaño que se desee y que se puedan precipitar y recuperar fácilmente en forma de polvos para su posterior uso. Otra ventaja que se puede mencionar de este método es que las partículas quedan cubiertas por una delgada capa del solvente polialcohólico lo que puede prevenir la formación de otra fase de óxido de hierro. Finalmente cabe mencionar que las nanopartículas de ferrita de cobalto logradas en este trabajo se han obtenido a relativa baja temperatura sin necesidad de un posterior tratamiento térmico.

A continuación se muestra el estudio preliminar mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica en transmisión (MET) y la determinación de sus propiedades magnéticas mediante magnetometría de muestra vibrante y absorción de microondas.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis

La síntesis empleada en este trabajo es similar a la publicada anteriormente para la elaboración de materiales cerámicos Flores-Gonzalez *et al.* [**¡Error! Marcador no definido.**] en donde ha sido ampliamente explicada, en este documento se expondrá de manera concisa el método poliol empleado para la síntesis de nanopartículas con propiedades magnéticas.

Para obtener los nanomateriales magnéticos fue necesario partir de una mezcla estequiométrica de nitratos de Fe y Co. Dichas proporciones son diluidas en 50 mL de di-etilen glicol (DEG) (99% Aldrich) con una concentración global de 0.5 mol L^{-1}. La solución es agitada a una temperatura de 60° C para homogenizar el medio de reacción, posteriormente la mezcla fue calentada a dos rampas de temperaturas de 120 y 180° C para generar la germinación y agregación de los materiales nanométricos. Se obtuvieron dos diferentes tipos de muestras: la primera se trata de partículas nanométricas en suspensión que fueron analizadas sin necesidad de tratamiento previo y la segunda de materiales agregados en forma de precipitado. El material precipitado es filtrado utilizando filtros de nylon con un tamaño de poro de 220 nm y lavado repetidas veces con etanol absoluto para eliminar la mayor parte de los residuos orgánicos. Finalmente, los precipitados fueron secados a 100° C en una estufa convencional.

2.2 Caracterización

Se efectuaron mediciones directas de la distribución de tamaño de los polvos suspendidos en el DEG al término de la síntesis por Espectroscopía de Foto-Correlación (EFC), utilizando un Zetasizer 3000 HS. La cristalinidad de los polvos precipitados fue identificada por Difracción de Rayos X (DRX) usando un difractómetro SIEMENS D-5000. El patrón de difracción fue escaneado en un rango 2θ de entre 20 – 90°; las etapas fueron de 0.06° y un conteo de 6s/etapa. Además, se llevaron a cabo observaciones por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) usando un microscopio JOEL 2010 operado con una aceleración de voltaje de 180 kV. La caracterización magnética se llevó a cabo en los dos tipos de muestras mediante un magnetómetro LDJ Electronics-9600 y un equipo de resonancia paramagnética electrónica JEOL ES-ZCS2.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Análisis de la morfología y estructura de los materiales sintetizados.

Haciendo uso del método poliol se sintetizaron a baja temperatura nanopartículas del sistema Fe-Co. Los materiales obtenidos después de finalizar la

primera etapa del protocolo de síntesis presentan un tamaño de partícula de entre 3 y 5 nm, lo que permite que estas nanopartículas permanezcan en suspensión dentro del solvente de reacción o bien, que puedan ser transferidos a otro solvente con la finalidad de estudiar sus propiedades magnéticas u otras propiedades. Si bien estos materiales pueden permanecer en suspensión dentro del solvente para su posterior análisis, nosotros hemos determinado completar la agregación de estas nanopartículas para formar entidades secundarias con morfología esférica. Este procedimiento de agregación beneficia en gran medida debido a que los nanomateriales pueden ser precipitados y posteriormente recuperados para ser analizados, este procedimiento ya ha sido reportado y ampliamente discutido por nuestro grupo de trabajo Flores-Gonzalez *et al.*.

Las observaciones de MET sobre una muestra precipitada permiten mostrar que los materiales obtenidos presentan una morfología esferoidal y tamaños muy cercanos a 200 nm (**Figura 1**). Cabe hacer notar que realizando un tratamiento de la imagen obtenida mediante el programa *Digital Micrograph*, se pueden observar de igual manera las partículas primarias que constituyen este agregado de aproximadamente 3 nm.

El análisis por granulometría láser muestra que la suspensión contiene agregados con un tamaño promedio d_{50}=207 nm, lo que demuestra y corrobora que los materiales precipitados tienen homogeneidad en el tamaño.

Si bien los estudios de magnetización se llevaron a cabo para partículas en suspensión dentro del mismo solvente de reacción, una porción del material sintetizado fue agregado como ya se mencionó anteriormente. Este material agregado fue entonces precipitado, filtrado, secado y tratado térmicamente para efectuar el correspondiente análisis estructural.

La **Figura 2** ilustra un difractograma de rayos X en donde los picos se observan relativamente anchos, lo que representa el comportamiento característico para los materiales nanocristalinos. En el difractograma resultante se puede observar seis picos ubicados aproximadamente a 30.2°, 35.7°, 37.4°, 43.4°, 57.5° y 63.0° (2θ); estos seis picos son representativos de las distancias inter-reticulares (220), (311), (222), (400), (511) y (440) que corresponde al patrón de difracción característico de una estructura de tipo espinela inversa de la fase $CoFe_2O_4$ (PDF No.22-1086).

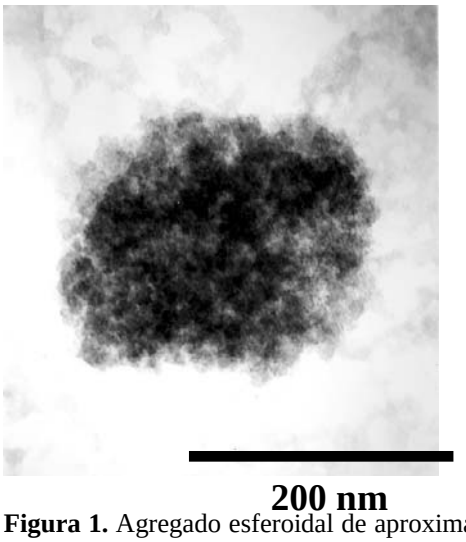


Figura 1. Agregado esferoidal de aproximadamente 200 nm formado a partir de nanopartículas de 3 nm. Imagen tomada por microscopía electrónica de transmisión (MET).

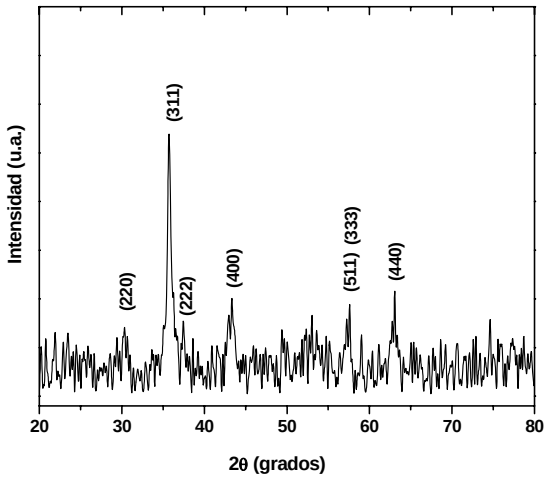


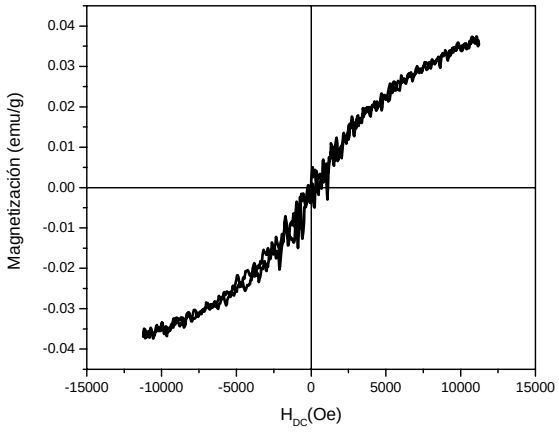
Figura 2. Diagrama de difracción de rayos X para polvos precipitados y tratados térmicamente.

3.2 Caracterización magnética

Mediante magnetometría de muestra vibrante se determina la magnetización máxima (M_{max}), así como el campo coercitivo (H_C). En la **Figura 3** se observa el ciclo de histéresis a) para las partículas en suspensión y b) para polvos precipitados que fueron agregados como ya se mencionó anteriormente. El ciclo de histéresis de las partículas en suspensión corresponde a un ciclo característico de partículas superparamagnéticas (sistemas de partículas magnéticas con tamaño inferior de 10 nm), el cual carece de campo

coercitivo. Los polvos precipitados presentan un ciclo de histéresis cuya M_{max}=18 emu/g y H_C= 500 Oe, considerando la formación de agregados con morfología esferoidal, esto sugiere la formación de dominios magnéticos lo cual se refleja en el valor del H_C, dado que el H_C es inferior al valor reportado en sistemas de tipo monodominio (H_C de hasta 2000 Oe). Los ciclos de histéresis se obtuvieron a 12 kOe, sin embargo no se alcanzó la magnetización de saturación debido a que en ambos sistemas se observa la presencia de partículas superparamagnéticas.

a)



b)

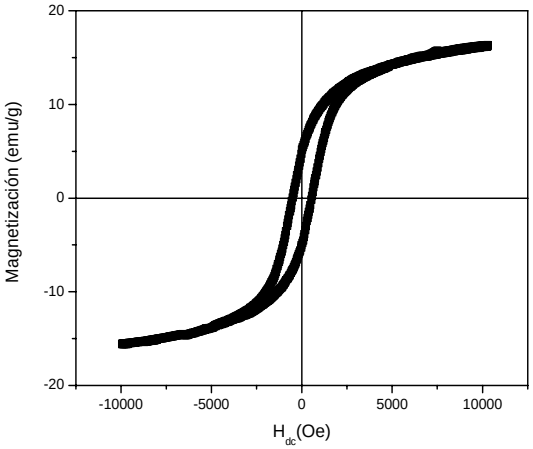


Figura 3. Ciclos de histéresis magnética a) para las partículas en suspensión y b) para los polvos precipitados.

En la **Figura 4** se muestra el espectro de absorción de microondas (AM) de los agregados de partículas, adicionalmente se realizaron mediciones en las partículas en suspensión, sin embargo, para éstas no se detectó ninguna absorción. La AM es una técnica que ha sido recientemente empleada para estudiar materiales magnéticamente ordenados (orden ferromagnético/ferrimagnético entre otros), aceptando que la presencia de una señal a campos bajos alrededor de cero establece y confirma el estado magnético ordenado Montiel *et al.*

Estudios recientes muestran que la AM de partículas de ferrita de cobalto presenta una absorción compleja, donde se observa una histéresis grande debido a una fuerte interacción magnetostática entre partículas Mata-Zamora *et al.* [12]. En el espectro de AM de los agregados de partículas (**Figura 4**), se detecta esta misma absorción compleja donde se observa una histéresis notable, esto sugiere que la formación de agregados favorece e induce la interacción magnetostática entre partículas del sistema obtenido. Cabe mencionar que la AM obtenida para ferrita de cobalto es diferente a la detectada en otras ferritas suaves y duras, abriendo la posibilidad de que esta AM sea característica de esta ferrita, sin embargo se requiere de estudios mayores para esta conclusión.

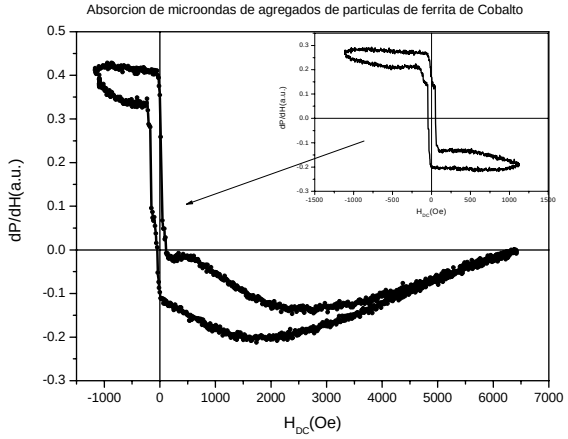


Figura 4. Espectro de absorción de microondas de agregados de partículas de ferrita de Cobalto.

Con esta técnica confirmamos que los agregados de partículas obtenidos por la técnica poliol presenta un comportamiento magnético a frecuencia de microondas similar al de partículas nanométricas de ferrita de cobalto obtenidas por el método de sol-gel.

4 CONCLUSIÓN

Con la utilización de esta nueva síntesis de química suave, hemos demostrado la posibilidad de sintetizar partículas de ferrita de cobalto en tamaños nanométricos utilizando sales metálicas de tipo nitrato en una solución de DEG. La caracterización estructural demostró que las partículas sintetizadas corresponden a $CoFe_2O_4$ precipitada a baja temperatura. Encontrando que los materiales recuperados en forma de polvos presentan un tamaño aproximado a 200 nm y están constituidos con partículas de aproximadamente 3 nm. En conclusión, podemos decir que con este método propuesto se pueden sintetizar partículas de 3 nm y luego agregarlas para formar materiales esféricos de 200 nm fácilmente recuperables, cuyas propiedades magnéticas se conservan y pueden mejorarse con la manipulación del tamaño del agregado.

5 AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Héctor J. Dorantes R. del Departamento de Investigación Metalúrgica – ESIQIE-IPN por las observaciones de TEM efectuadas, al igual que por sus valiosos comentarios, así como, al Dr. Guillermo Álvarez Lucio del Departamento de Metálicos y Cerámicos del IIM – UNAM por el uso del equipo de absorción de microondas.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] V. Pallai and D.O. Shah. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1996; **163**: 243-248

[2] Tal Meron, Yuri Rosenberg, Yossi Lereah, Gil Markovich. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2005; **292**: 11-16

[3] M. Rajendran, R.C. Pullar, A.K. Bhattacharya, D. Das, S.N. Chintalapudi, C.K. Majumdar. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2001; **232**: 71-83

[4] P.C. Morais, V.K. Garg, A.C. Oliveira, L.P.Silva, R.B. Azevedo, A.M.L. Silva, E.C.D. Lima. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2001; **225**: 37-40

[5] N. Moumen, M.P. Pileni. *Chem. Mater*. 1996; **8** 1128-1132.

[6] S.C. Li, V.T. John, C. O'Connor, V. Harris, E.Carpenter. *J. Appl. Phys*. 2000; **87**: 6223-6227.

[7] Pham D. Thang, Guus Rijnders, Dave H.A.Blank. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2005; **295**: 251–256.

[8] R. Valenzuela "Magnetics Ceramics", Cambridge University press. Reino Unido (1994)

[9] H. Montiel, G. Alvarez, R. Zamorano, P.Gutiérrez and R. Valenzuela. *Journal alloys and Compounds*. 2004; **369**: 141-143.

[10] R. Bazzi, M. A. Flores-González, C. Louis, K.Lebbou, C. Dujardin, A. Brenier, W. Zhang, O. Tillement, E. Bernstein, P. Perriat. *Journal of Luminescence*. 2003 ; **102-103**: 445-450.

[11] M. A. Flores-Gonzalez, C. Louis, R. Bazzi, G.Ledoux, K. Lebbou, P. Perriat, O. Tillement. *Applied Physics A. Materials Science & Processing*. 2005; **81-87**: 1385-1391.

[12] M.E. Mata-Zamora, H. Montiel, G. Alvarez, J.F. Barron, H. Arriola, J.M. Saniger and R. Valenzuela. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008; **320**: 39-42.