

Control del tamaño promedio de las nanopartículas de ferritas de cobalto CoFe_2O_4

Control of the average size of nanoparticles of cobalt ferrites CoFe_2O_4

SARAH BRICEÑO^{1,*}, WERNER BRAMER-ESCAMILLA¹, PEDRO SILVA¹, EDGARD CAÑIZALES²,
GERZON DELGADO³

*1 Laboratorio de Física de la Materia Condensada, Centro de Física, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC),
Apartado 20632, Caracas1020-A, Venezuela.*

E mail: sbriceno@ivic.gob.ve

2 Área de Análisis Químico Inorgánico. PDVSA. INTEVEP. Los Teques 1070-A, Venezuela.

3 Laboratorio de Cristalografía. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, ULA

RESUMEN

Las nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 se prepararon usando el método de co-precipitación con polietilenglicol (PEG) como surfactante. Las muestras se caracterizaron utilizando las técnicas de: Difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM), Termogravimetría (TGA), Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM). Controlando los diferentes parámetros de reacción: pH, temperatura y tiempo de reacción, se obtuvieron nanopartículas con tamaños promedios entre 8,5 y 11,4 nm y con el uso de tratamiento térmico se obtuvieron tamaños promedios entre 8,5 y 33,7 nm. Las propiedades magnéticas de las nanopartículas varían en función del tamaño promedio de partícula. La magnetización a campo máximo así como el tamaño se incrementan con el tratamiento térmico hasta alcanzar un máximo de 44,62 emu/g, que corresponde a un tamaño de 33.7 nm a 800°C.

Palabras Clave: Síntesis, Caracterización, Nanopartículas, Ferrita de cobalto

ABSTRACT

CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles were prepared using the co-precipitation method and poly ethylene glycol (PEG) as surfactant. The samples were characterized using the techniques: X-ray diffraction (DRX), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy high-resolution (HR-TEM), thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA) and magnetometry vibrating sample (VSM). Controlling the different parameters: pH, temperature and reaction time were obtained nanoparticles with average sizes between 8.5 and 11.4 nm and the use of heat treatment is obtained average sizes between 8.5 and 33.7 nm. The magnetic properties of nanoparticles vary in size depending on the average. The maximum field magnetization and the size increases with heat treatment up to a maximum of 44.62 emu / g, which corresponds to a size of 33.7nm at 800 °C.

Keywords: Synthesis, Characterization, Nanoparticles, Cobalt ferrite

INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas de óxidos metálicos son objeto de interés reciente debido a sus excelentes propiedades catalíticas, ópticas, electrónicas y magnéticas y a sus diversas aplicaciones [1,2]. Los materiales nanoestructurados ofrecen propiedades novedosas que están revolucionando la tecnología de las aplicaciones catalíticas. La ferrita de cobalto CoFe_2O_4 , se caracteriza por un campo coercitivo alto y una magnetización de saturación moderada, es empleada en dispositivos para almacenamiento de datos, catálisis, ferrofluidos, sensores, actuadores así como en aplicaciones médicas tales como entrega dirigida de medicamentos, hipertermia, tratamiento del cáncer etc.

Existen técnicas convencionales para la preparación de nanopartículas de óxidos metálicos, entre las cuales se incluyen el proceso sol-gel, co-precipitación, evaporación, condensación, combustión, reacciones en fase vapor inducidas por láser y aerosoles. Comúnmente en este tipo de métodos el control, la distribución del tamaño y la forma de las partículas no es posible. De ahí la necesidad de desarrollar métodos de síntesis que sean relativamente simples y permitan el control del tamaño, la morfología y la dispersión de las partículas. Además del control sobre la composición y la estructura de la ferrita de CoFe_2O_4 , el éxito de su aplicación práctica se basa en la capacidad de controlar el tamaño del cristal en el estado superparamagnético 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 [2-4]

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 [5-7]. Se ha reportado [8] 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 . También se ha reportado [9] que el PEG puede aumentar la atracción entre las cadenas del polímero mediante la coordinación y la agregación de las nanopartículas de gran diámetro. 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 y catalíticas. [10].

En este trabajo se estudian las propiedades estructurales y magnéticas de las nanopartículas de CoFe_2O_4 , sintetizadas usando PEG como surfactante en un sistema de reflujo simple, variando los parámetros pH, temperatura y tiempo de reacción.

EXPERIMENTAL

Usando el método de co-precipitación 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 disuelven en agua destilada a una concentración de 0,1 y 0,2 M, respectivamente. La mezcla se coloca en un sistema de reflujo simple, con polietilenglicol (PEG, Mw = 6000). El NH_4OH (25 ml) se añade gota a gota lentamente en la solución, formándose un precipitado de color marrón. El sistema de reflujo se mantiene a 180 °C durante 6 h y luego se deja enfriar a temperatura ambiente. El producto se lava con agua destilada y etanol y seca en un horno a 60 °C durante 24 h. Por último la muestra se somete a una rampa de calentamiento de 10h, en una mufla, variando la temperatura desde 400 °C hasta 800 °C en atmosfera de N_2 . En nuestro experimento, se ajusta el pH de 6 a 12, el tiempo de reacción de 2 a 8 horas, la temperatura de reacción hasta 180°C y se agrega PEG como surfactante, para optimizar las condiciones de reacción. Durante el experimento, la reacción es descrita por la siguiente ecuación: [10]



La estructura cristalina de las muestras se analizó en un difractor 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 . El tamaño y la morfología de las muestras se observaron utilizando las técnicas de microscopía electrónica de barrido y transmisión de alta resolución, utilizando un microscopio electrónico de barrido, marca FEI, modelo Quanta 200 y un microscopio JEOL JEM 2100 operando a un voltaje de aceleración de 200 kV. Los análisis TGA y DSC se desarrollaron empleando un analizador térmico TA modelo Q600, bajo nitrógeno con un flujo de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ y un calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta 800°C usando 7,00 mg de muestra (sin calcinar). La caracterización magnética se realizó usando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) construido en el laboratorio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se observan los patrones de difracción de las muestras preparadas variando el pH de 6 a 12, el tiempo de reacción de 2 a 8 horas, la temperatura de preparación hasta 180 °C por 6 horas y posteriormente el tratamiento térmico entre 400 y 800 °C por 10 h en presencia de N_2 . Con el fin de investigar la influencia del pH en la composición final y la cristalización de la ferrita de cobalto, se prepararon diferentes muestras variando los valores de pH entre 6 y 12 a una temperatura de 180°C y un tiempo de reacción de 6h. Los patrones de difracción de rayos X de estas muestras, se pueden ver en la Figura. 1(a), notándose que por debajo de un pH de 8 los difractogramas son característicos de sólidos amorfos, no obstante a partir de un pH de 10 se comienza a observar la aparición de los picos característicos de la ferrita de cobalto [11].

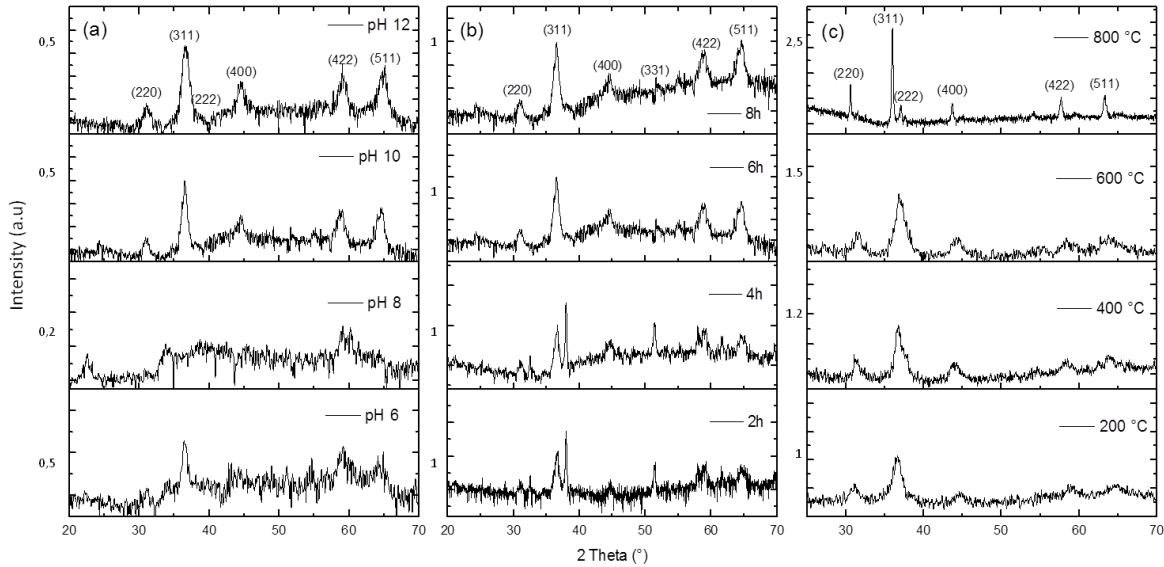


Figura 1. Patrones de difracción de las muestras preparadas a diferentes valores de (a) pH, (b) tiempo de reacción y (c) temperatura de calcinación.

Es bien sabido que durante la reacción de formación de las ferritas, otras fases como la magnetita, la goetita y la hemátita, pueden formarse como productos secundarios de la reacción. En la Figura 1(b), se puede ver que para tiempos de reacción por debajo de 4 horas, la fase hematita prevalece en mayor proporción con respecto a la estructura espinela de la ferrita de cobalto. Por encima de 6 horas se ve que los picos de la hemátita desaparecen, quedando aparentemente la fase espinela en mayor proporción. Para la muestra preparada a 100 °C, por 6 horas a pH 10, Figura. 1(c), se observa que el material es amorfo y al incrementarse la temperatura de calcinación empiezan a aparecer picos de difracción como consecuencia de la cristalización del material, cuando la temperatura alcanza los 800 °C se observa claramente que los picos corresponden con las barras del estándar reportado para la ferrita de cobalto obtenido de la base de datos JCPDS [11].

El diámetro promedio de las nanopartículas se determino a partir del ancho medio del pico (311), usando la ecuación de Scherrer [12]:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

donde D es el tamaño promedio de partícula, k es una función de forma la cual tiene un valor de 0.89, λ es la longitud de onda de la radiación ($\text{CuK}\alpha = 0.154178 \text{ nm}$), β fue determinado de la integración del ancho medio del pico experimental y θ es el ángulo de incidencia.

El tamaño promedio de las nanopartículas de ferrita de cobalto calculados a partir del ancho medio del pico de difracción (311) para las muestras calcinadas a diferentes temperaturas se presenta en la Tabla 1. El tamaño promedio de las nanopartículas calculado para la muestra sin calcinar preparada a 180 °C por 6 horas, fue de 8.5 nm, luego este valor se incrementó rápidamente hasta 33.7 nm para la muestra calcinada a 800 °C por 10 h.

Utilizando las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) se obtuvieron las micrografías de las nanopartículas de CoFe_2O_4 , como se ve en la Figura 2, la ferrita de CoFe_2O_4 preparada a 180°C por 6 horas, presenta una distribución de tamaño promedio entre 4 y 14 nm, una media de 8,5 nm y una morfología hexagonal.

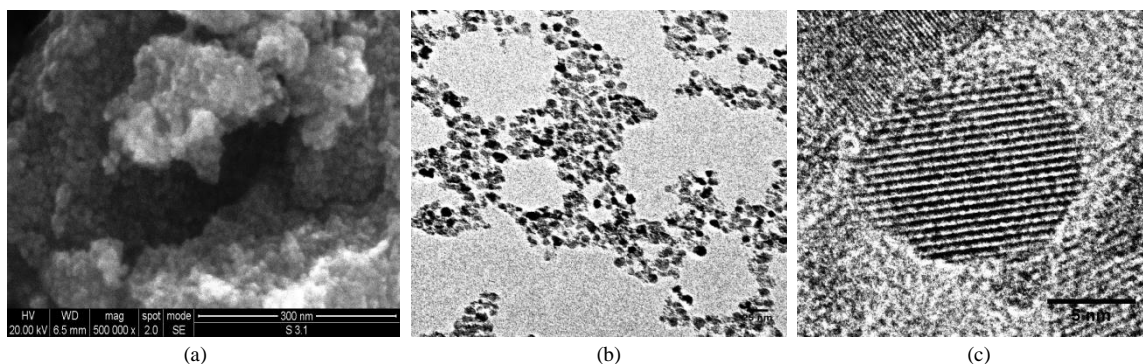


Figura 2. (a) Micrografía SEM (b) y (c) Micrografías HR-TEM de las nanopartículas de CoFe_2O_4 preparadas a 180°C por 6 horas

La superficie de las nanopartículas estudiadas se puede ver en la micrografía de la Figura. 2(a) usando SEM, allí se nota 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 [13], como se observa en la Figura 3, para la ferrita CoFe_2O_4 preparada a 180°C por 6 horas, alrededor de los 200°C .

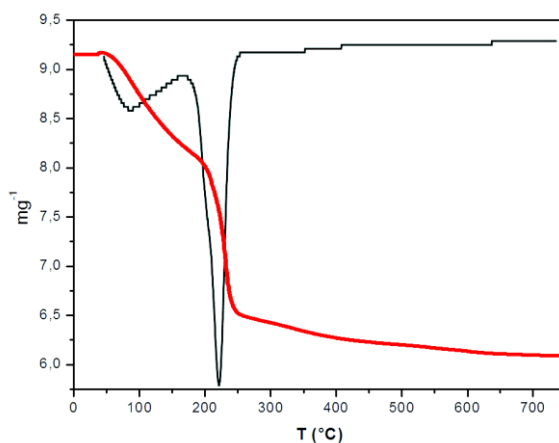


Figura 3. DSC-TGA de CoFe_2O_4 preparada a 180°C por 6 horas

En la curva de TGA (línea de color negro) se representa el porcentaje de la pérdida de peso en función de la temperatura, siendo la pérdida de peso más importante desde que comienza la rampa de calentamiento a temperatura ambiente 25°C hasta aproximadamente 390°C , perdida asociada a la deshidratación de la muestra. La curva del diferencial en

función de la temperatura DSC (línea de color rojo) presenta un pico de gran intensidad alrededor de 210 °C que corresponde al proceso de autocombustión de la muestra y es un proceso exotérmico [14].

El comportamiento de la magnetización de las nanopartículas de ferritas $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ en función del campo aplicado, se estudio mediante las curvas M-H medidas a temperatura ambiente (300K). Con estas medidas se obtuvieron los valores de los siguientes parámetros: magnetización máxima (Mm), magnetización remanente (Mr) y campo coercitivo (Hc). En la Figura 4 se observa como a campo máximo la magnetización aumenta con el incremento del tamaño medio de partícula, exceptuando la muestra tratada a 800°C. El comportamiento anterior va de la mano con el esperado para las nanopartículas magnéticas monodominio, esto es, a medida que incrementan su tamaño evidencian mayor magnetización debido a la pugna entre la energía de Zeeman y la energía Anisotrópica. El decremento de la magnetización en la muestra tratada a 800°C se debe mayormente a la presencia de multidominios, los cuales tienden a bajar la energía total del sistema. El comportamiento para las muestras tratadas por debajo de 400°C nos indica que las nanopartículas se encuentran en estado superparamagnético.

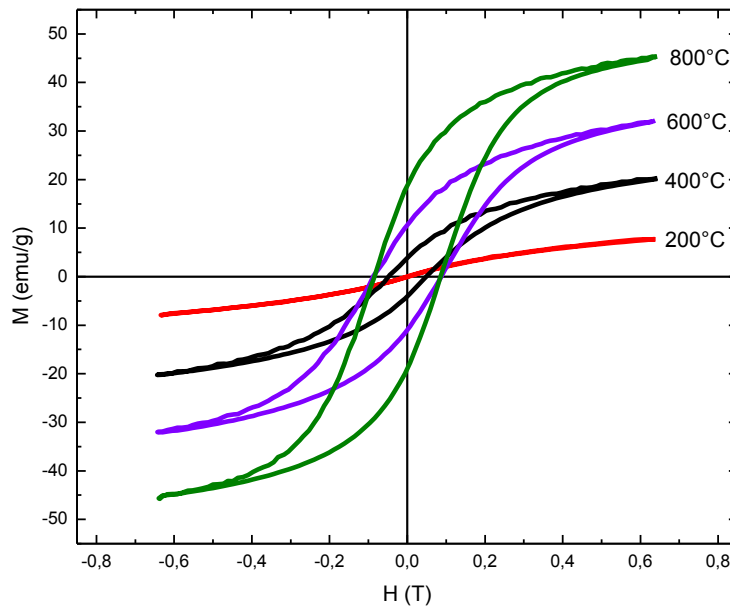


Figura 4. Curvas M-H de las nanopartículas de CoFe_2O_4 , variando la temperatura de calcinación.

A medida que se aumenta el pH en el medio de reacción se favorece la reacción de precipitación inducida en la fase espinela, esta tendencia se puede ver claramente en la Tabla 1 y en la Figura 1(b). No obstante se ha reportado [15] que en medios de reacción a pH neutro o cercano al mismo, se forman cantidades muy pequeñas de la fase espinela en pro de otras como: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-FeOOH}$. Este comportamiento explica el por qué a valores de pH de 7 y 8 la magnetización máxima tiende a cero.

Tabla 1. Tamaño promedio y propiedades magnéticas de las nanopartículas de CoFe_2O_4

Muestra	T (°C)	t (h)	pH	Tamaño (nm)	Mm (Emu/g)	Hc (T)	Mr (Emu/g)
So	180	6	6	11.4	2.189	0.000	0.000
S1	180	6	7	10	0.469	0.000	0.000
S2	180	6	8	9.2	0.602	0.000	0.000
S 3.1	180	6	10	8.5	3.450	0.000	0.000
S8	180	6	12	6.5	8.884	0.001	0.000
S4	180	2	10	11.4	0.790	0.000	0.000
S5	180	4	10	10.6	4.023	0.013	0.000
S3.1	180	6	10	8.5	3.450	0.000	0.000
S6	180	8	10	7.4	3.366	0.007	0.067
S 3.1	180	6	10	8.5	3.450	0.000	0.000
S200	200	6	10	9.0	7.841	0.000	0.000
S300	300	6	10	10	10.364	0.002	0.110
S24	400	6	10	14	20.276	0.049	3.950
S25	500	6	10	16	25.861	0.065	6.056
S26	600	6	10	28	32.106	0.087	10.756
S27	700	6	10	30	45.559	0.085	18.806
S28	800	6	10	33.7	44.628	0.059	16.536

CONCLUSIONES

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas de CoFe_2O_4 , dependen del tamaño promedio de las nanopartículas de ferritas y este a su vez del método de preparación. A valores de pH y tiempos de reacción bajos la fase espinela coexiste con otras fases como la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y la $\alpha\text{-FeOOH}$. Al variar la temperatura de reacción y su posterior tratamiento térmico se observa un incremento gradual del valor de la magnetización a campo máximo con respecto a la temperatura como consecuencia del aumento del tamaño promedio de las nanopartículas de CoFe_2O_4 .

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.

REFERENCIAS

1. D.O. Pallai, Shah. *J. Magnet. Magn. Mat.* 163 (1996) 243-248.
2. A.E. Berkowitz, W. Schuele. *J. Appl. Phys.* 30 (1959) 134S-135.
3. C.N. Chinnasamy, B. Jeyadevan. *IEEE Trans. Magn.* 38 (2002) 2640-2642.
4. O. Perales Pérez, H. Sasaki, A. Kasuya. *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 6958-6960.
5. S.M. Snyder, K.D. Cole, D.C. Sziag. *J. Chem. Eng. Data.* 37 (1992) 268.
6. S. Hammer, A. Pfennig, M. Stumpf. *J. Chem. Eng. Data.* 39 (1994) 409.
7. M.E. Taboada, O.A. Rocha, T.A. Graber, B.A. Andrews. *J. Chem. Eng. Data.* 46 (2001) 308.
8. X.H. Liu, J. Yang, L. Wang, X.J. Yang, L.D. Lu, X. Wang, *Mater. Sci. Eng. A* 289 (2000) 241.
9. J.G. Yu, X.J. Zhao, Q.N. Zhao, G. Wang. *Mater. Chem. Phys.* 68 (2001) 253.
10. Z. Chen, L. Gao. *Mat. Sci. Eng. B.* 141 (2007) 82-86.
11. JCPDS, International Center for Powder Diffraction Data. Card No. 00-001-1121.
12. B.D. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*. 2nd ed. Addison-Wesley. London (1978) pp. 102.
13. Y. Zhenxing. *J. Magnet. Magn. Mat.* 270 (2004) 216-223.
14. T. Mathew, N. Shiju, et al. *J. Catal.* 210 (2002) 405.
15. M.M Rashad. *Mater. Chem. Phys.* 94 (2005) 365.