

ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS CoFe_2O_4

S. Briceño ^{a*}, Y. Sanchez ^a, W. Brämer-Escamilla ^a, P. Silva ^a, J. P. Rodríguez ^b, M. A. Ramos ^c, E. Plaza ^c

^aInstituto Venezolano de Investigaciones Científicas IVIC. Apdo. Postal 20632, Caracas 1020 A, Venezuela. ^bInstituto de Estudios Científicos y Tecnológicos IDECYT. Apto. Postal 47925, Caracas 1041A, Venezuela. ^cInstituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas INZIT. Apdo. Postal 331. La Cañada-Maracaibo, Venezuela

*Autor de correspondencia, e-mail: sbriceno@ivic.gob.ve

Recibido: Julio 2013. Aceptado: Octubre 2012.

Publicado: Enero 2013.

RESUMEN

En este trabajo se hace un estudio comparativo entre los métodos de preparación; sol-gel de auto-combustión, co-precipitación y el método hidrotérmico en las propiedades estructurales y magnéticas de las nanopartículas de ferritas de cobalto CoFe_2O_4 . Las muestras se caracterizaron utilizando: Difracción de rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Magnetometría de Muestra Vibrante. Las medidas de magnetización en función del campo aplicado verificaron la marcada influencia del método de síntesis sobre las propiedades magnéticas de las nanopartículas, alcanzando una magnetización máxima de 92.64 emu/g para la ferrita preparada usando el método sol-gel de auto-combustión.

Palabras Claves: síntesis, caracterización, nanopartículas, ferrita de cobalto, propiedades magnéticas.

COMPARATIVE STUDY OF PREPARATION METHODS OF FERRITES NANOPARTICLES CoFe_2O_4

ABSTRACT

In this paper a comparative study of the effect of preparation methods, sol-gel auto-combustion, co-precipitation and hydrothermal method in structural and magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite CoFe_2O_4 has been carried out. The samples were characterized using: X-ray diffraction, scanning electron microscopy and vibrating sample magnetometry. Magnetization measurements as a function of the applied field verified the marked influence of the synthesis method on the magnetic properties of the nanoparticles, reaching a maximum magnetization of 92.64 emu/g for the ferrite prepared using the sol-gel auto-combustion method.

Keywords: synthesis, characterization, nanoparticles, cobalt ferrite, magnetic properties.

INTRODUCCIÓN

Los materiales nanoestructurados ofrecen propiedades novedosas que están revolucionando la tecnología en 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 la superficie 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, que conduce a cambios en las propiedades físicas y mecánicas de los materiales, pudiéndose estos ser adaptados para determinados usos en la industria [1].

Existen muchas técnicas convencionales para la preparación de nanopartículas de óxidos metálicos, entre las que se incluyen el proceso sol-gel, co-precipitación, evaporación, condensación, combustión, entre otras [2]. El éxito de la aplicación práctica de estos materiales 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 [3]. Las propiedades de los materiales nanoestructurados

dependen de su composición, del tamaño, la morfología, la interacción entre partículas, la distribución atómica, entre otros. Estos factores a su vez se derivan del método de preparación y de las condiciones de síntesis, de esta manera al optimizar los factores que influyen en el método de preparación, es posible mejorar significativamente las propiedades de estos materiales para obtener una mayor actividad catalítica, capacidad de almacenamiento, estabilidad térmica y rendimiento al momento de su aplicación industrial.

El objetivo de este trabajo es hacer un estudio comparativo entre los métodos de preparación; sol-gel de auto-combustión, co-precipitación y el método hidrotérmico en las propiedades estructurales y magnéticas de las nanopartículas de ferritas de cobalto CoFe_2O_4 , utilizando las técnicas: Difracción de rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Magnetometría de Muestra Vibrante.

MATERIALES Y MÉTODOS

Sol-gel (SOL)

Partiendo de una relación molar de 1:2 [Co(II) : Fe(III)], el ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ fue agregado en etanol en una relación 1:1 con respecto a la suma de los metales $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La solución se neutralizó con NH_4OH , hasta llevarla a un pH 7. Esta mezcla fue calentada en un sistema de reflujo a 80 °C por 24 h, con agitación constante hasta la formación del gel, que posteriormente fue secado durante 24 h en una estufa a 105 °C. Por último la muestra fue sometida a una rampa de calentamiento de 10°C/min, en una mufla, hasta 500°C por 2 h.

Hidrotérmico (HID)

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 0,5 y 0,1 mmol respectivamente. La solución se neutralizó con KOH 6M hasta obtener un pH > 12 y se transfiere la mezcla a un autoclave de acero inoxidable de 100ml de

capacidad ajustando la temperatura a 160°C y el tiempo de reacción de 10h. El producto se lavó con agua destilada y etanol y se secó en un horno a 60°C durante 24h.

Co-precipitación (COP)

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 se agregó gota a gota en la solución hasta alcanzar pH 10. La mezcla se colocó en un sistema de reflujo a 180°C y por 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 hasta 500 °C en atmósfera de N_2 .

2.1 Caracterización

La toma de datos por DRX se realizó en un difractor de rayos X de muestras policristalinas modelo D8 Focus marca Bruker con geometría Bragg-Brentano, equipado con un detector unidimensional LynxEye, con una radiación de Cu K ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y una resolución del instrumento de 0,02° en 2 θ . La morfología se observó utilizando los microscopios electrónicos de barrido marca FEI, modelo Quanta 200 para las muestras sintetizadas por los métodos HID y COP y un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-4500 para las obtenidas por el método SOL. La caracterización magnética se realizó usando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) construido en el laboratorio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los patrones de difracción de rayos X de la Figura 1, confirman la estructura cúbica de tipo espinela de las nanopartículas del tipo CoFe_2O_4 . En los difractogramas se evidencian picos definidos, de mediana intensidad 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 CoFe_2O_4 (JPDS No. 22-1086).

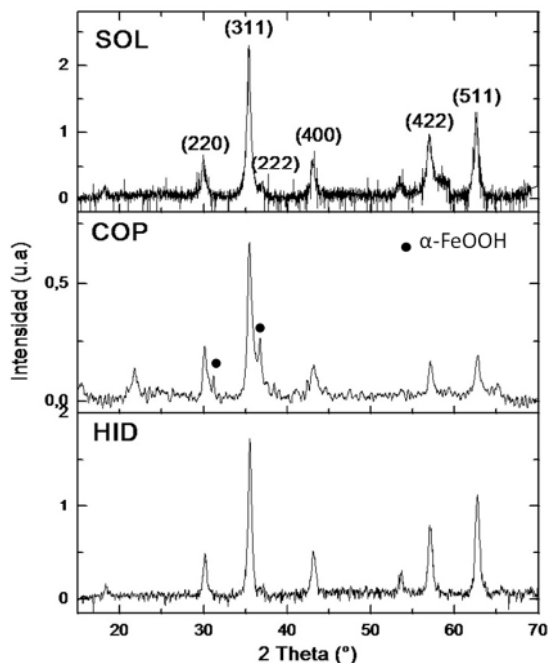


Fig. 1. Patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas de CoFe_2O_4 , obtenidos usando los métodos SOL, HID y COP

En la Figura 1 se observa la aparición de una segunda fase como lo es la $\alpha\text{-FeOOH}$ (JPDS No. 01-0401) para la muestra obtenida usando el método COP y en menor

proporción para la muestra sintetizada usando el método SOL.

El diámetro promedio (D) de las nanopartículas se determinó a partir del ancho a media altura del pico más intenso del patrón de difracción (311) usando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

donde k es una función de forma la cual tiene un valor de 0.94, 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 (FWHM) y θ es el ángulo de incidencia. Los diámetros promedio de las nanopartículas obtenidos a partir de la Eq. 1 para las muestras preparadas usando los métodos SOL, HID y COP fueron de 45, 25 y 18 nm respectivamente, como se muestran en la Tabla 1.

Utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) se obtuvieron las micrografías de las nanopartículas de CoFe_2O_4 , como se ve en la Figura 2.

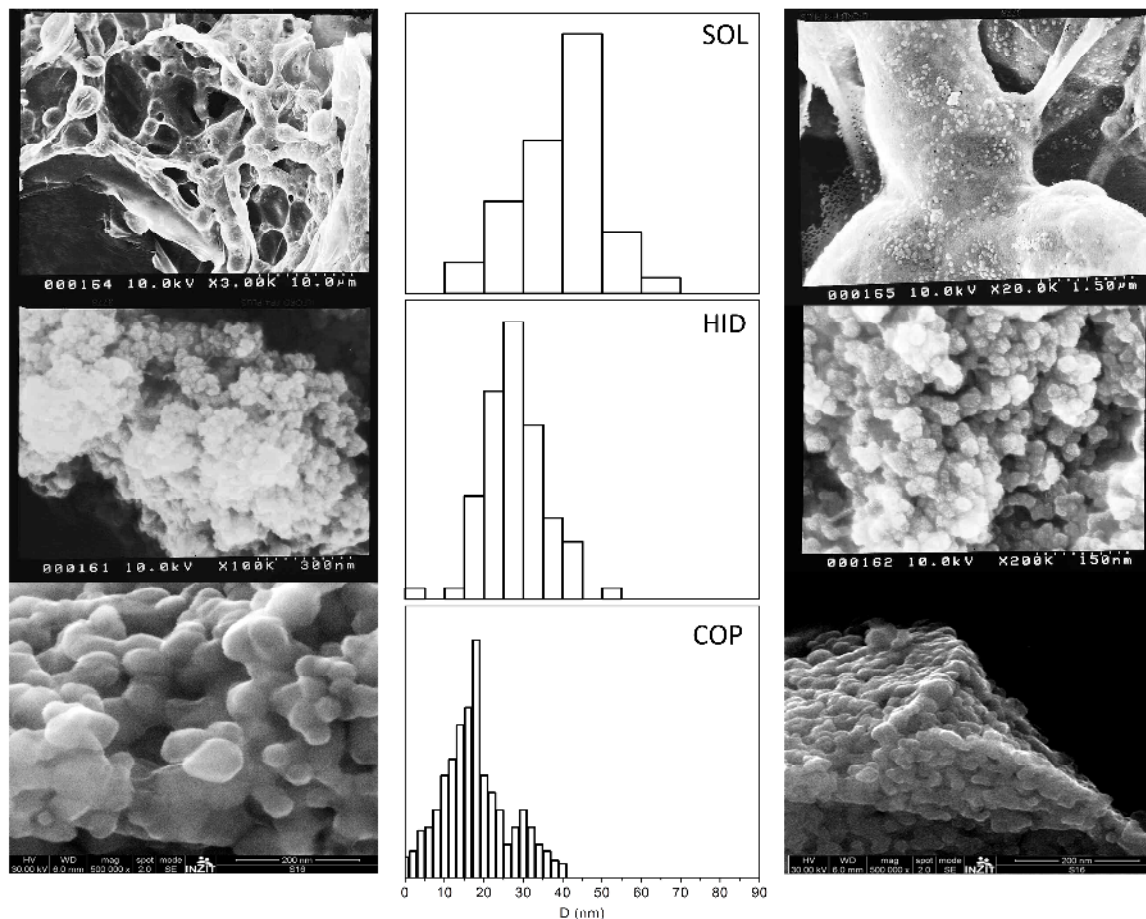


Fig. 2. Micrografías electrónicas de barrido e histogramas de distribución de tamaño de las nanopartículas de CoFe_2O_4 usando los métodos SOL, HID y COP.

En la Figura 2 se observa 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 y a las fuerzas de Van der Waals entre las partículas.

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), para un campo máximo aplicado de 0.5 Tesla (T). La Figura 3 muestra las curvas de histéresis obtenidas a temperatura ambiente para las muestras obtenidas con los diferentes métodos de preparación.

En la tabla 1 podemos ver los resultados de las medidas realizadas a las tres muestras. Los valores de M_r y M_m disminuyen con el tamaño medio del diámetro de partícula. Esto se debe a que a medida que se reduce el tamaño de las partículas, el número de átomos magnéticos que se encuentran en la superficie (con baja contribución a la magnetización) es cada vez más importante que el número de aquellos que se encuentran

en el volumen interior (alineados entre sí por la interacción de intercambio dentro de la nanopartícula) [4]

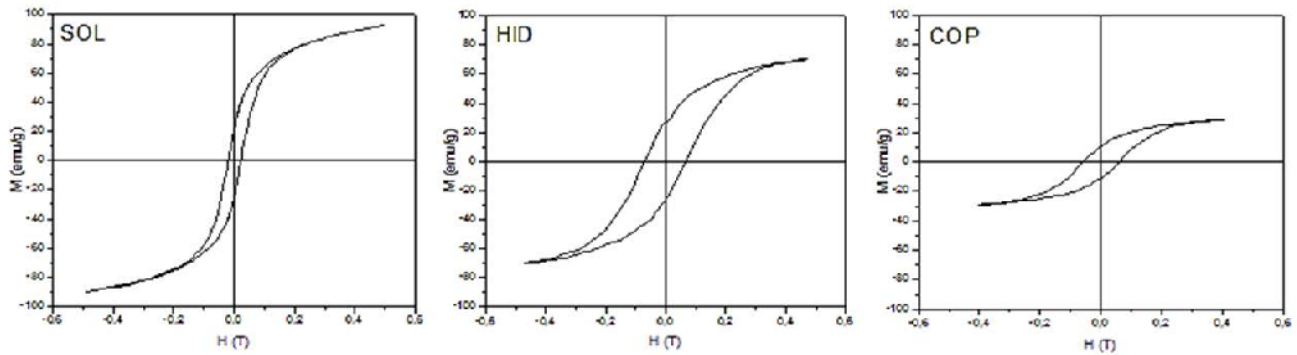


Fig. 3. Curvas $M(H)$ a 300K de las nanopartículas de CoFe_2O_4 usando los métodos SOL, HID y COP.

Tabla 1. Diámetro promedio (D), desviación estándar (σ), magnetización máxima (M_m), magnetización remanente (M_r), campo coercitivo (H_c), parámetro de dureza (k), relación entre M_r y M_m (R) y constante de anisotropía (K_1) de las nanopartículas de CoFe_2O_4 usando los métodos SOL, HID y COP.

Método	D (nm)	σ	M_m (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (G)	k	R (M_r/M_m)	K_1 ($\times 10^5$ erg/cm 3)
SOL	45	20.90	92.64	29.00	290	0.05	0.31	2.24
HID	25	11.10	69.80	25.80	690	0.15	0.37	4.00
COP	18	8.60	25.78	6.20	700	0.40	0.24	1.50

Se ha reportado [5] que la aparición de otras fases como la $\alpha\text{-FeOOH}$ observada en la Figura 1 para la muestra COP y en menor proporción en la muestra SOL afecta en gran medida las distribuciones de tamaño de partícula, obteniéndose altas desviaciones estándar como se puede ver en la Tabla 1. La existencia de otras fases como lo es la $\alpha\text{-FeOOH}$ tiende a disminuir la M_m , debido a la interacción en la interface entre la fase magnética dura (CoFe_2O_4) y la fase magnética blanda ($\alpha\text{-FeOOH}$) con una baja magnetización, siendo este efecto más significativo en las nanopartículas de menor tamaño.

El comportamiento de la coercitividad depende de varios factores a saber: 1) tamaño de las partículas, 2) tipo de dominio al que pertenecen (monodominio, rotacional y multidominio), 3) presencia y tipo de interacciones entre las partículas. En el caso de nanopartículas monodominio

no interactuantes la coercitividad viene dada por la expresión de Kneller y Luborsky [6].

$$H_c = H_{c,o} \left| 1 - \left(\frac{D_p}{D} \right)^{2/3} \right|, \quad (2)$$

donde $H_{c,o}$ es la coercitividad a $T = 0$, D_p es el diámetro límite por debajo del que la nanopartícula se encuentra en estado superparamagnético. La dependencia entre la coercitividad y el tamaño de partícula para sistemas con partículas multidominio es [7].

$$H_c \propto \frac{\text{Const}}{D}, \quad (3)$$

En el caso de las muestras HID y COP donde el valor de H_c es aproximadamente igual entre ellas a pesar de la diferencia en el tamaño medio de las partículas de cada una de las muestras, se considera que ambas muestras se encuentran en estado rotacional. La disminución del valor de H_c de la muestra SOL en comparación con las muestras de HID y COP a pesar del incremento de tamaño medio de las partículas que la conforman, nos indica que la muestra está regida predominantemente por un comportamiento multidominio Eq.3.

Con el fin de establecer el tipo de magnetismo y elucidar las posibles causas del mismo, se utilizan entre otros, los siguientes factores: la constante de anisotropía.

$$K_1 = \frac{H_c M_s}{G}, \quad (4)$$

donde G es un factor que depende de la geometría anisotrópica (uniaxial = 2.00, cúbica = 0.63, etc.), el cociente entre las magnetizaciones de remanencia y saturación.

$$R = \frac{Mr}{M_s}, \quad (5)$$

y el parámetro de dureza

$$k = \frac{H_{AN}}{4\pi M_s}, \quad (6)$$

donde $H_{AN} = GK_I/M_s$ es el campo anisotrópico. En las Eq.3 y 5, se utilizó $\rho_{Co} = 5.3 \text{ g/cm}^3$. Los valores obtenidos para las muestras en estudio se muestran en la Tabla 1. Los sistemas de nanopartículas acoplados a través de interacciones de intercambio poseen un valor de R mayor de 0.5, en tanto que valores por debajo de 0.5 indican que las interacciones son magnetostáticas [8]. El parámetro de dureza permite distinguir entre materiales magnéticos blandos $k \ll 1$ y materiales magnéticos duros $k \geq 1$ [9]. De lo anterior podemos concluir que las tres muestras en estudio son materiales magnéticamente blandos debido a

que los sistemas de partículas se encuentran regidos por interacciones magnetostáticas.

Es importante mencionar que indiferentemente del proceso por medio del cual se obtuvieron las diferentes muestras, y a pesar de que las nanopartículas que las conforman se encuentran juntas creando conglomerados (ver las micrografías de la figura 2) todas poseen un carácter magnético blando, esto es, las interacciones magnetostáticas son las predominantes.

Por último queremos resaltar que los valores de K_1 que se muestran en la tabla 1. Según el estudio realizado por Shneker [10] en ferritas de cobalto, el valor de la constante de anisotropía en función de la temperatura está dado por:

$$K_1 = 19,6 \times 10^6 \exp(-1,90 \times 10^{-5} T^2) \text{ erg/cm}^3, \quad (7)$$

donde el valor esperado a temperatura ambiente debe ser: $K_1 = 3,63 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$. La aparente discrepancia entre los valores se debe a que los valores calculados a través de la Ec.4 utiliza los valores de H_c y M_s medidos, que se modifican por las interacciones entre partículas (en este caso magnetostáticas) y los altos valores de las desviaciones estándar de las distribuciones de tamaño.

El estudio de las propiedades magnéticas de las muestras obtenidas, en conjunto con los resultados de DRX ya vistos, permitió encontrar correlaciones entre los tamaños de las nanopartículas y los valores de magnetización máxima ayudando a determinar qué método de preparación resulta adecuado para obtener cierto tamaño de partícula.

CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de ferritas CoFe_2O_4 usando los métodos sol-gel, hidrotérmico y co-precipitación. El estudio de las propiedades estructurales demostró que al cambiar el método de preparación y las variables de síntesis, es posible modificar el tamaño de

las nanopartículas y en su defecto las propiedades magnéticas de las mismas.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al FONACIT por el financiamiento del proyecto PEII 2012000216, al TAI. Freddy Jiménez por la construcción del reactor hidrotérmico, al Lic. Jorge Rivas por la digitalización de las micrografías y 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] Kumar V., Rana A., Kumar N., and Pan. Rajendra P (2011). "Investigations on Controlled-Size-Precipitated Cobalt Ferrite Nanoparticles". *Int. J. of Appl. Ceram. Technol.* 8-1: 120 – 126.
- [2] Kale A., Gubbala S., Misra R.D.K. (2004). "Magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by the reverse micelle technique". *J. Magn. Mag. Mat.* 277: 350 - 358.
- [3] Perales-Perez O., Sasaki H., Kasuya A., Jeyadevan B., Tohji K., Hihara T., and Sumiyama K. (2002). "Production of monodispersed particles by using effective size selection". *J. Appl. Phys.* 91: 6958 – 6960
- [4] Sánchez R. D., (2002). "Particle size effects on magnetic properties of yttrium iron garnet prepared by solgel method". *J. Magn. Magn. Mater.* 247: 92-98.
- [5] Pauline S. and Persis Amaliya A., (2011). "Synthesis and Characterization of Highly Monodispersive CoFe₂O₄ Magnetic Nanoparticles by Hydrothermal Chemical Route". *Arch. Appl. Sci. Res.* 3(5), 213-223
- [6] Kneller E.F. and Luborsky F. E., (1963). "Particle size dependence of coercivity and remanence of single-domain particles". *J. Appl.Phys.* 34: 656-658
- [7] Kneller E.F. (1962). "Ferromagnetismus". Springer-Verlag. Chap. 27.
- [8] Bonder Micheal J. and Hunge Y., (2006). "Advanced Magnetic Nanostructures", Springer. 191, Ch. 7.
- [9] Bertotti G., (1998). "Hysteresis in Magnetism". Academic press) Chap. 11.
- [10] Shenker H. (1957). "Magnetic anisotropy of cobalt ferrite and nickel cobalt ferrite". *Phys. Rev.* 107: 1246-1249.