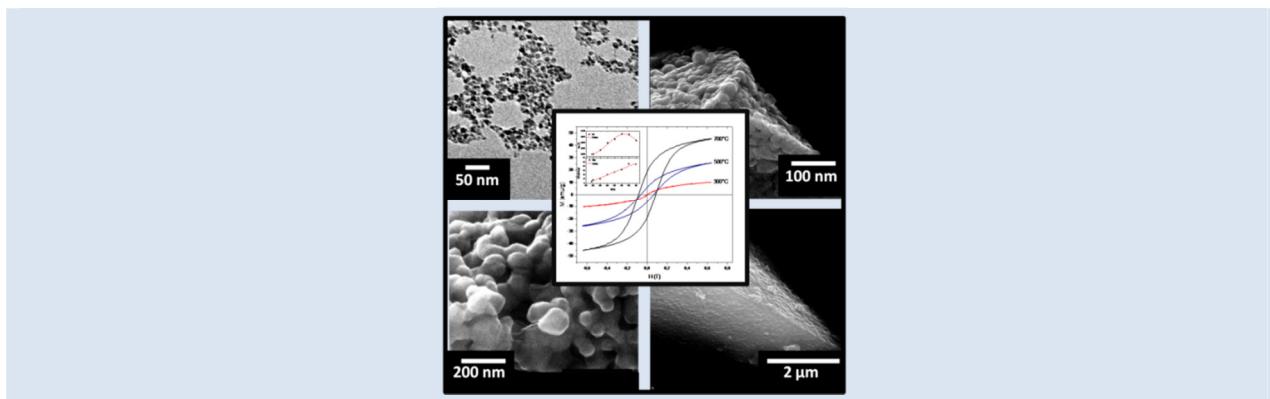


SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE CoFe_2O_4 USANDO PEG COMO SURFACTANTE

Sarah Briceño^{1*}, Werner Brämer-Escamilla¹, Pedro Silva¹, Gerzon E. Delgado², Yraida Díaz³, Eric Plaza⁴,
Edgard Cañizales⁵

1: Centro de Física, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas IVIC. Apdo. Postal 20632, Caracas 1020-A Venezuela. 2: Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de los Andes. Mérida 5101-A Venezuela. 3: Centro de Química. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas IVIC. Apdo. Postal 20632. Caracas 1020-A Venezuela. 4: Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas. Apartado 331. Km. 15. La Cañada, Venezuela. 5: Área de Análisis Químico Inorgánico. PDVSA. INTEVEP. Los Teques 1070-A, Venezuela.

* e-mail: sbriceno@ivic.gob.ve



RESUMEN

Se sintetizaron nanopartículas de ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) usando polietilenglicol como surfactante en un sistema de reflujo simple y posteriormente se trataron térmicamente desde 200°C hasta 800°C en atmósfera de N_2 . Las muestras se caracterizaron utilizando: Difracción de rayos X, Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Transmisión, Termogravimetría, Calorimetría Diferencial de Barrido, Área superficial y Magnetometría de Muestra Vibrante. Se obtuvieron nanopartículas que cristalizan con una estructura cúbica tipo espinela, un tamaño promedio entre 9 y 102 nm y un área superficial entre 77.6 y 14.9 m^2/g . Las medidas de magnetización en función del campo aplicado verificaron la marcada influencia de las condiciones de síntesis sobre el tamaño de la partícula y por lo tanto sobre las propiedades magnéticas. La magnetización a campo máximo $M(H)$ muestra curvas de histéresis que no saturan al máximo campo utilizado, alcanzando una magnetización máxima de 44,62 emu/g.

Palabras Claves: Síntesis, Caracterización, Nanopartículas, Ferrita de cobalto, Propiedades magnéticas.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND MAGNETIC PROPERTIES OF CoFe_2O_4 NANOPARTICLES USING PEG AS SURFACTANT

ABSTRACT

Cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles were synthesized using polyethyleneglycol as surfactant in a simple reflux system and subsequently heat treated from 200°C to 800°C in N_2 atmosphere. The samples were characterized using: X-ray diffraction, Infrared spectroscopy, Scanning electron microscopy, Transmission electron microscopy, Thermogravimetry, Differential scanning calorimetry, surface area and Vibrating sample magnetometry. Nanoparticles obtained crystallize with a spinel type cubic structure and an average size between 9 and 102 nm and a surface area between 77.6 and 14.9 m^2/g . Magnetization measurements versus applied field verified the strong influence of synthesis conditions on the particle size and therefore on the magnetic properties. The maximum field magnetization $M(H)$ shows hysteresis loops that not saturate at the maximum field applied, reaching a maximum magnetization of 44.62 emu/g.

Keywords: Synthesis, Characterization, Nanoparticles, Cobalt ferrite, Magnetic properties.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales nanoestructurados ofrecen propiedades novedosas que están revolucionando la tecnología de las aplicaciones industriales. Ello se debe a sus propiedades físicas y químicas, tal como un área superficial superior a la de los sólidos masivos, donde una gran fracción de los átomos ocupan los bordes de las nanopartículas. Cuando se reduce el tamaño de las nanopartículas, se produce un aumento de la energía interfacial debido a los defectos, dislocaciones e imperfecciones en el sistema reticular [1], que conduce a cambios en las propiedades físicas y mecánicas de los materiales, pudiéndose estos adaptar para determinados usos en la industria. La ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), se caracteriza por un campo coercitivo alto y una magnetización de saturación moderada, con respecto a otros tipos de ferritas empleadas en dispositivos para almacenamiento de datos, catálisis, sensores, actuadores así como en aplicaciones médicas tales como entrega dirigida de medicamentos, hipertermia, tratamiento del cáncer, etc [2]. Existen muchas técnicas convencionales para la preparación de nanopartículas de óxidos metálicos, entre las que se incluyen el proceso sol-gel, coprecipitación, evaporación, condensación, combustión, entre otras [3]. No obstante en la actualidad es necesario desarrollar métodos de síntesis que sean relativamente simples y permitan el control del tamaño, la morfología y la dispersión de las partículas. El éxito de su aplicación práctica se basa en la capacidad de controlar el tamaño del cristal en el estado superparamagnético (SPM) y los límites de monodominio. Se sabe que el tamaño de los cristales está relacionado con la interdependencia relativa entre la nucleación y el crecimiento, pasos que a su vez pueden ser fuertemente afectados por las condiciones de reacción [4].

El polietilenglicol (PEG) es uno de los polímeros de mayor interés en el área del diseño de nuevos materiales puesto que es de bajo costo, no es tóxico, no es inflamable y es fácil de manejar. Con frecuencia la adición de PEG a una solución acuosa de sales inorgánicas genera un sistema de dos fases. Este tipo de sistemas ha sido ampliamente estudiado [5, 6]. Se ha reportado [7] que el PEG con una estructura de cadena uniforme, se absorbe fácilmente en la superficie del óxido metálico. Cuando la superficie del óxido absorbe el PEG, disminuye en gran medida la tasa de crecimiento de

las partículas y se limita en una fase determinada. Por lo tanto, el PEG en el sistema de reacción modifica la cinética del proceso de crecimiento, lo que conduce al crecimiento anisotrópico de CoFe_2O_4 [8]. Otra ventaja que se puede mencionar con respecto a la utilización del PEG, es que las partículas quedan cubiertas por una delgada capa del polímero, lo que podría prevenir la formación de otra fase de óxido de hierro, elevar la cristalinidad de las muestras y cambiar la morfología del producto, favoreciendo las propiedades magnéticas [9].

En el presente estudio se reporta la síntesis, la caracterización y las propiedades magnéticas de las nanopartículas de CoFe_2O_4 , usando PEG como surfactante en un sistema de reflujo simple variando la temperatura de calcinación. Este método ofrece las ventajas de ser relativamente sencillo, de bajo costo y ser una alternativa ambientalmente amigable.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los precursores $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en agua destilada a una concentración de 0,1M y 0,2M respectivamente y se mezclaron con 2,0g de (PEG 6000) bajo agitación constante. El NH_4OH (25 ml) se agregó gota a gota en la solución hasta alcanzar pH 10, formándose un precipitado de color marrón. La mezcla se colocó en un sistema de reflujo simple ajustando la temperatura a 180 °C y el tiempo de reacción a 6h, luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto se lavó con agua destilada y etanol y se secó en un horno a 60 °C durante 24h. Por último la muestra se sometió a una rampa de calentamiento de 10h, en una mufla, variando la temperatura desde 200 °C hasta 800 °C en atmósfera de N_2 .

2.1 Caracterización

La estructura cristalina se analizó en un Difractómetro de Rayos X de muestras policristalinas modelo D8 Focus marca Bruker, con una radiación de Cu K ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) y una resolución del instrumento de $0,02^\circ$ en 2θ y un Difractómetro de Rayos X Philips PW1250. La morfología se observó utilizando microscopio electrónico de barrido marca FEI, modelo Quanta 200 y el tamaño promedio usando un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 1220. Los análisis TG y DSC se desarrollaron empleando un analizador térmico TA modelo Q600. Las medidas

de área superficial a partir de las isothermas de fisisorción de N₂ se realizaron por el método de BET en un equipo MICROMERITICS, modelo ASAP-2010. La caracterización magnética se realizó usando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) construido en el laboratorio.

2.2 Medición del tamaño de partícula

El tamaño promedio de las nanopartículas se determinó a partir del ancho a media altura del pico más intenso del patrón de difracción usando la ecuación de Scherrer [10]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

donde D es el tamaño promedio de partícula, k es una función de forma la cual tiene un valor de 0,9, λ es la longitud de onda de la radiación (CuK α = 0.154178 nm), β fue determinado de la integración del ancho medio del pico experimental (FWHM) y θ es el ángulo de incidencia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran las curvas correspondientes para el análisis TG y DSC. A medida que aumenta la temperatura se observan tres regiones de pérdida de peso importantes en la curva TG (línea de color rojo). La primera pérdida de peso en la región de 25-200 °C está asociada a la deshidratación de la muestra. La pérdida de peso alrededor de 210 °C se atribuye a la descomposición de las especies orgánicas como el PEG. La pérdida de peso a partir de 300 °C hasta los 600 °C está relacionada a la descomposición completa del PEG y de los grupos nitratos presentes en la muestra.

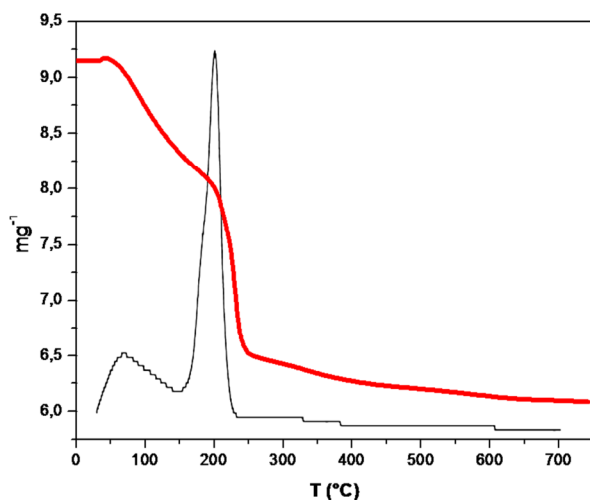


Figura 1. TG y DSC de las nanopartículas de CoFe₂O₄.

La DSC (línea de color negro) presenta un pico exotérmico de gran intensidad alrededor de 210 °C que corresponde al proceso de descomposición de los nitratos y del PEG [11].

La Figura 2 muestra los patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas de CoFe₂O₄ preparadas a 180 °C y tratadas térmicamente entre 300 y 700 °C.

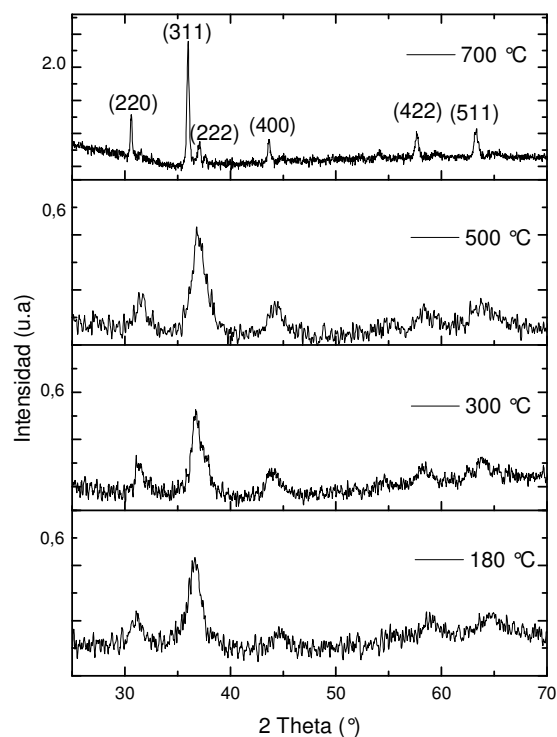


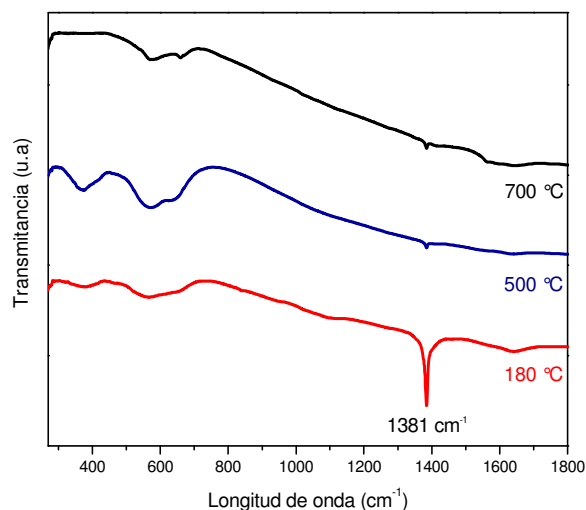
Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas de CoFe₂O₄ preparadas a 180 °C y tratadas térmicamente entre 300 y 700 °C.

Los patrones de difracción mostrados en la Figura 2, son característicos de la formación de la estructura espinela, (220), (311), (222), (400), (422), (511), estos picos corresponden a la espinela cubica de la ferrita de CoFe₂O₄ (JPDS No. 22-1086) [12]. En esta figura se puede ver que al aumentar la temperatura de calcinación empiezan a intensificarse los planos de difracción como consecuencia de la cristalización del material, siendo el plano (311) el de mayor intensidad. El tamaño promedio de las nanopartículas de CoFe₂O₄ calculado a partir del ancho medio del pico de difracción (311) usando la ecuación de Scherrer para la muestra sin calcinar fue de 9 nm, luego este valor se incrementó hasta 102 nm para la muestra calcinada a 800 °C, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Tamaño promedio y Área superficial de las nanopartículas de CoFe_2O_4 .

$T (^{\circ}\text{C})$	$D (\text{nm})$	$A (\text{m}^2/\text{g})$
200	9 ± 1	72.3
300	12 ± 1	77.6
400	18 ± 1	49.6
500	22 ± 1	27.4
600	25 ± 1	14.9
700	64 ± 1	-
800	102 ± 1	-

En la Figura 3 se observan las curvas de absorción de alta frecuencia alrededor de $650\text{-}660\text{ cm}^{-1}$, que corresponden a las vibraciones intrínsecas de los grupos tetraédricos, en el rango de $560\text{-}570\text{ cm}^{-1}$ se encuentran las absorciones de los grupos octaédricos. Las absorciones de baja frecuencia se localizan a $370\text{-}380\text{ cm}^{-1}$ y se relacionan con la presencia de complejos iónicos metal-oxígeno [13]. Alrededor de 1381 cm^{-1} se observa una absorción intensa asociada al enlace C-O del PEG [14], esta absorción sugiere que las nanopartículas de CoFe_2O_4 fueron exitosamente recubiertas por el polímero. Al tratar térmicamente las muestras a 500°C , se observa que la intensidad de la absorción a 1381 cm^{-1} prácticamente desaparece, esto es debido a la descomposición del PEG a 210°C , como se observó en la Figura 1.

**Figura 3.** Espectros IR-FT de las nanopartículas de CoFe_2O_4 tratadas térmicamente a 500°C y 700°C .

En la Figura 4 se muestran las micrografías MET

4(a) y MEB 4(b), 4(c) y 4(d), así como los histogramas de distribución de tamaño de partícula. En la micrografía de la Figura 4(a) se pueden ver nanopartículas de CoFe_2O_4 polidispersas, de forma irregular, con una distribución de tamaño entre 4 y 14 nm, confirmando los resultados obtenidos usando DRX.

En las Figuras 4(b), 4(c) y 4(d) podemos observar, usando MEB, la superficie de las nanopartículas estudiadas, notando la presencia de conglomerados esponjosos y porosos, el pequeño tamaño de las partículas facilita la formación de conglomerados, además, la humedad atmosférica contribuye a que este efecto aumente. Estos conglomerados se forman debido a la enérgica y rápida generación de gases durante el proceso de combustión [15] y a las fuerzas de Van der Waals entre las partículas.

En la micrografía de la Figura 4(c), se observa que las nanopartículas de CoFe_2O_4 tratadas térmicamente a 600°C , aumentan su distribución de tamaño promedio de 9 nm a 25 nm, mientras que para la muestra tratada térmicamente a 800°C en la Figura 4(d) las nanopartículas alcanzan un tamaño promedio de 100 nm. En esta figura se nota la sinterización del material debida a la difusión atómica entre las superficies de contacto de las nanopartículas.

Las isotermas de adsorción y desorción de un conjunto representativo de nanopartículas de CoFe_2O_4 tratadas térmicamente se muestran en la Figura 5. A partir de estas isotermas se verifica que la muestra tratada a 400°C es característica de materiales con una porosidad intermedia. A esta temperatura el material va cambiando de micro a mesoporoso, por el vaciado de los poros debido a la pérdida de los grupos nitratos e hidroxilos y la descomposición del PEG, como se pudo comprobar usando DRX. La muestra tratada a 500°C presenta una isoterma del tipo II, característica de materiales mesoporosos con una curva de histéresis H2 [16]. A medida que se aumenta la temperatura de calcinación de 500°C a 600°C la forma de la curva cambia de H2 a H3 revelando un cambio en la estructura porosa. Las curvas del tipo H3 suelen asignarse a conglomerados de partículas. A esta temperatura los poros se encuentran libres de los grupos nitratos e hidroxilos y del PEG, esto hace que sean más grandes, que el de las muestras tratadas por debajo de 500°C . No obstante el área superficial específica es menor, como se puede ver

en la tabla 1. A temperaturas superiores a los 700 °C, el material pierde la porosidad y las isothermas no presentan histéresis, debido al aumento de tamaño, la densificación y subsecuente aglomeración de las nanopartículas [16], como se pudo observar en la Figura 4(d). Las características

texturales de las nanopartículas de CoFe_2O_4 se modifican con el tratamiento térmico, disminuyendo la cantidad de poros intrínsecos, que gradualmente se traduce en una reducción del área específica como se muestra en la tabla 1.

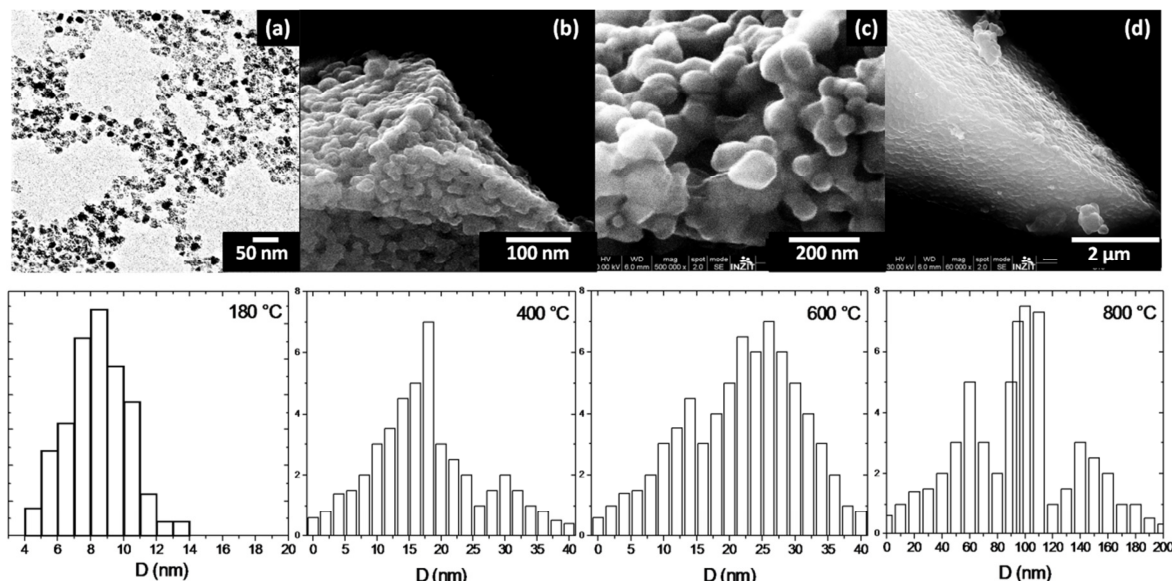


Figura 4. MET y MEB de las nanopartículas de CoFe_2O_4 preparadas a 180 °C y tratadas térmicamente: (a) 200 °C, (b) 400 °C, (c) 600 °C y (d) 800 °C.

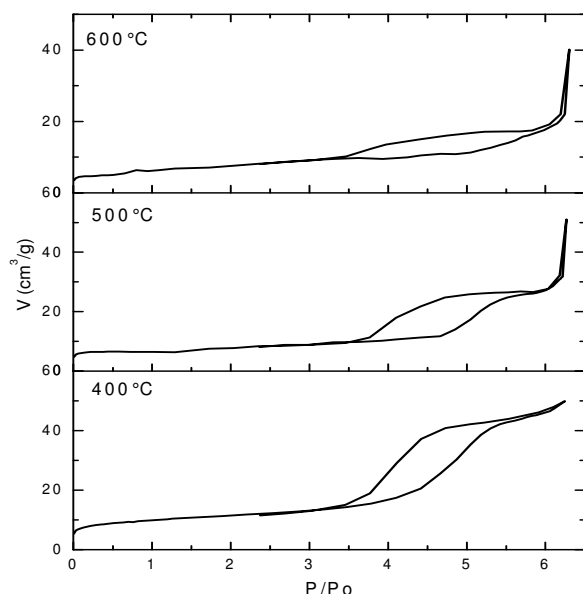


Figura 5. Isothermas de adsorción de las nanopartículas de CoFe_2O_4 y tratadas térmicamente entre 400 y 600 °C.

Las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado $M(H)$ a temperatura

ambiente confirmaron la influencia del tamaño sobre las propiedades magnéticas de las nanopartículas CoFe_2O_4 . Con estas medidas se obtuvieron los valores de los siguientes parámetros: magnetización máxima (M_m), magnetización remanente (M_r) y campo coercitivo (H_c). La Figura 6 muestra los lazos de histéresis obtenidos a temperatura ambiente para un conjunto representativo de nanopartículas de CoFe_2O_4 y tratadas térmicamente entre 300 y 700 °C, con tamaños promedios estimados según DRX, de 12 a 64 nm, respectivamente.

La Figura 6 muestra como los valores de M_m y M_r aumentan con el tratamiento térmico. Lo anterior se debe al hecho que al incrementar las temperaturas de calcinado el número de nanopartículas en estado superparamagnético se reduce y en consecuencia la media de los valores de M_m y M_r aumenta. A campo máximo la magnetización aumenta con el incremento de la temperatura de calcinado como se muestra en el inserto de la Figura 6. El comportamiento anterior va de la mano con el esperado para las nanopartículas magnéticas

monodominio. La reducción de la magnetización máxima en la muestra tratada a 800 °C se debe mayormente a la presencia de multidominios y estados vórtices que tienden a bajar la energía total del sistema. Una manera de entender los mecanismos de la magnetización en función del tamaño de las nanopartículas es usando el modelo de Stoner y Wohlfarth [17] que considera partículas monodominio con anisotropía uniaxial ($K_a(T)$). Para estos sistemas la energía, en función del ángulo entre el campo magnético aplicado (H) y la magnetización (M), posee dos mínimos y la barrera energética entre estos es igual a la energía anisotrópica (E_a) cuando $H = 0$. En el estado superparamagnético la E_a es superada por activación térmica y las condiciones de temperatura (T) y volumen (V) cumplen con la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} K_B T \geq K_a(T) V \quad (2)$$

donde τ es el tiempo que requiere la medida experimental y τ_0 es un tiempo propio del sistema que es del orden de la precesión de Lamor ($\sim 0,7^{-9}$ s). La ecuación (2) nos indica que: por debajo de cierto tamaño y estando el sistema embebido en un baño térmico a temperatura $T \neq 0$ las partículas no poseen una magnetización de remanencia neta diferente de cero. De lo anterior se deriva que los valores de M_m y M_r tienden a disminuir con la presencia de partículas en estado superparamagnético. En muestras que posean partículas multidominio los valores de M_m y M_r tienden también a disminuir, dado que las configuraciones geométricas de los momentos magnéticos tienden a disminuir la energía total del sistema. Para nanopartículas monodominio se sabe que la coercitividad (H_c) depende del volumen de la partícula según [18]:

$$H_c = \frac{Ms}{2K_a(T)} \left[1 - \left(\frac{V_p}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (3)$$

aquí Ms es la magnetización de saturación y V_p es el volumen crítico, para partículas multidominio se cumple que donde D es el diámetro de la partícula [19].

$$H_c \propto \frac{Const}{D}, \quad (4)$$

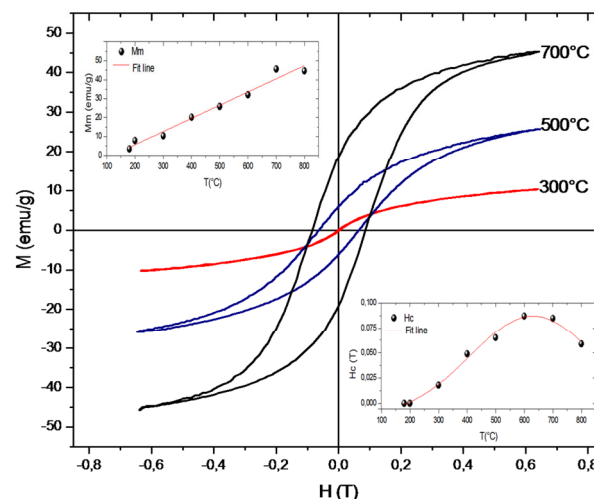


Figura 6. Curvas $M(H)$ a 300K de las nanopartículas de CoFe_2O_4 tratadas térmicamente entre 300 y 700 °C.

Tabla 2. Propiedades magnéticas de las nanopartículas de CoFe_2O_4 .

T (°C)	M_m (Emu/g)	H_c (T)	M_r (Emu/g)
200	7.84	0.0000	0.0000
300	10.36	0.0018	0.1100
400	20.27	0.049	3.9500
500	25.86	0.065	6.0560
600	32.10	0.087	10.756
700	45.55	0.085	18.806
800	44.62	0.059	16.536

Del análisis de la Tabla 2, resulta notable que ocurre una disminución de M_m al reducir el tamaño promedio de las nanopartículas, y que aún para la muestra tratada térmicamente a 800°C, con un tamaño promedio de 102 nm, M_m no alcanza el valor reportado para la ferrita de CoFe_2O_4 de tamaño volumétrico ($M_m = 60$ emu/g) [20]. Diversos autores [21] han explicado este comportamiento por la formación de una capa magnéticamente inactiva en la superficie de las nanopartículas.

4. CONCLUSIONES

El estudio de las propiedades magnéticas de las nanopartículas de CoFe_2O_4 , en conjunto con los resultados de la caracterización estructural, permitió encontrar correlaciones entre los tamaños de las nanopartículas, los valores de coercitividad y la

magnetización máxima, lo que ayudaría a determinar qué condiciones experimentales resultan adecuadas para obtener nanopartículas con propiedades específicas y poder predecir las mismas en función de la variación de los parámetros de síntesis.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Laboratorio de Difracción y Fluorescencia de Rayos-X (LABDFRX) de la Unidad de Caracterización y Estructura de Materiales (UCEM) del Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT) por la toma de datos de difracción en el Difractómetro de Rayos-X de muestras policristalinas modelo D8 Focus marca Bruker, el cual fue adquirido con los fondos asignados al proyecto de investigación No. G-20050000433.

6. REFERENCIAS

- [1]. V. Kumar et al. Int. J. Appl. Ceram. Technol. 8-1 (2011) 120-126.
- [2]. D.O. Pallai, Shah. J. Magn. Mag. Mat. 163 (1996) 243-248.
- [3]. A. Kale et al. J. Magn. Mag. Mat. 277 (2004) 350-358.
- [4]. O. Perales Perez, H. Sasaki, A. Kasuya, J. Appl. Phys. 91 (2002) 6958-6960.
- [5]. M.E. Taboada, et al. J. Chem. Eng. Data. 46 (2001) 308.
- [6]. Z. Chen, L. Mater. Sci. Eng. B. 141, 1-2 (2007) 82-86.
- [7]. X.H. Liu, J. Yang, L.Wang, Mater. Sci. Eng. A. 289 (2000) 241.
- [8]. J.G. Yu, X.J. Zhao, Q.N. Zhao, G. Wang, Mater. Chem. Phys. 68 (2001) 253.
- [9]. Z. Chen, L. Gao. Mat. Sci. Eng. B. 141 (2007) 82-86.
- [10]. J.I. Langford y A.J.C. Wilson. J. Appl. Cryst. 11 (1978) 102-113.
- [11]. T. Mathew, N. Shiju, et al. J. Catal. 210 (2002) 405.
- [12]. JCPDS, International Center for Powder Diffraction Data. Card No. 00-001-1121.
- [13]. Y. Zhenxing. J. Magn. Magn. Mat. 270 1-2 (2004) 216-223.
- [14]. Y. Koseoglu. J. Alloys. Comp. 462 (2008) 209-213.
- [15]. S. J. Gregg, K. S. W Sing, Academic Press Inc. New York. 1982.
- [16]. J.B. Silva et al. Mater. Sci. Eng. B. 112 (2004) 182-187.
- [17]. E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, Trans. Roy. Soc. A. 240 (1948) 599-642.
- [18]. E. F. Kneller and F. E. Luborsky, J. Appl. Phys. 34 (1963) 656-658.
- [19]. E. F. Kneller, Ferromagnetismus (Berlin/ Gottingen/ Heidelberg Springer-Verlag) Chap. 27 1962.
- [20]. C.H. Chia. Ceram. Int. 36 (2010) 605-609.
- [21]. A. Alvarez-Paneque, S. Día. Rev. Cub. Física. 25-2B (2008) 117-122.