

Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto

Synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles

Jaimes, Carlos; Santiago, Elvia; Sagredo, Vicente; Márquez, Gerson*

Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, 5101 Mérida, Venezuela.

*gersonmarquez@ula.ve

Resumen

Se sintetizó un nanocompuesto de ferrita de cobalto mediante el método de coprecipitación, usando nitratos cobaltosos y férrico como precursores metálicos. El compuesto sintetizado fue caracterizado mediante difracción de rayos-x, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, microscopía electrónica de transmisión y magnetometría de muestra vibrante. Se determinó que las nanopartículas poseen un tamaño promedio de aproximadamente 4 nm, y cristalizaron en la estructura cúbica espinela, aunque se obtuvo una segunda fase cristalina de hematita. Las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado sugieren que el nanocompuesto sintetizado presenta un comportamiento antiferromagnético, como consecuencia de la abundante fase de hematita.

Palabras claves: nanopartículas, ferrita, hematita, espinela, coprecipitación.

Abstract

A cobalt ferrite nanocompound was synthesized by the coprecipitation method, using cobaltous and ferric nitrates as metallic precursors. The synthesized compound was characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, transmission electron microscopy and vibrating sample magnetometry. It was determined that the nanoparticles have an average size of approximately 4 nm, and crystallized in the cubic spinel structure, although a second crystalline phase of hematite was obtained. Magnetization measurements as a function of the applied magnetic field suggest that the synthesized nanocompound has an antiferromagnetic behavior, as a consequence of the abundant phase of hematite.

Keywords: nanoparticles, ferrite, hematite, spinel, coprecipitation.

1 Introducción

Durante las últimas tres décadas, el número de trabajos de investigación sobre síntesis y estudio de nanopartículas ha crecido de manera exponencial, lográndose importantes avances científicos y tecnológicos. El interés por estudiar materiales nanoparticulados reside en la posibilidad de encontrar nuevas propiedades físicas asociadas al tamaño, y en consecuencia encontrar nuevas aplicaciones presentes y futuras (Mendoza Uribe y col., 2007). Cuando las dimensiones de una partícula son del orden del nanómetro, el número de átomos que la constituyen son del orden de la centena, donde la mayoría de ellos se encuentran situados en la superficie de la partícula. Esta alta fracción de átomos superficiales, con una simetría local y distinta al núcleo de la partícula, es uno de los factores responsables de que las nanopartículas presenten nuevas propiedades físicas, distintas de las observadas en un sólido macroscópico con la misma composición química (Grande 2007); por ejemplo, cuando se reduce el tamaño de un material ferromagnético o

ferrimagnético hasta la escala nanométrica, las nanopartículas de este material pueden presentar un nuevo comportamiento magnético conocido como superparamagnetismo (Knobel y col., 2004).

Entre los nanomateriales magnéticos, los óxidos metálicos han atraído especial atención, debido al amplio rango de aplicaciones tecnológicas en que se pueden utilizar, que van desde la fabricación de dispositivos magnéticos para grabación y almacenamiento de información, hasta aplicaciones biomédicas como: imagen por resonancia magnética, transporte y liberación controlada de fármacos, e hipertermia magnética (Shankar 2011, Ramos 2011).

Las ferritas son los óxidos ferrimagnéticos más estudiados como material masivo y más empleados tecnológicamente. Alrededor del año 1950 se realizaron los progresos más importantes en el estudio de los óxidos ferrimagnéticos, principalmente con los trabajos de Louis Néel (Néel 1948, Néel 1952). Las ferritas cúbicas presentan una estructura tipo espinela con fórmula AB_2O_4 , donde A son cationes divalentes de metales de transición y B son cationes trivalentes de hierro, los cuales se ubican en intersticios con coordinación tetraédrica y octaédrica. El comportamiento

ferrimagnético de las ferritas es originado por las interacciones de superintercambio entre los cationes divalentes (como Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+}) y trivalentes (Fe^{3+}), empleando a los aniones de oxígeno (O^{2-}) como intermediarios. Estas interacciones de intercambio indirecto generan un acoplamiento antiparalelo entre dos subredes magnéticas formadas por los cationes ubicados en las posiciones tetraédricas y octaédricas de la estructura espinela (Mathew y col., 2007). La ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) es un óxido doble de hierro Fe^{3+} y cobalto Co^{2+} , el cual cristaliza en una estructura espinela parcialmente inversa. Esta ferrita es particularmente interesante por su elevada anisotropía magnetocristalina, buena estabilidad química y dureza mecánica (Márquez y col., 2011). La temperatura de Curie de la ferrita de cobalto es de $520\text{ }^\circ\text{C}$, y su magnetización de saturación es de 80 emu/g , a $20\text{ }^\circ\text{C}$ (Cullity y col., 2009).

Las propiedades magnéticas de un material nanoparticulado no sólo dependen del tamaño, sino también de la morfología, estructura cristalina, composición química y agregación de las partículas que forman el material. Características como el tamaño, la forma y la dispersión de las nanopartículas son dependientes de la ruta de síntesis empleada para producir el material (Morales y col., 2019), es por esto que la elección del método de síntesis es de gran importancia. Existe una gran variedad de métodos químicos para sintetizar nanopartículas magnéticas, entre los que destacan: coprecipitación, sol-gel, descomposición térmica, microemulsión, síntesis hidrotérmica (Lu y col., 2007). En la síntesis de nanopartículas de ferritas, uno de los métodos más empleados es el de coprecipitación, debido a que es un método sencillo, rápido y de bajo costo.

En el presente trabajo presentamos la síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto mediante el método de coprecipitación. Además, reportamos la estructura cristalina, composición química, el tamaño de partícula y propiedades magnéticas de las nanopartículas sintetizadas.

2 Procedimiento Experimental

Se sintetizó un nanocompuesto de ferrita de cobalto mediante el método de coprecipitación, usando como precursores metálicos el nitrato férrico noahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y nitrato cobaltoso hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), en relación molar 2:1, respectivamente; como agente precipitante se empleó hidróxido de amonio (NH_4OH , al 29,66 %). Inicialmente, $1,24\text{ g}$ de nitrato cobaltoso y $3,44\text{ g}$ de nitrato férrico fueron disueltos por separado, cada uno en $28,4\text{ ml}$ de agua destilada, empleando agitación magnética, durante 10 min ; enseguida las soluciones precursoras se mezclaron en un matraz, agitando vigorosamente la solución mediante sonicación y burbujeo constante de argón (Ar), durante 10 min , a temperatura ambiente. A continuación se agregaron $56,8\text{ ml}$ de NH_4OH , gota a gota, para desestabilizar la solución y producir el precipitado. La solución se dejó en sonicación y burbujeo constante de Ar , durante una hora, a temperatura ambiente. Posteriormente,

se dejaron decantar las partículas, manteniendo el producto de la síntesis en reposo durante 60 min , se desechó el sobrenadante y se lavó el material 3 veces con agua destilada y etanol; luego de cada lavada, la muestra fue recuperada mediante centrifugación, a 3200 rpm , durante 5 min . Por último, se recuperó el material en etanol y luego fue secado en una estufa, a $100\text{ }^\circ\text{C}$, durante 2 hrs , para obtener el compuesto en forma de polvo.

Con la finalidad de determinar la cristalinidad de las partículas sintetizadas, así como identificar las fases cristalinas presentes, se realizaron mediciones de difracción de rayos-x (DRX), empleando un difractor de polvo Siemens D5005, con radiación $\text{Cu K}\alpha_1$ ($1,54056\text{ \AA}$), geometría Bragg-Brentano $\theta:2\theta$, en el rango 2θ de 15 a 70° , con pasos de $0,02^\circ$ y tiempo de medida de 5 s/paso . Se realizaron medidas de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), utilizando un espectrómetro PerkinElmer Spectrum RX1, en el rango de 4000 a 380 cm^{-1} . El espectro FTIR fue registrado empleando como muestra una pastilla compacta traslúcida del nanocompuesto soportado en bromuro de potasio (KBr). La pastilla fue elaborada troquelando una mezcla homogénea de aproximadamente $1,5\text{ mg}$ del compuesto sintetizado con 90 mg de KBr, aplicando una presión de 14000 psi . Con el propósito de analizar el tamaño y agregación de las nanopartículas sintetizadas, se registraron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET), empleando un microscopio FEI Tecnai T20, operando a 200 kV . Para la observación en el microscopio, la muestra fue preparada de la siguiente manera: primero se dispersaron las nanopartículas en etanol, empleando sonicación, y luego se colocó una gota de la suspensión de partículas sobre la rejilla portamuestras de cobre recubierta con carbono, dejando evaporar el etanol a temperatura ambiente, hasta fijar las partículas sobre la rejilla. Para determinar las propiedades magnéticas del nanocompuesto, a temperatura ambiente, se realizaron medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado, empleando un magnetómetro de muestra vibrante Lake Shore 7400. Las medidas fueron realizadas aplicando un campo magnético de hasta 19 kOe .

3 Resultados y Discusión

En la figura 1 se muestra el difractograma de rayos-x obtenido para el compuesto sintetizado, donde se observan algunos máximos de difracción anchos y poco definidos, lo que sugiere que el tamaño de las partículas es muy pequeño. Comparando con el patrón de DRX estándar del CoFe_2O_4 (JCPDS: 22-1086), los 5 máximos de difracción que se observan son indexados e identificados como los correspondientes a la estructura cúbica espinela. Por lo tanto, en este difractograma no se evidencia la presencia de una segunda fase cristalina. Sin embargo, debido a la poca cristalinidad del compuesto sintetizado, se consideró conveniente sinterizar las nanopartículas y realizar nuevamente el estudio mediante DRX, con el fin de determinar de manera más precisa

la estructura y fases cristalinas presentes. La sinterización de las partículas se produjo aplicando un tratamiento térmico a 770 °C, durante 2 hrs, calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta la temperatura de calcinación a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min.

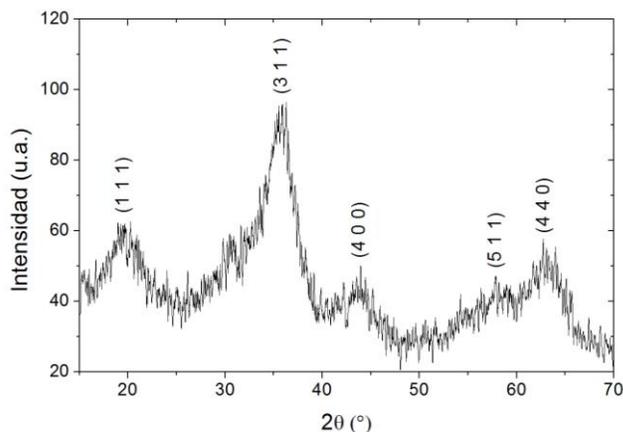


Fig. 1. Difractograma del compuesto sintetizado.

En la figura 2 se muestra el difractograma de rayos-x del compuesto calcinado a 770 °C, donde se observa un mayor número de picos de difracción y mucho más definidos. Entre estos máximos de difracción se encuentran prácticamente todos los correspondientes a la ferrita de cobalto, lo que confirma que las partículas del nanocompuesto cristalizaron en la estructura cúbica espinela; sin embargo, adicionalmente se aprecian los picos de difracción de una segunda fase, identificada como hematita (Fe_2O_3), de acuerdo a la ficha cristalográfica JCPDS: 89-3060. Las estructuras cristalinas de las dos fases identificadas fueron resueltas mediante el método de Le Bail, obteniendo que los parámetros de la celda unidad son $a = 8,36(2) \text{ \AA}$, para la fase cúbica espinela de CoFe_2O_4 , y $a = 5,02(1) \text{ \AA}$ y $c = 13,69(1) \text{ \AA}$, para la fase romboédrica de Fe_2O_3 .

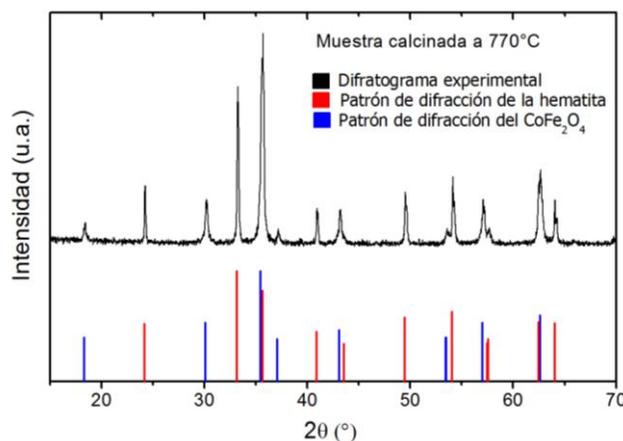


Fig. 2. Difractograma de la muestra calcinada a 770 °C.

En la figura 3 se muestra el espectro FTIR del nanocompuesto sintetizado, donde se identifican distintas bandas de absorción, siendo las más notables las que se señalan en el espectro. Las bandas observadas a 3364 y 1384 cm^{-1} se asocian a vibraciones de enlaces O-H, y las bandas de absorción ubicadas en 2922, 2850, 1730 y 1620 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones N-H. Estas primeras bandas de absorción indican que en el compuesto sintetizado existen impurezas, como: agua, alcohol, iones de amonio y aminas. Las moléculas de agua y/o alcohol presentes en la muestra probablemente fueron adsorbidas por el compuesto luego de los procesos de lavado y secado, mientras que las aminas y los iones de amonio son subproductos de la reacción química de la síntesis. Por último, se identifican dos bandas de absorción cercanas a 600 y 450 cm^{-1} , las cuales corresponden a vibraciones M-O (M= Co, Fe), entre los cationes metálicos y los aniones de oxígeno de la red cristalina. La banda ubicada en 600 cm^{-1} es atribuida a las vibraciones de los iones ubicados en los sitios tetraédricos de la estructura espinela, mientras que la banda de absorción observada alrededor de 450 cm^{-1} se debe a las vibraciones de los iones con coordinación octaédrica (Waldron 1955). Sin embargo, estas dos bandas de absorción también pueden ser asociadas a la presencia de hematita en el compuesto sintetizado (Battisha y col., 2006), en concordancia con los resultados obtenidos del estudio realizado con difracción de rayos-x.

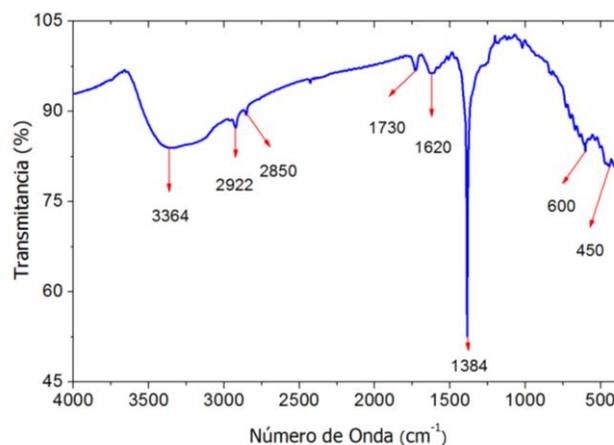


Fig. 3. Espectro FTIR del compuesto sintetizado.

En la figura 4 se muestra una imagen de MET de las partículas sintetizadas, donde se puede observar que el compuesto está formado por nanopartículas muy pequeñas y aglomeradas. La agregación de las partículas se generó posiblemente durante el proceso de secado, realizado para obtener el nanocompuesto en forma de polvo. Para determinar el tamaño promedio de las nanopartículas, se midieron más de 180 partículas observadas en diferentes micrografías y se elaboró el histograma de tamaños que se muestra en la figura 5, el cual fue ajustado con una distribución Log-normal, obteniendo que las nanopartículas tienen un tamaño promedio de 4,15 nm.

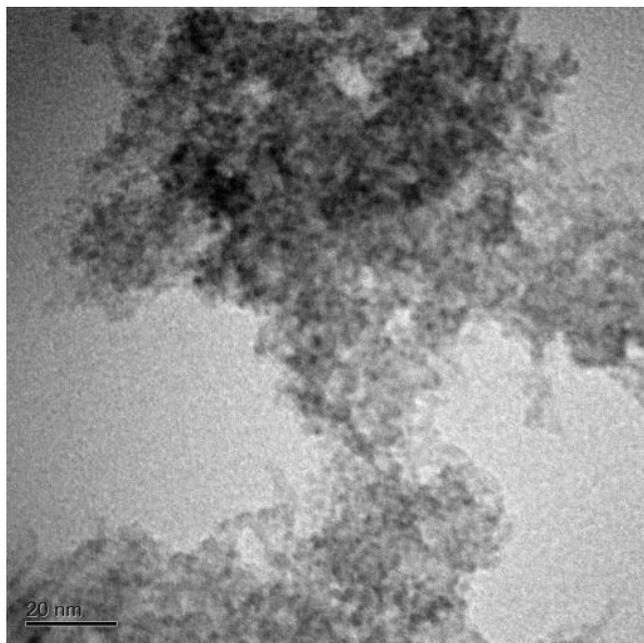


Fig. 4. Micrografía de las nanopartículas sintetizadas.

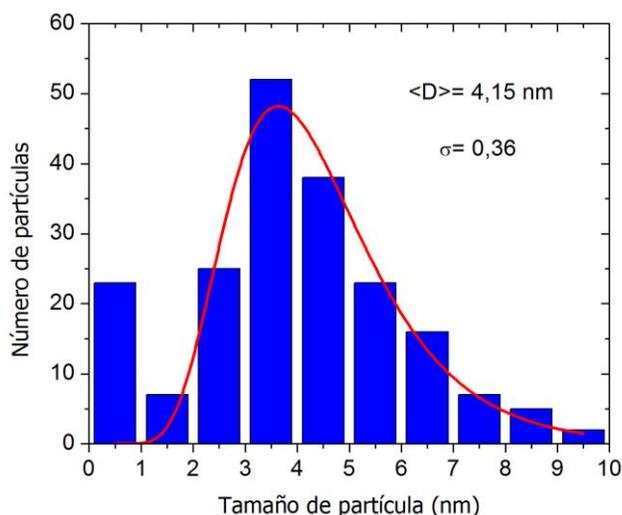
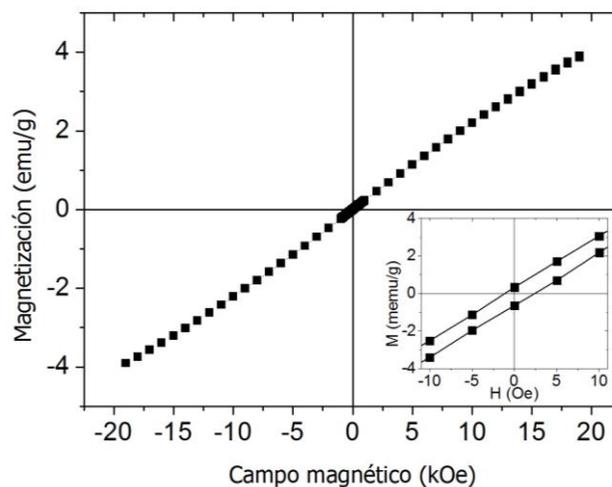


Fig. 5. Histograma de tamaños de partícula del nanocompuesto sintetizado.

En la figura 6 se muestra la curva de magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H), medida a temperatura ambiente, para el nanocompuesto sintetizado, donde se puede observar que la magnetización de saturación (M_S) no se logra con el máximo campo aplicado (19 kOe), presentando una magnetización máxima de 3,87 emu/g. Este valor de magnetización es mucho menor que la magnetización de saturación del CoFe_2O_4 como material masivo ($M_S = 80$ emu/g), lo que se debe posiblemente a efectos de desorden magnético en la superficie de las nanopartículas, así como a la presencia de la fase secundaria de hematita. Además, tal como se evidencia en el recuadro insertado en la figura 6, la curva $M(H)$ exhibe una pequeña histéresis magnética a temperatura ambiente, con un campo coercitivo

de aproximadamente 1,75 Oe, el cual puede deberse a las interacciones magnéticas entre las partículas que forman los agregados en el nanocompuesto.

Fig. 6. Curva de magnetización en función del campo magnético aplicado, a temperatura ambiente, para el nanocompuesto sintetizado. El recuadro insertado muestra la curva M vs. H , alrededor de $H = 0$ Oe.

En la figura 6 también se puede notar que la curva $M(H)$ no presenta la forma de "S" característica de los materiales superparamagnéticos, a pesar de que las nanopartículas poseen tamaños menores que el tamaño superparamagnético de la ferrita de cobalto, $D_{SP} = 14$ nm (Sharifi y col., 2012). El comportamiento de esta curva es prácticamente lineal, como en los materiales paramagnéticos o antiferromagnéticos, lo que sugiere que la fase de hematita se comporta antiferromagnéticamente, tal como en *bulk* (Mørup y col., 2007); por lo tanto, la respuesta magnética del nanocompuesto sintetizado se debe principalmente a la contribución antiferromagnética del Fe_2O_3 , más que a la posible contribución superparamagnética de las nanopartículas de CoFe_2O_4 .

4 Conclusiones

Se logró sintetizar un compuesto nanoparticulado de ferrita de cobalto, mediante el método de coprecipitación, empleando agitación por sonicación y burbujeo de Ar. Por medio de difracción de rayos-x, se determinó que el nanocompuesto sintetizado cristalizó en la estructura cúbica espinela, característica del CoFe_2O_4 ; sin embargo, se obtuvo una fase secundaria de Fe_2O_3 , la cual se encuentra en gran proporción. La formación de esta fase no deseada de hematita es atribuida a la manera en que se realizó la agitación de la solución precursora y el precipitado, durante la síntesis del compuesto. Esto nos permite concluir que la agitación por sonicación no es la más apropiada para la síntesis de nanopartículas de ferritas por el método de coprecipitación. Mediante microscopía electrónica de transmisión, se determinó que las nanopartículas obtenidas son muy pequeñas y

poseen un tamaño promedio de aproximadamente 4 nm, lo que era de esperarse ya que estas partículas se sintetizaron a temperatura ambiente y luego se secaron a 100 °C, pero no fueron tratadas térmicamente a altas temperaturas. A partir de las mediciones magnéticas, se determinó que, a temperatura ambiente, el compuesto sintetizado no presentó el comportamiento superparamagnético, característico de las nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 con tamaños inferiores a 14 nm. El comportamiento cuasi lineal de la magnetización (M vs. H) se debe en gran medida a la presencia abundante de la fase antiferromagnética de hematita.

Agradecimientos

Los autores agradecen al FONACIT por su apoyo financiero mediante el proyecto N° 2015000085, al Laboratorio de Cristalografía de la ULA (proyecto N° LAB-97000821 del Laboratorio Nacional de Difracción de Rayos-X) por la colaboración prestada con las medidas de DRX, y al Dr. T. Torres del Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) e Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) de la Universidad de Zaragoza, por su colaboración con las mediciones de MET y VSM.

Referencias

- Battisha IK, Afify HH, Ibrahim M, 2006, Synthesis of Fe_2O_3 concentrations and sintering temperature on FTIR and magnetic susceptibility measured from 4 to 300 K of monolith silica gel prepared by sol-gel technique, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 306, pp. 211-217.
- Cullity BD, Graham CD, 2009, *Introduction to magnetic materials*, 2nd ed., IEEE Press, New York, USA.
- Grande AH, 2007, Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: la física actual en lucha contra la enfermedad, *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, Vol. 101, No. 2, pp. 321-327.
- Knobel M, Socolovsky LM, Vargas JM, 2004, Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales. *Revista Mexicana de Física E*, Vol. 50, No. 1, pp. 8-28.
- Lu A-H, Salabas EL, Schüth F, 2007, *Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application*, *Angewandte Chemie (International Edition)*, Vol. 46, No. 8, pp. 1222-1244.
- Márquez G, Sagredo V, 2011, Síntesis y caracterización de nanocompuestos de CoM_2O_4 ($M = \text{Cr}, \text{Fe}$), *Ciencia*, Vol. 19, No. 4, pp. 277-284.
- Mathew DS, Juang R-S, 2007, An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 129, No. 1-3, pp. 51-65.
- Mendoza Uribe G, Rodríguez-López JL, 2007, La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso, *Perfiles Latinoamericanos*, Vol. 29, No. 1, pp. 161-186.
- Morales F, Sagredo V, Torres T, Márquez G, 2019, Caracterización de nanopartículas de magnetita sintetizadas por el método de coprecipitación, *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 40, No. 1, pp. 39-44.
- Mørup S, Madsen DE, Frandsen C, Bahl CRH, Hansen MF, 2007, Experimental and theoretical studies of nanoparticles of antiferromagnetic materials, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 19, pp. 1-31.
- Néel L, 1948, Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme, *Annals of Physics*, Vol. 3, No. 2, pp. 137-198.
- Néel L, 1952, Antiferromagnetism and ferrimagnetism, *Proceedings of the Physical Society. Section A*, Vol. 65, No. 11, pp. 869-885.
- Ramos M, Castillo C, 2011, Aplicaciones biomédicas de las nanopartículas magnéticas, *Ide@s CONCYTEG*, Vol. 72, No. 6, pp. 629-646.
- Shankar SS, Deka S, 2011, Metal nanocrystals and their applications in biomedical systems, *Science of Advanced Materials*, Vol. 3, No. 2, pp. 169-195.
- Sharifi I, Shokrollahi H, Amiri S, 2012, Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 324, No. 6, pp. 903-915.
- Waldron RD, 1955, Infrared spectra of ferrites, *Physical Review*, Vol. 99, No. 6, pp. 1727-1735.

Recibido: 03 de diciembre de 2018

Aceptado: 20 de febrero de 2019

Jaimés, Carlos: Licenciado en Física de la Universidad de Los Andes. Correo electrónico: carl8919@gmail.com.

Santiago, Elvia: Licenciada en Física de la Universidad de Los Andes. Correo electrónico: elvia.santiago@cru.org.

Sagredo, Vicente: M.Sc. en Física de la Universidad de Purdue. Profesor del Departamento de Física de la Universidad de Los Andes. Correo electrónico: sagredo@ula.ve.

Márquez, Gerson: Dr. en Física de la Materia Condensada de la Universidad de Los Andes. Profesor del Departamento de Física de la ULA.

