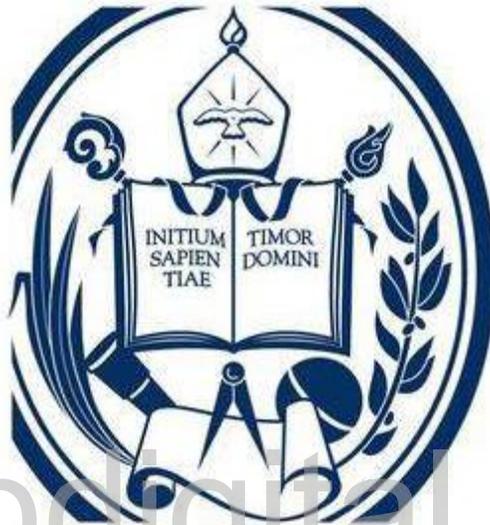


Universidad de Los Andes  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Física  
Laboratorio de Magnetismo



[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

**Síntesis y Caracterización del Nanocomposito  
CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/SiO<sub>2</sub>**

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**Br. Carlos Eduardo Jaimes Castillo**

**Mérida, 2018**

**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES**  
Mérida – Venezuela

**Síntesis y Caracterización del Nanocomposito**  
 **$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$**



*Trabajo Especial de Grado presentado  
por el Br. Carlos Eduardo Jaimes Castillo ante la  
Ilustre Universidad de Los Andes, para obtener el  
grado de Licenciado en Física.*

**Tutor: Dr. Gerson Márquez**

www.bdigital.ula.ve

*“La lógica te llevará de la A a la Z;  
imaginación te llevará a todas  
partes”*

*Albert Einstein*

## Dedicatoria

A **Dios**, por permitirme adquirir grandes conocimientos y llegar a esta parte de mi vida profesional.

A **mi madre Alba** que siempre me apoyó y confió en mí durante todo este tiempo, además me enseñó que la perseverancia no hay que perderla nunca, te quiero.

A **mi padre Eduardo** que siempre me recordó que el trabajo duro y la disciplina pueden llevarte lejos, gracias por tantas enseñanzas.

A **mi hermano Estiben Jaimes** a quien espero que parte de este logro lo motive a seguir adelante en la búsqueda de sus sueños, te quiero hermano.

A todas aquellas personas que de alguna manera u otra me apoyaron en este gran camino...

*Gracias a todos por su apoyo.*

## **Agradecimientos**

Agradezco a todas aquellas personas e instituciones que me ayudaron en la culminación de este trabajo especial de grado, en especial:

Al **Dr. Gerson Márquez**, quien ha sido mi tutor, por sus conocimientos, su orientación y motivación a lo largo de este trabajo. Gracias.

Al **Centro de Estudios Avanzados en Óptica (CEAO) de la Universidad de Los Andes**, por permitirme realizar las síntesis de los compuestos en sus instalaciones; especialmente a la **TSU. Fátima Vera**, por su colaboración y ayuda en la realización de dichas síntesis.

Al **Laboratorio de Cristalografía de la ULA**, especialmente al **MSc. Jines Contreras**, por su contribución con la toma de medidas y análisis de difracción de rayos-x (DRX).

Al **Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) del Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) de la Universidad de Zaragoza - España**, especialmente al **Dr. Teobaldo Torres** por su contribución con las medidas y análisis con microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopia por dispersión de energía (EDS) y magnetometría de muestra vibrante (VSM).

Al **Prof. Vicente Sagredo** y al **Prof. Héctor Romero**, que conjuntamente con el **Prof. Freddy Fernández**, formaron parte del jurado evaluador del presente trabajo especial de grado, por su dedicación, correcciones y recomendaciones.

Al **FONACIT**, por el financiamiento otorgado mediante el proyecto de investigación **No. 2015000085**.

A la **Prof. Rosmary Guillen**, a quien agradezco su ayuda y colaboración a lo largo de este trabajo.

A mi compañera de laboratorio **Elvia Santiago**, con quien compartí parte de esa experiencia, por su infinita ayuda y apoyo.

A **mis grandes amigos y casi hermanos: Ender Ochoa y Oriany Sánchez**, a quienes quiero agradecer infinitamente por sus consejos y total apoyo en esta etapa de mi vida, y me enseñaron el valor de la perseverancia en todo momento.

A **todos mis compañeros y amigos, en especial a Jazmín Andrade, Sindry Torres, Carlos Perez, Ender Paredes, Rubert Rodriguez, Yonathan Yari, Emerson Torres, Albert Dugarte, y Golfredo Pérez**, con quienes compartí a lo largo de mi carrera, además por su amistad incondicional y total apoyo.

## Resumen

Se sintetizaron tres nanocompuestos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ , mediante el método de coprecipitación química. Los compuestos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de energía dispersiva (EDS), microscopia electrónica de transmisión (MET) y magnetometría de muestra vibrante (VSM). Se determinó que las partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cristalizaron en la estructura cúbica espinela, con parámetro de red ( $a$ ) de 8,36 (2) Å, presentando formas irregulares, con un tamaño de partícula medio de aproximadamente 4 nm. Además, en los tres compuestos, se encontró la presencia de una segunda fase de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , formada probablemente como consecuencia de la ruta de síntesis empleada. A partir de las mediciones con espectroscopia FTIR, se confirmó la formación de los óxidos deseados, en los tres compuestos sintetizados; adicionalmente, se identificaron vibraciones de enlaces propias de moléculas absorbidas del ambiente o formadas como subproductos de la síntesis, como agua, alcoholes y compuestos nitro. En cuanto a las propiedades magnéticas de los nanocompuestos sintetizados, a pesar del pequeño tamaño de las nanopartículas, éstos no presentaron el comportamiento superparamagnético, característico de los sistemas de partículas magnéticas con tamaños inferiores a 10 nm, debido posiblemente a las contribuciones magnéticas de la segunda fase de hematita y del óxido de níquel (en el caso de los compuestos  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ ). A partir de ajustes de campo infinito, se estimó el valor de la magnetización de saturación de las muestras de los tres nanocompuestos, obteniendo: 5,24 emu/g, 2,84 emu/g y 0,73 emu/g, para el  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ , respectivamente.

## Contenido

---

Capítulo I.....	1
Introducción .....	1
Bibliografía .....	14
Capítulo II.....	17
Síntesis de Nanopartículas .....	17
2.1. Síntesis de Nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	22
2.2. Síntesis de Nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ .....	25
2.3. Síntesis de nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ .....	28
Secado y Calcinación.....	30
Bibliografía .....	32
Capitulo III .....	34
Propiedades Estructurales de la Ferrita de Cobalto.....	34
3.1. Estructura Espinela.....	34
3.2. Difracción de Rayos X.....	37
3.3. Técnicas de Caracterización Estructural.....	41
3.4. Procedimiento Experimental.....	43
3.5. Resultados y Discusiones.....	45
Bibliografía .....	56
Capitulo IV.....	58
Caracterización Química de los nanocompuestos sintetizados .....	58
4.1. Espectroscopia Infrarroja .....	58
4.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	61
4.3. Procedimiento Experimental.....	63
4.4. Resultados y Discusiones.....	64
4.5 Espectroscopia de Dispersión de Energía .....	73
4.6 Procedimiento Experimental.....	75
4.7 Resultados y Discusiones.....	76
Bibliografía .....	80
Capítulo V.....	81
Morfología y Tamaño de las Nanopartículas.....	81
5.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) .....	81

5.2. Procedimiento Experimental .....	83
5.3. Resultados y Discusiones .....	84
Bibliografía .....	86
Capítulo VI.....	87
Propiedades Magnéticas.....	87
6.1. Magnetismo en materiales .....	87
6.2. Propiedades Magnéticas en Nanopartículas .....	99
6.3. Técnica de Caracterización Magnética Empleada .....	106
6.4. Resultados y Discusiones .....	108
Bibliografía .....	112
Conclusiones .....	113
Recomendaciones .....	115
Apéndice .....	116
Cálculos Estequiométricos realizados para síntesis de los distintos compuestos en estudio .....	116

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

# Capítulo I

---

## Introducción

A medida que han transcurrido estos últimos años, el estudio de las nanopartículas ha crecido de manera considerable, logrando grandes aportes para la solución de distintos problemas. La nanociencia es el área del conocimiento que se encarga del estudio del comportamiento de la materia a escala nanométrica, abriendo una prometedora perspectiva de nuevos conocimientos. Cuando las dimensiones de una partícula son del orden del nanómetro, o milésima de micra, el número de átomos que la constituyen son del orden de la centena, donde principalmente la mayoría de ellos se encuentran situados en la superficie de la partícula [1].

Aunque la nanociencia y la nanotecnología son relativamente recientes, las nanopartículas existen en nuestro planeta desde hace siglos de forma natural; un ejemplo de ello son las nanopartículas de sílice (SiO<sub>2</sub>) y carbón que han sido empleadas por diferentes culturas a lo largo de la historia de la humanidad, incluso desde siglos antes de Cristo. Un caso de gran interés es la copa de Licurgo, creada por los romanos en el siglo IV D.C. y que actualmente se encuentra en exhibición en el museo británico; esta copa tiene una característica muy interesante la cual hace que su color sea verde si la luz con la que se observa es reflejada, y cambia a rojo si la luz es transmitida a través de ella, como se muestra en la figura 1.1. Análisis químicos de esta copa muestran que está compuesta de una matriz de vidrio que contiene una pequeña cantidad de nanopartículas metálicas (de 70 nm) de oro y plata, con una relación molar de aproximadamente 14:1, la cual es responsable de este fenómeno óptico [2].



Fig. 1.1. Copa de Licurgo, con luz reflejada (izquierda) y con luz refractada (derecha).

A pesar de que las nanopartículas prácticamente siempre han existido en la naturaleza, el primer estudio científico sobre nanopartículas no es realizado sino hasta 1857 por Michael Faraday, basado en la síntesis y propiedades coloidales del oro y presentado en su famosa conferencia titulada *“Experimental Relation of Gold (and other metals) to Light”* [1].

Un siglo después, el 29 de diciembre de 1959 en el Instituto de Tecnología de California, el estadounidense Richard Phillips Feynman, Premio Nobel de Física en 1965, impartió una de las conferencias más célebres del siglo XX en el encuentro anual de la Sociedad Americana de Física (APS, por sus siglas en inglés), titulada *“There’s Plenty Room at the bottom”*. En ella, basándose en los conocimientos de física que se tenían hasta el momento, Feynman propone como realidad alcanzable la síntesis de nuevos materiales a partir de la manipulación directa de átomos y moléculas. Posteriormente, Norio Taniguchi definiría el término Nanotecnología en 1971. Sin embargo, la nanociencia no es realmente impulsada hasta la invención del microscopio de efecto túnel, en 1981 por Rohrer y Binnig (Premio Nobel de Física, 1986), lo que permitió a los investigadores ver por primera vez las superficies a nivel atómico [3]. En ese mismo año, Erick

Drexler, basándose en el discurso de Feynman, preparaba su libro conocido como “Motores de la Creación: la próxima era de la nanotecnología”, en el cual se empleaba el término nanotecnología [4].

Las nanopartículas se definen como partículas nanoscópicas compuestas de átomos y moléculas, cuyas dimensiones son inferiores a 100 nm, normalmente entre 1 y 100 nm, por lo que representan la transición entre las moléculas y átomos, y los llamados sólidos másicos (“*bulk materials*”), y por tanto incluyen nanoclusters, nanocristales, dendrímeros y puntos cuánticos [3].

Las propiedades físicas de las nanopartículas son muy distintas de las que se observan en un sólido macroscópico con la misma composición química. Las nuevas propiedades que presentan las nanopartículas dependen principalmente de dos factores: a) la alta fracción de átomos de superficie que presenta una simetría local y distinta al núcleo de la partícula, y b) una estructura del espectro de energía electrónica caracterizada por un mayor espaciado entre los niveles de energía [1].

Una de las clasificaciones propuestas más acertadas para los materiales nanoestructurados los divide respecto a sus dimensiones o la de alguno de sus constituyentes. Se establecen así tres categorías: 0D (fullerenos, nanopartículas, clusters), 1D (nanohilos, nanotubos) y 2D (grafeno y películas delgadas), indicándose con esta nomenclatura cuántas de las dimensiones de la nanoestructura superan el rango de la nanoescala (los 100 nm) [5]. En la figura 1.2 se muestran algunos ejemplos de nanomateriales 0D, 1D y 2D.

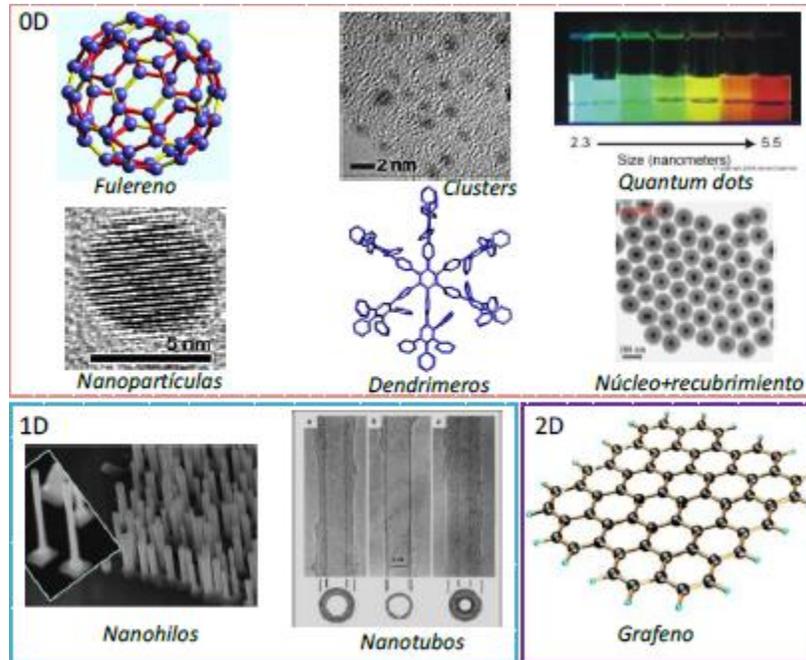


Fig.1.2. Ejemplos de materiales nanoestructurados.

El interés por estudiar materiales a escala nanométrica reside en que es posible encontrar nuevas propiedades físicas asociadas al tamaño, y en consecuencia se pueden encontrar múltiples aplicaciones presentes y futuras [6]. Por todo ello, las nanopartículas son ampliamente investigadas en distintos campos de la tecnología, como en la fabricación de nuevos dispositivos para el almacenamiento de información (disco duros), y en el ámbito de la biomedicina, en la cual se está investigando el uso de nanopartículas para ser utilizadas como agentes de contraste en imagen de resonancia magnética, como agentes terapéuticos encargados de transportar fármacos a zonas específicas del organismo o para producir muerte celular mediante hipertermia magnética [7].

Las investigaciones de nanopartículas magnéticas han crecido considerablemente; en particular, durante estos últimos años los nanomateriales magnéticos de óxidos metálicos han atraído la atención, debido tanto a sus propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, mecánicas y catalíticas, como a la aparición de inusuales efectos y fenómenos: efecto magneto-óptico, efecto magneto-calórico, magnetorresistencia gigante, etc [8]. De igual forma, este tipo de partículas trae consigo un cambio del comportamiento magnético del material, ya que pasa de ser

ferro o ferrimagnético a superparamagnético donde, por efecto de la energía térmica, el momento magnético de cada partícula fluctúa de dirección, siendo el momento magnético neto del material igual a cero [9].

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, y el desarrollo que ha llevado a hacer de estos óxidos materiales de aplicaciones importantes tuvo su origen en los trabajos de J. L. Snoek. De igual forma, la descripción teórica de las propiedades magnéticas de los óxidos ha progresado mucho, progresos debidos en gran parte a los trabajos de L. Néel [2]. En la actualidad muchas propiedades físicas de las ferritas son bien conocidas, como: la estructura y parámetro cristalino, campo coercitivo, magnetización de saturación, anisotropía magnetocristalina [10].

Las ferritas cúbicas presentan una estructura tipo espinela con fórmula AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, donde A son cationes divalentes de metales de transición y B son cationes trivalentes de hierro; de manera que una ferrita se puede representar como MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La estructura espinela es compleja, con 56 iones en cada celdilla (8 cationes divalentes, 16 cationes trivalentes y 32 aniones) [11].

Las ferritas comúnmente estudiadas son las de Fe, Mn, Co y Ni. Su comportamiento es ferrimagnético, es decir, los momentos magnéticos de los cationes en las posiciones A y B se alinean en paralelo, pero formando dos subredes antiparalelas entre sí [12].

La ferrita de cobalto es un óxido doble de hierro (III) y cobalto (II), cuya fórmula química es CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Esta ferrita es ampliamente estudiada por su elevada anisotropía magnética, buena estabilidad química y dureza mecánica. Presenta una estructura tipo espinela parcialmente inversa. Las nanopartículas de ferrita de cobalto presentan propiedades que las convierten en buenas candidatas para ser

usadas en múltiples aplicaciones, por ejemplo: en la fabricación de dispositivos magnéticos para el almacenamiento de información, y en aplicaciones biomédicas, que actualmente es una de las principales áreas de investigación y desarrollo de la nanotecnología [8,13].

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas están enormemente influenciadas por el método de síntesis utilizado para generarlas, ya que la morfología, estructura y composición del material es muy dependiente del proceso de síntesis llevado a cabo. El hecho de que en materiales nanoestructurados como las nanopartículas existan peculiares, interesantes y nuevas propiedades físicas y químicas, las cuales nos pueden llevar a grandes aplicaciones, pone en evidencia que se debe tomar gran interés por los métodos de síntesis de nanopartículas, ya que de la manera en cómo se obtengan o sinteticen estos materiales dependerá la forma, el tamaño y el resto de propiedades que caracterizarán las nanopartículas. El interés por la manipulación a escala nanométrica radica en que la reducción de tamaño conlleva a la aparición de estas nuevas propiedades, no presentes en los habituales materiales macroscópicos [3].

Los métodos de síntesis de las nanopartículas pueden ser clasificados en dos categorías: métodos físicos y métodos químicos. Los primeros, también conocidos como *top-down*, consisten principalmente en la subdivisión del precursor masivo hasta alcanzar los tamaños nanométricos deseados; entre ellos están: la molienda mecánica, sputtering, aleación mecánica. Por el contrario, los métodos químicos, o *botton-up*, consisten en el crecimiento de partículas a partir de precursores atómicos o moleculares; entre los métodos químicos, los más empleados son: sol-gel, coprecipitación química, auto-combustión, descomposición térmica, y síntesis hidrotérmica [8,14].

Además, los métodos de síntesis también se pueden dividir en dos grandes bloques, por un lado aquellos que se realizan a temperaturas inferiores a 100°C y en medio acuoso (coprecipitación, sol-gel, microemulsión), y por otro lado aquellos

en los que se descomponen los precursores en un medio orgánico y a altas temperaturas (descomposición térmica de precursores orgánicos) [11]. La principal diferencia entre los dos tipos de métodos de síntesis radica en que en la síntesis de las nanopartículas en medio acuoso coexisten las etapas de nucleación y crecimiento, dando por tanto una alta dispersión de tamaños, mientras que en la descomposición de precursores en un medio orgánico, la nucleación y el crecimiento se produce de manera escalonada, permitiendo la obtención de nanopartículas más pequeñas [15].

A pesar de la gran variedad de métodos empleados para sintetizar nanopartículas, en todos se busca cumplir una serie de condiciones:

- El control del tamaño de las partículas, así como la distribución de tamaños, la forma, la estructura cristalina y la composición química.
- Mejora de la pureza de nanopartículas.
- Control de la agregación de las nanopartículas.
- Alta reproducibilidad del método.
- Posibilidad de producción en masa a bajo costo.

Existe una gran cantidad de trabajos de investigación donde han estudiado nanopartículas de ferrita de cobalto, sintetizadas por diversos métodos, como coprecipitación, descomposición térmica, sol-gel, autocombustión, hidrólisis, entre otros. En la tabla 1.1 se muestran los resultados de tamaños de partícula (determinado a partir de difracción de rayos x y microscopía electrónica de transmisión), campo coercitivo, magnetización de saturación y temperatura de bloqueo de nanopartículas de ferrita de cobalto, reportados en trabajos de investigación recientes; en esta tabla se puede observar que, en nueve trabajos de investigación diferentes, se sintetizaron nanopartículas empleando distintos métodos de síntesis, apreciándose la variación de las propiedades de las nanopartículas a medida que se cambia el método de síntesis. De acuerdo a la ruta de síntesis seguida, se obtuvieron nanopartículas con características diferentes, como el tamaño, la distribución de tamaños y la forma de las partículas.

Los tamaños varían entre 2 nm y 69 nm. Todas las partículas cristalizaron en la estructura cúbica espinela, con parámetros cristalinos similares. Sin embargo, la variación de las propiedades magnéticas, como el campo coercitivo ( $H_c$ ) y la magnetización de saturación ( $M_s$ ), es muy notable, ya que se encuentran valores para  $H_c$  que van desde 0 Oe hasta 2002 Oe, y para  $M_s$  entre 2 emu/g y 88,6 emu/g.

Tabla 1.1. Tamaños de partícula determinado por MET ( $D_{\text{MET}}$ ) y por Difracción de Rayos X ( $D_{\text{DRX}}$ ), temperatura de bloqueo ( $T_{\text{Bloqueo}}$ ), campo coercitivo ( $H_c$ ) y magnetización de saturación ( $M_s$ ) de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtenidas por diferentes métodos de síntesis.

Método de Síntesis		$D_{\text{MET}}$ (nm)	$D_{\text{DRX}}$ (nm)	$T_{\text{Bloqueo}}$ (K)	$H_c$ * (Oe)	$M_s$ * (emu/g)	Ref.	
Coprecipitación		2,0	2,0	75	0	2,0	[16]	
Autocombustión		35	45	/	56,5	83,5	[17]	
Sol-gel		9,4	9,1		225	15	88,6	[18]
Coprecipitación		8,7	8,2		800	57	[19]	
Microemulsión		7,6	10,0		700	86		
Descomposición térmica		8,2	9,1		1900	61		
Hidrólisis	$T_t=100^\circ\text{C}$	18,1	/		112	21,9	[20]	
	$T_t=1000^\circ\text{C}$	36,2			670	32,5		
Combustión		34			30	1168	33	[21]
Coprecipitación		/			49,5	850	55,8	[22]
Combustión					69,5	2002	56,7	
Precipitación				34,7	233	47,2		
Coprecipitación		25		8,5	519	61,7	[23]	
Coprecipitación		10		30	/	/	[24]	

\* Medidas a temperatura ambiente

Entre los distintos métodos de síntesis, el de coprecipitación es uno de los más empleados, debido a que es un método químico sencillo, de bajo costo y muy eficiente para la producción de nanopartículas.

Durante la década de los 90, los investigadores comenzaron a sintetizar estructuras semiconductoras a partir de nanopartículas con múltiples capas concéntricas heterogéneas, lo que mejoraba las propiedades de materiales como los semiconductores; en ese momento fue adoptada la tecnología de los materiales *Core-Shell* (núcleo-cascarón) [13]. Las estructuras *Core-Shell* son aquellas que están formadas por un núcleo que se emplea como soporte de otro material que lo recubre. El núcleo puede estar formado por la agregación de múltiples partículas y el recubrimiento por capas superpuestas, además de que pueden presentar diferentes formas, como se muestra en la figura 1.3.

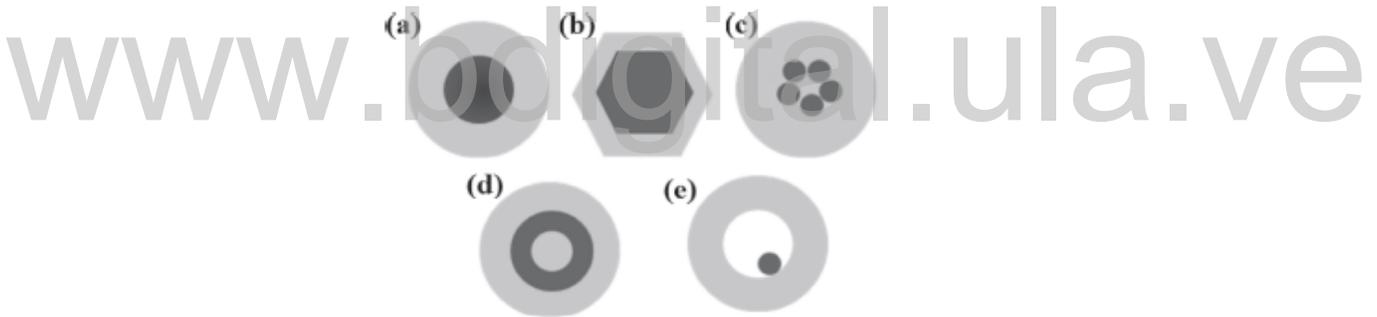


Fig.1.3. Representación esquemática de diferentes nanopartículas *Core-Shell*: (a) Estructura *Core-Shell* esférica; (b) Estructura *Core-Shell* hexagonal; (c) Estructura *Core-Shell* con múltiples partículas en el núcleo; (d) Estructura *Core-Shell* esférica y con varios cascarones concéntricos; (e) Estructura *Core-Shell* esférica y hueca, con una partícula móvil de núcleo [13].

Actualmente, las nanopartículas *Core-Shell* se estudian de manera considerable, debido a sus grandes aplicaciones en la biomedicina, en la generación de nuevos fármacos, e incluso en la electrónica, entre otras áreas tecnológicas; en los últimos años, con el desarrollo y optimización de los métodos de síntesis, el estudio de las nanopartículas *Core-Shell* ha crecido de manera exponencial.

En 1956, Meiklejohn y Bean reportaron un nuevo tipo de anisotropía, como resultado de la interacción de dos materiales con distintas propiedades magnéticas, conocido como Exchange Bias. Las características que presentan este fenómeno de anisotropía de intercambio se evidencian cuando la componente antiferromagnética, de la interfaz de dos materiales con distintas propiedades magnéticas, se enfría en presencia de un campo magnético aplicado, hasta temperaturas inferiores que la temperatura de Néel [25]. Desde su descubrimiento, hace aproximadamente 60 años, este fenómeno se ha venido estudiando arduamente tomando en cuenta su gran aplicabilidad en la industria tecnológica, en la creación de nuevos materiales con capacidades de almacenamiento de datos.

Uno de los materiales de interés, para recubrir partículas de ferrita, es el óxido de níquel (NiO), ya que es un material antiferromagnético a temperatura ambiente. Debido a que el NiO presenta una temperatura de Néel de 523 K [26], debe ser posible obtener nanopartículas de ferrita recubiertas con NiO, las cuales presenten anisotropía de intercambio. Sin embargo, llama la atención que actualmente en la literatura no se encuentran trabajos publicados sobre síntesis y caracterización magnética de nanopartículas de ferrita de cobalto recubiertas con óxido de níquel. Uno de los trabajos de investigación más cercanos es el de D. Peddis *et al.* [27], quienes reportaron el tamaño de partícula y las propiedades magnéticas de nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mezcladas con partículas de NiO, a distintas proporciones (15% y 50%), sintetizadas mediante el método sol-gel; ellos obtuvieron partículas policristalinas con tamaños de 10 nm para el CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y 40 nm el NiO, respectivamente. En cuanto a las propiedades magnéticas, observaron el fenómeno de Exchange Bias en ambos compositos en estudio, apreciándose un aumento del campo de Exchange Bias sólo por debajo de los 100 K.

Las estrategias para realizar recubrimientos se pueden dividir en dos grupos principales: recubrimientos con compuestos orgánicos (surfactantes y polímeros) y recubrimientos con materiales inorgánicos (sílice, carbono, oro, entre otros); de

estos últimos el más usado es el  $\text{SiO}_2$ . Los métodos de sol-gel y de Stöber son las principales opciones para producir nanopartículas magnéticas recubiertas con sílice. El método de Stöber permite redispersar las nanopartículas con sílice en agua sin adición de otro surfactante y con gran estabilidad. La superficie de las nanopartículas recubiertas con  $\text{SiO}_2$  es fácilmente modificable, y los espesores que se obtienen se pueden optimizar variando las proporciones del precursor de sílice (tetraetil ortosilicato, TEOS), amoníaco y agua [11]. Además, los recubrimientos con sílice son muy afines a las nanopartículas de hierro y se adhieren a estas con gran facilidad, lo que ayuda a su aplicabilidad en la biomedicina, en terapias como transporte y administración de fármacos [1,28].

En la tabla 1.2 se muestra algunos resultados extraídos del trabajo de investigación de C. Canas, *et al.* [29], en el que reportan la caracterización de nanopartículas de ferritas de cobalto recubiertas con sílice, empleando el método de descomposición térmica para sintetizar la ferrita, y el recubrimiento de sílice de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se realizó a través de la formación de microemulsiones basadas en la hidrólisis catalizada por bases de tetraetilortosilicato (TEOS). En el trabajo se caracterizaron dichas nanopartículas mediante las técnicas de microscopía electrónica de transmisión y magnetometría SQUID, en los cuales se obtuvieron resultados de tamaño de partículas entre 7,8 nm la cual fue totalmente recubierta por sílice.

Tabla 1.2. Tamaños de partícula determinado por MET ( $D_{\text{MET}}$ ) temperatura de bloqueo ( $T_{\text{Bloqueo}}$ ), campo coercitivo ( $H_c$ ) y reducción de magnetización remanente ( $M_r/M_s$ ) de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  recubiertas con  $\text{SiO}_2$  a 5 K.

Muestra de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	$D_{\text{MET}}$ (nm)	$T_{\text{Bloqueo}}$ (K)	$H_c$ (T)	$M_r/M_s$
<b>Core</b>	7,8	200	1,71	0,88
<b>Core/Shell</b>	30	181	1,98	0,90

En el presente trabajo de investigación se sintetizarán nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) mediante el método de coprecipitación química. De igual manera, las nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas serán recubiertas con un material antiferromagnético, como lo es el óxido de níquel (NiO), con la finalidad de estudiar los cambios en las propiedades magnéticas de la ferrita de Co, producto de la interacción con el NiO. Por otra parte, las nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO previamente sintetizadas servirán como semillas para producir nanopartículas recubiertas con sílice.

Todas las nanopartículas sintetizadas serán caracterizadas mediante difracción de Rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de energía dispersiva (EDS), microscopía electrónica de transmisión (MET) y magnetometría de muestra vibrante, con la finalidad de determinar su estructura cristalina, composición química, tamaño de partícula, así como estudiar sus propiedades magnéticas.

### **Objetivo General**

Caracterizar nanopartículas magnéticas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/SiO<sub>2</sub> sintetizadas mediante el método de coprecipitación química.

### **Objetivos Específicos**

- Sintetizar nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por el método de coprecipitación.
- Sintetizar nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> recubiertas con NiO.
- Sintetizar nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO recubiertas con SiO<sub>2</sub>.
- Determinar la composición química de las partículas sintetizadas usando Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS).
- Caracterizar estructuralmente las nanopartículas sintetizadas empleando Difracción de Rayos X (DRX).

- Determinar la forma y tamaño de las partículas sintetizadas utilizando Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).
- Estudiar las propiedades magnéticas de los nanocompuestos.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## Bibliografía

---

- [1] A. Grande, Nanotecnología y Nanopartículas Magnéticas, Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat. 101 (2007) 321–327.
- [2] C.E.W. Gutiérrez, Las NANOPARTÍCULAS : pequeñas estructuras con gran potencial ¿Por qué el interés en estos materiales? ¿Qué aplicaciones tienen?, Contacto Nucl. (2005) 24–29.
- [3] J. Lopez, F.J. Espinoza-beltran, G. Zambrano, Caracterización de nanopartículas magnéticas preparadas por el método de coprecipitación química, Revista Mexicana de Física, 58 (2012) 293–300.
- [4] E. Drexler, Nanotechnology, MIT. (1991).
- [5] M. García Castrillón, Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas, Universidad de Zaragoza, (2012) 279.
- [6] G. Mendoza, La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso, Perf. Latinoam. Vol. 14. no.29. 2007.
- [7] M. Ramos, Aplicaciones biomédicas de las nanopartículas magnéticas, M. Ramos, Ideas Concyteg, (2011) 629–646.
- [8] G. Márquez, Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas de Ferritas y Cromitas de Co, Mn y Ni, Universidad de Los Andes, 2014.
- [9] M. Knobel, L.M. Socolovsky, J.M. Vargas, Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales, Rev. Mex. Física E. 50 (2004) 8–28.
- [10] G. Márquez, Caracterización estructural y propiedades magnéticas de nanopartículas de ferrita, Universidad de Los Andes (2007).
- [11] E. Mazario, N. Menéndez, Magnetic Hyperthermia Properties of Electrosynthesized Cobalt Ferrite Nanoparticles, J. Phys. Chem. C. (2013). <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp4023025> (accessed September 24, 2014).
- [12] J.M. De Oca, L. Chuquisengo, H. Alarcón, síntesis y caracterización de

- nanoparticulas de ferrita de cobalto obtenidas por el metodo sol-gel, Rev. Soc. Quím. Perú, 76 (2010) 400–406.
- [13] R.G. Chaudhuri, S. Paria, Core / Shell Nanoparticles : Classes , Properties , Synthesis Mechanisms , Characterization , and Applications, Chem. Rev. 112 (2012) 2373–2433. doi:10.1021/cr100449n.
- [14] K.F. Chamé, Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas, Centro de Investigaciones en Óptica, 2013
- [15] A. Gómez Roca, Preparacion de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina, Universidad Complutense de Madrid, (2008).
- [16] Y.I. Kim, D. Kim, C.S. Lee, Synthesis and characterization of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method, Phys. B. 337 (2003) 42–51. doi:10.1016/S0921-4526(03)00322-3.
- [17] S.D. Bhame, P.A. Joy, Enhanced magnetostrictive properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by an autocombustion method, Sensors Actuators A. 137 (2007) 256–261. doi:10.1016/j.sna.2007.03.016.
- [18] T. Meron, Y. Rosenberg, Y. Lereah, G.M. A., Synthesis and assembly of high-quality cobalt ferrite nanocrystals prepared by a modified sol – gel technique, J. Magn. Magn. Mater., 292 (2005) 11–16. doi:10.1016/j.jmmm.2004.10.084.
- [19] D. Makovec, A. Kodre, Influence of synthesis method on structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles, J Nanopart Res, (2010) 1263–1273. doi:10.1007/s11051-009-9833-5.
- [20] W.S. Chiu, S. Radiman, R. Abd-shukor, M.H. Abdullah, P.S. Khiew, Tunable coercivity of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles via thermal annealing treatment, Journal of Alloys and Compounds, 459 (2008) 291–297. doi:10.1016/j.jallcom.2007.04.215.
- [21] A.B. Salunkhe, V.M. Khot, M.R. Phadatare, S.H. Pawar, Combustion synthesis of cobalt ferrite nanoparticles - Influence of fuel to oxidizer ratio, J. Alloys Compd. 514 (2012) 91–96. doi:10.1016/j.jallcom.2011.10.094.
- [22] M. Houshiar, F. Zebhi, Z.J. Razi, A. Alidoust, Z. Askari, Synthesis of cobalt

- ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties, *J. Magn. Mater.* 371 (2014) 43–48. doi:10.1016/j.jmmm.2014.06.059.
- [23] Z. Zi, Y. Sun, X. Zhu, Z. Yang, J. Dai, W. Song, Synthesis and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 1251–1255. doi:10.1016/j.jmmm.2008.11.004.
- [24] Z. Jiao, X. Geng, Y. Jiang, B. Zhao, Preparation of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by spraying co-precipitation and structure characterization, *J. Magn. Mater.* 314 (2008) 31–34. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.04.066.
- [25] A.E. Berkowitz, K. Takano, Exchange anisotropy, *J. Magn. Mater.* 200 (1999) 552. doi:10.1016/S0304-8853(99)00453-9.
- [26] M. Tadic, D. Nikolic, M. Panjan, G.R. Blake, Magnetic properties of NiO (nickel oxide) nanoparticles: Blocking temperature and Neel temperature, *J. Alloys Compd.* 647 (2015) 1061–1068. doi:10.1016/j.jallcom.2015.06.027.
- [27] D. Peddis, S. Laureti, M. V Mansilla, E. Agostinelli, G. Varvaro, Superlattices and Microstructures Exchange Bias in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO nanocomposites, *Superlattices Microstruct.* 46 (2009) 125–129. doi:10.1016/j.spmi.2008.10.042.
- [28] A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth, Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 46 (2007) 1222–44. doi:10.1002/anie.200602866.
- [29] D. Peddis, C. Cannas, A. Musinu, A. Ardu, F. Orr, M. Casu, R. Sanna, F. Angius, G. Diaz, G. Piccaluga, C. Universitaria, S. Chimiche, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> Core / Shell Nanoparticles: Magnetic and Spectroscopic Study, *Chem. Mater* (2010) 3353–3361. doi:10.1021/cm903837g.

## Capítulo II

---

### Síntesis de Nanopartículas

La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control racional del tamaño y la forma de las partículas, y provee los medios para ajustar las propiedades de los materiales, necesarias para una aplicación específica [1]. Durante los últimos 30 años, la síntesis de nanocristales o nanopartículas, con tamaños entre 1 y 100 nm, ha tenido mucha importancia no sólo a nivel científico, sino también en distintas ramas de la tecnología. El hecho de que en materiales nanoestructurados, como las nanopartículas, existen interesantes y nuevas propiedades físicas y químicas, nos pone en evidencia que se debe tomar gran interés por los métodos de síntesis de nanopartículas, ya que de la manera en cómo se obtengan o sinteticen estos materiales dependerá la forma y el tamaño que caracterizarán las nanopartículas, los cuales a su vez serán las causas principales de las distintas propiedades que dichas nanopartículas puedan presentar [2].

La síntesis de nanopartículas magnéticas se ha convertido en un área de investigación particularmente importante, debido a las aplicaciones potenciales que poseen estos nanomateriales, como agentes de diagnóstico y tratamiento de enfermedades, biosensores, entre otros [3]. Los métodos de síntesis de nanopartículas pueden ser clasificadas en dos categorías: métodos físicos y métodos químicos; los primeros (también conocidos como descendentes o *top down*) consisten en la subdivisión de los materiales volumétricos, mientras que los métodos químicos (ascendentes o *bottom up*) consisten en el crecimiento de nanopartículas a partir del autoensamblaje atómico o molecular [4].

Los métodos físicos se basan en la subdivisión de los materiales en escala masiva hasta obtener nanopartículas con la misma composición química. Aunque estos métodos son utilizados para producir nanopartículas de diversos tipos de

compuestos, tienen la desventaja de ser poco efectivos para el control del tamaño, la forma y la composición de las partículas. Principalmente en esta categoría tenemos los siguientes métodos de síntesis [5]:

- Sputtering
- Melt-spinning
- Molienda mecánica
- Aleación mecánica
- Ablación laser

Los métodos químicos son posiblemente los más empleados en la síntesis de nanopartículas. En general estos métodos se basan en la formación, y posterior crecimiento, de núcleos constituidos por unos pocos átomos. Si el proceso de crecimiento logra controlarse de manera adecuada, es posible obtener nanopartículas con una distribución de tamaños estrecha o monodispersa [4,6,7].

En esta categoría destacan los siguientes métodos [6,8,9]:

- Sol-gel
- Coprecipitación
- Autocombustión
- Descomposición térmica
- Micelas inversas
- Microemulsión
- Síntesis hidrotérmica

De manera general, la síntesis por métodos químicos se realiza a partir de la solución de sales precursoras, las cuales se descomponen liberando los iones de interés. Estos iones tienden a unirse formando monómeros y luego núcleos y partículas; si el crecimiento de dichas partículas se bloquea cuando son pequeñas (en el rango de los nanómetros) se obtienen las nanopartículas [5].

Con el fin de bloquear el crecimiento de las partículas, en la síntesis pueden incluir agentes de recubrimiento (surfactantes) que se adhieren a los átomos de la

superficie de las partículas, evitando que se unan más átomos, controlando así el crecimiento de la nanopartículas. En algunos casos estos agentes de recubrimiento interactúan fuertemente con los átomos de la superficie, modificando la estructura electrónica y por tanto las propiedades de las nanopartículas [1,4,5]. En la figura 2.1 se muestra una representación esquemática de la síntesis de nanopartículas mediante los métodos físicos y químicos.

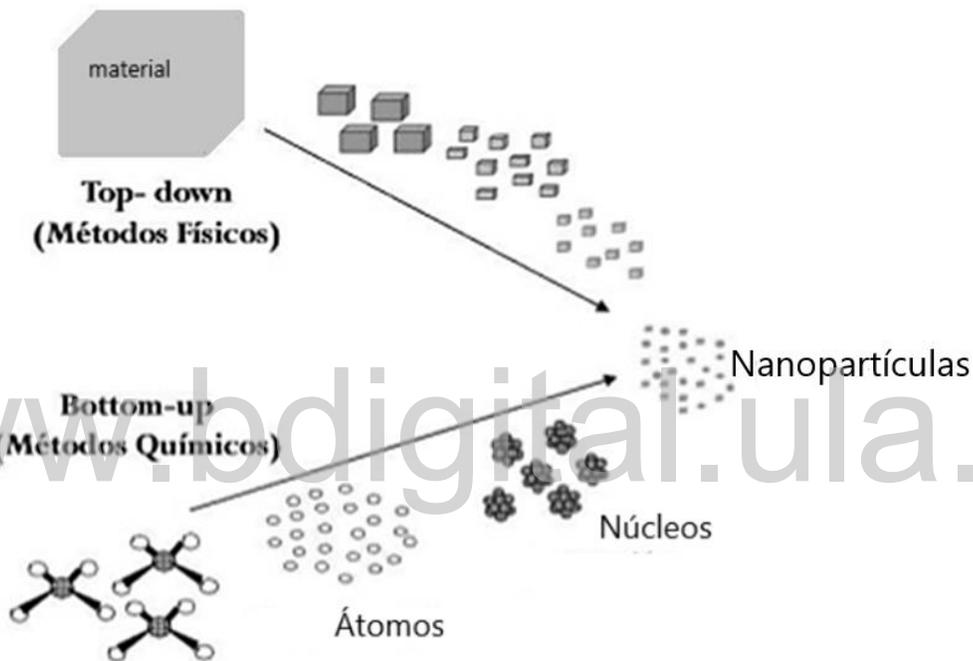


Fig. 2.1. Esquema de la obtención de nanopartículas a partir de los métodos *Top-down* y *Bottom-up*.

Por otro lado, los métodos químicos se pueden dividir en dos grandes bloques, aquellos que se realizan a temperatura inferiores a 100 °C y en medio acuoso (coprecipitación, sol-gel, microemulsión), y aquellos en los que se descomponen los precursores en un medio orgánico y a altas temperaturas (polioles, descomposición térmica en medio orgánico) [10]. La diferencia es que en la síntesis de las nanopartículas en un medio acuoso coexisten las etapas de nucleación y crecimiento, dando por tanto una mayor dispersión de tamaños, mientras que en la síntesis por descomposición en medio orgánico tienen lugar

dichas etapas de una forma escalonada, obteniéndose nanopartículas más pequeñas y con distribuciones de tamaño angostas [11].

En todo proceso de síntesis de nanopartículas en fase líquida, el mecanismo de formación de las partículas comprende dos etapas: nucleación y crecimiento. LaMer, *et al.* fueron los pioneros en la investigación de estos dos procesos; principalmente, el modelo de LaMer explica la formación, crecimiento y aglomeración de núcleos en una síntesis, tal como se observa en la fig.2.2 [6,12].

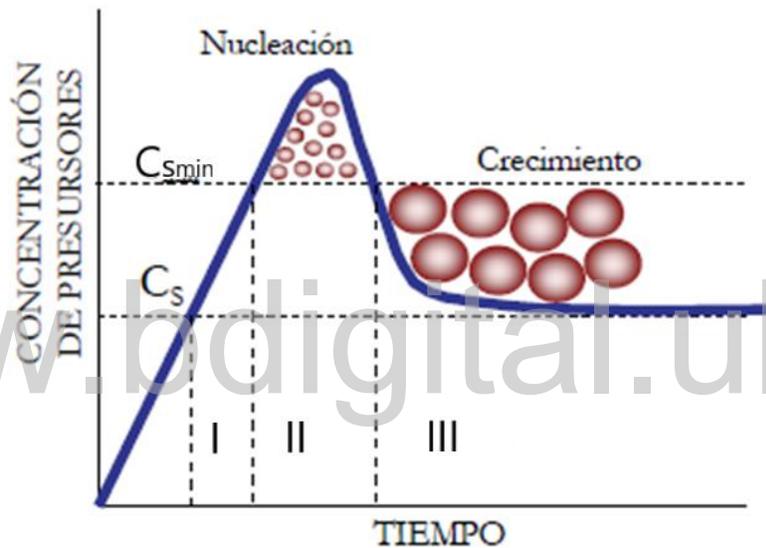


Fig.2.2. Diagrama de LaMer donde se muestra la evolución temporal de la concentración de los iones precursores a lo largo de la síntesis.

Según el diagrama de LaMer, para que las partículas sean monodispersas, las etapas de nucleación y crecimiento deben estar separadas en el tiempo y, además, el proceso de nucleación debe ser instantáneo para que los núcleos tengan un crecimiento similar.

La etapa de nucleación se produce luego del aumento de la concentración de iones y monómeros a través del tiempo, hasta superar el nivel de saturación mínima ( $s_{min}$ ), alcanzando la sobresaturación. Luego de producirse la formación de los núcleos, la concentración de monómeros e iones precursores se reduce por

debajo del nivel mínimo de saturación ( $S_{\text{min}}$ ), la nucleación se detiene con eficacia y el sistema ingresa en la etapa de crecimiento. Particularmente, esta etapa se da cuando los iones y monómeros que quedaron libres en la etapa de nucleación, se unen a la superficie de los núcleos formados previamente, contribuyendo al crecimiento de los mismos hasta alcanzar el tamaño final de las partículas [2].

El método de síntesis empleado para producir las nanopartículas a estudiar en este trabajo de investigación es el de coprecipitación, el cual es un método que ofrece una serie de ventajas, como por ejemplo la facilidad de controlar la forma y tamaño de las partículas; este método está basado en la precipitación a partir de una solución de sales precursoras y un agente precipitante; principalmente son muy usados los hidróxidos, particularmente el hidróxido de amonio [7]. En la figura 2.3 se muestra un esquema del montaje experimental que se puede emplear para sintetizar nanopartículas mediante el método de coprecipitación, en el cual se indica la solución de las sales precursoras y el agente precipitante.

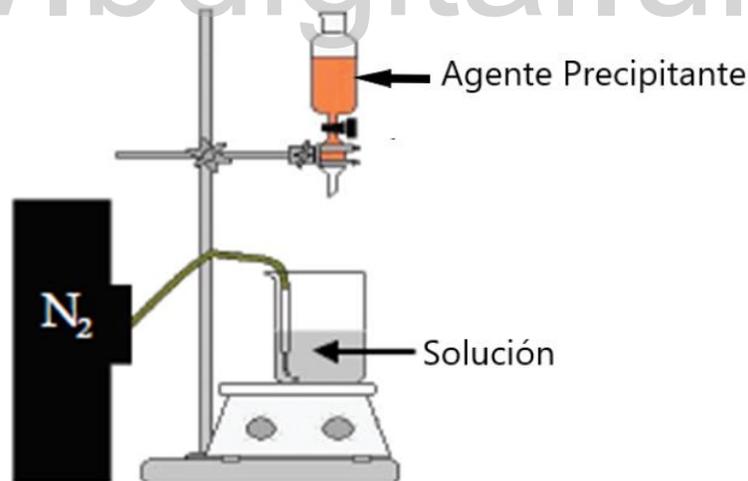
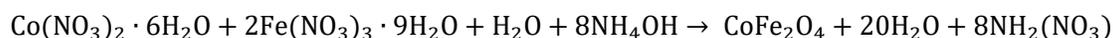


Fig.2.3. Montaje experimental empleado para realizar la síntesis de nanopartículas por el método de coprecipitación.

## 2.1. Síntesis de Nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Se sintetizó un nanocompuesto de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mediante el método de coprecipitación, usando como precursores metálicos los nitratos de hierro (III) nonahidratado, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, y de cobalto (II) hexahidratado, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, con una relación molar de 2:1; y como agente precipitante se empleó hidróxido de amonio, NH<sub>4</sub>OH. La síntesis del nanocompuesto se realizó de acuerdo a la siguiente reacción química:



Los cálculos estequiométricos para determinar las cantidades de reactivos necesarias para la síntesis se encuentran en el apéndice, al final del presente trabajo. Las cantidades de nitrato de hierro, nitrato de cobalto e hidróxido de amonio, necesarias para sintetizar 1 gramo de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, se encuentran en la tabla 2.1.1, donde se pueden observar tanto los valores calculados como los valores medidos de las cantidades empleadas en la síntesis.

Tabla 2.1.1. Valores calculados y medidos de las cantidades de los precursores y del agente precipitante empleados en la síntesis de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Reactivo	Cantidad calculada	Cantidad Medida
<b>Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O</b>	1,240 g.	1,255 g.
<b>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O</b>	3,443 g.	3,528 g.
<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	56,8 ml.	57,2 ml.

En la fig. 2.1.1 se muestra el diagrama del procedimiento seguido en la síntesis de las nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

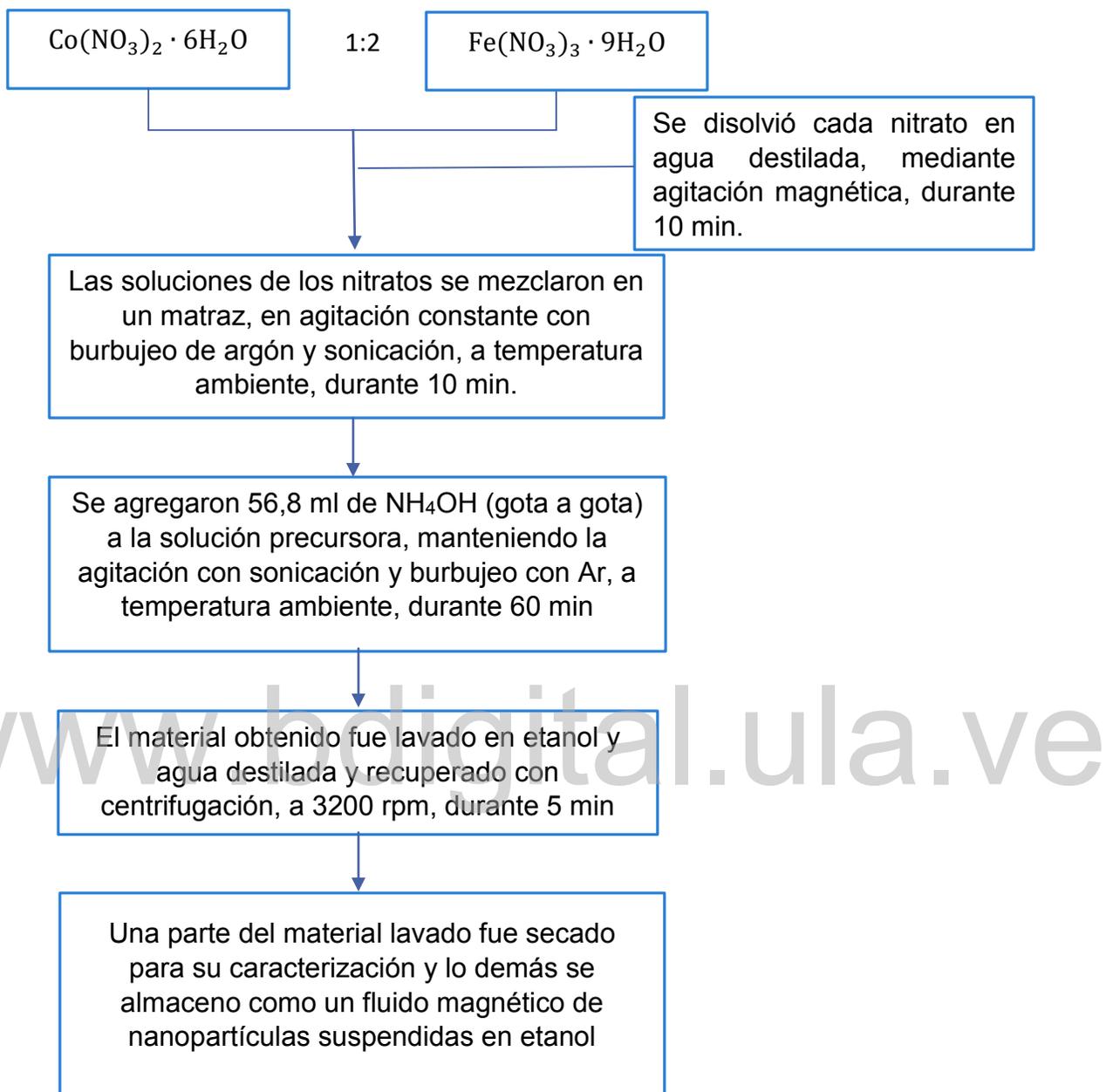


Fig. 2.1.1. Esquema del procedimiento de síntesis de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

A continuación se describe el procedimiento seguido para sintetizar el nanocompuesto de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ : una vez pesados los respectivos nitratos, se disolvieron cada uno en 28,4 ml de agua destilada, mediante agitación magnética, durante 10 minutos; enseguida las soluciones precursoras se mezclaron en un matraz, agitando vigorosamente la solución mediante sonicación y burbujeo constante de argón (Ar), durante 10 min. Seguidamente, luego de que se obtuvo

una solución homogénea, se agregaron 56,8 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , gota a gota, observándose el cambio de coloración de la solución luego de agregar el hidróxido de amonio; cabe destacar que todo el procedimiento de síntesis se realizó a temperatura ambiente. La solución se dejó en sonicación y burbujeo constante de argón, durante una hora. Posteriormente, se retiró la mezcla de la reacción, 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 una pequeña cantidad fue secada para su caracterización. En la figura 2.1.2 se muestra el producto obtenido de la síntesis, el cual presentó un color marrón oscuro, que es consistente con lo reportado en la literatura, donde se menciona que ese es precisamente el color de la ferrita de cobalto [13].



Fig. 2.1.2. Mezcla de reacción con la ferrita de cobalto sintetizada.

## 2.2. Síntesis de Nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO

Para la síntesis de nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> recubiertas con óxido de níquel (NiO), se empleó la misma ruta de síntesis seguida anteriormente, pero en este caso se usaron, como semillas, nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> previamente sintetizadas, nitrato de níquel como sal precursora del óxido de Ni, e hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) como agente precipitante.

La cantidad de nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> empleadas fue obtenida del nanocompuesto de ferrita de cobalto sintetizado según lo descrito en la sección 2.1. Antes de lavar las nanopartículas con agua y etanol, se extrajo el 25% de la suspensión de nanopartículas obtenida como producto final. Se asumió que este 25% corresponde a 250 mg de nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Para establecer la cantidad de NiO que recubrirían las nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, se consideró un modelo ideal de una partícula core-shell, como la mostrada en la fig. 2.2.1, donde la relación entre los radios R<sub>1</sub>:R<sub>2</sub> es 1:2.

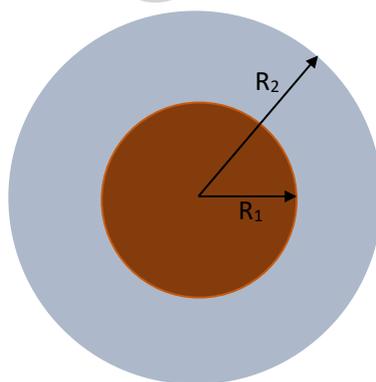


Fig.2.2.1. Representación esquemática de una nanopartícula con estructura core-shell, donde R<sub>1</sub> es el radio del núcleo y R<sub>2</sub> es el radio externo del cascaron de la partícula.

Los detalles del cálculo de la cantidad de NiO a sintetizar se pueden encontrar en el apéndice. En cuanto a las cantidades estequiométricas de los reactivos (nitrato de níquel e hidróxido de amonio) empleados en la síntesis del recubrimiento de NiO, se muestran tabuladas en la tabla 2.2.1.

Tabla 2.2.1. Valores calculados y medidos de las cantidades del precursor y del agente precipitante empleados en la síntesis de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ .

Reactivo	Cantidad calculada	Cantidad Medida
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8,540 g.	8,549 g.
$\text{NH}_4\text{OH}$	58,0 ml.	57,2 ml.

En la fig. 2.2.1 se muestra el diagrama del procedimiento seguido en la síntesis de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  recubiertas con NiO.

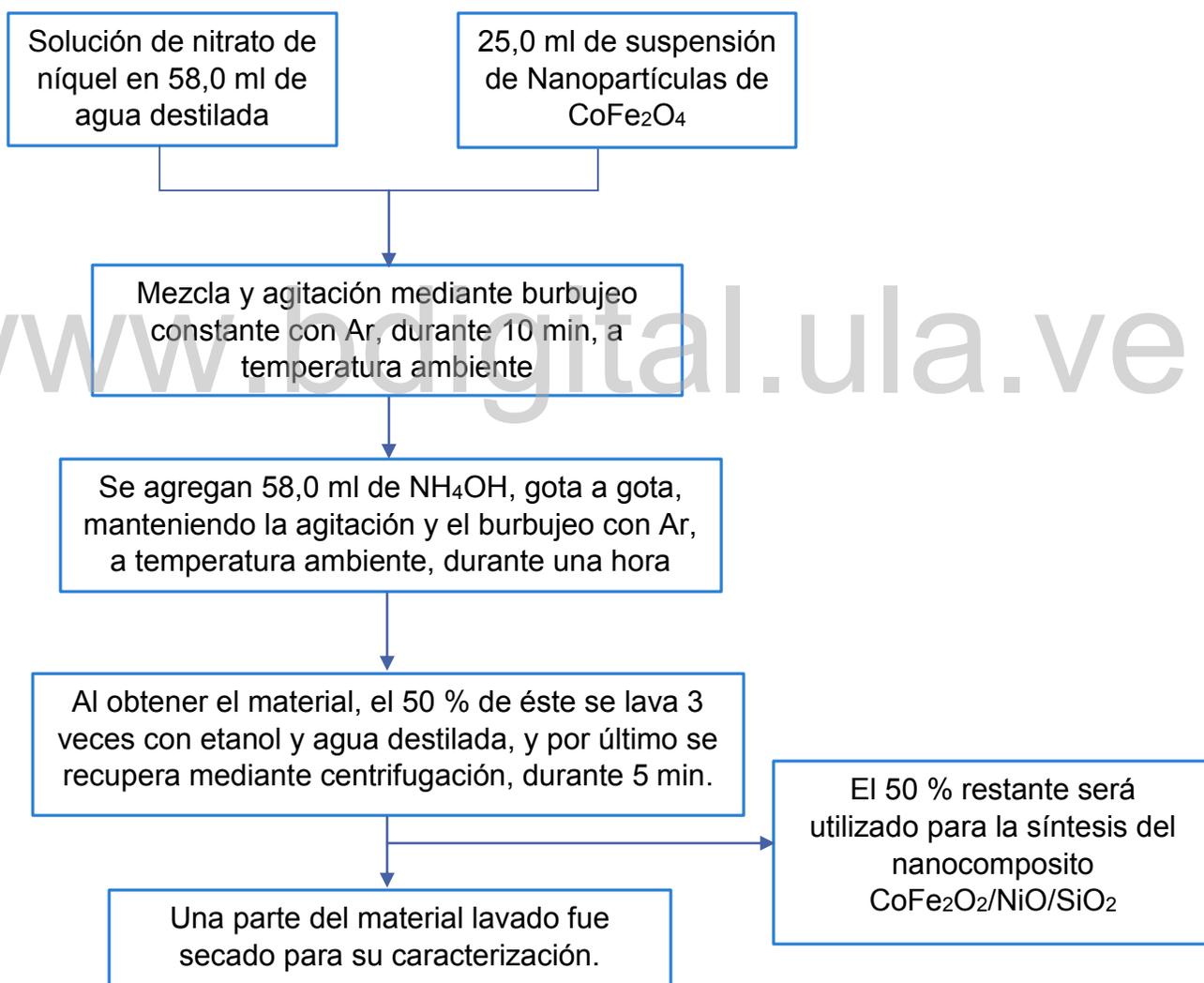


Fig. 2.2.1. Esquema del procedimiento de síntesis de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ .

A continuación se describe el procedimiento seguido para sintetizar el nanocompuesto de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> recubierto con óxido de níquel: una vez pesado el nitrato de níquel, éste se disuelve en 58 ml de agua destilada, mediante agitación magnética, durante 10 minutos; enseguida, la solución del nitrato de níquel y el ferrofluido de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se mezclan en un matraz, agitando vigorosamente mediante sonicación y burbujeo constante de Ar, durante 10 min. Seguidamente, luego de obtener una mezcla homogénea, se agregan 58 ml de hidróxido de amonio, gota a gota, observándose un cambio de coloración de la solución; cabe destacar que todo el procedimiento de síntesis se realizó a temperatura ambiente. Luego de una hora, se retira la mezcla de síntesis y se deja en reposo hasta que las partículas decantan, se desecha el sobrenadante y se lava el material 3 veces con agua destilada y etanol, recuperándolo mediante centrifugación a 3200 rpm durante 5 min. El 50% del producto de la síntesis es lavado y almacenado para su estudio y el 50% restante se destina a la síntesis del composito de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/SiO<sub>2</sub>. Una parte de la muestra almacenada es secada para su caracterización. En la figura 2.2.2 se muestra el producto obtenido de la síntesis, donde se puede notar un cambio de coloración con respecto a la muestra de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, observándose ahora de un color marrón oscuro.

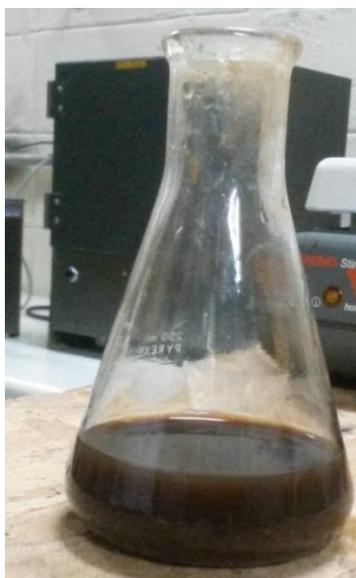


Fig. 2.2.2. Producto de la síntesis de ferrita de cobalto recubierta con óxido de níquel.

### 2.3. Síntesis de nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/SiO<sub>2</sub>

El procedimiento seguido para la síntesis de las nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO recubiertas con SiO<sub>2</sub> es el reportado por A. Chaudhuri, et al [14], pero en este caso se usaron, como semillas, las nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO previamente sintetizadas, con el fin de que sirvieran como núcleos para ser recubiertos por la sílice. Como precursor del SiO<sub>2</sub> se usó el tetraetil ortosilicato (TEOS) e hidróxido de amonio, como agente precipitante.

La cantidad de nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO empleadas se obtuvo de la síntesis anterior, descrita en la sección 2.2. Antes de lavar la muestra con agua y etanol, se extrajo el 50% de la suspensión de nanopartículas obtenidas como producto final; este 50% corresponde a 75 ml de la suspensión de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO. Para establecer la cantidad de SiO<sub>2</sub> que recubriría las nanopartículas, se consideró un modelo ideal de una partícula *core-shell* similar al planteado en la sección anterior, con  $R_3 = \sqrt[3]{\frac{9}{4} R_1^3}$ , donde  $R_1$  es el radio del núcleo de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y  $R_3$  es el radio total de la partícula, incluyendo el cascarón de SiO<sub>2</sub> que recubre el CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO. En el apéndice se presentan los detalles del cálculo de la cantidad SiO<sub>2</sub> a sintetizar, así como de las cantidades de TEOS y NH<sub>4</sub>OH empleadas en la síntesis.

Las cantidades necesarias de hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH), ferrofluido de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO, etanol (EtOH) y agua desionizada (H<sub>2</sub>O) se determinaron a partir de la relación volumétrica TEOS:NH<sub>4</sub>OH:EtOH:CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO de 1,5:1:21:75. En la tabla 2.3.1 se presentan los valores calculados y medidos de las cantidades volumétricas de todos los reactivos utilizados en la síntesis del compuesto CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/SiO<sub>2</sub>.

Tabla 2.3.1. Valores calculados y medidos de las cantidades de los reactivos empleados en la síntesis de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ .

Reactivo	Cantidad calculada (ml)	Cantidad medida (ml)
<b>TEOS</b>	2,0	2,0
<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	1,33	1,33
<b>EtOH</b>	28	28
<b>H<sub>2</sub>O</b>	2,7	2,7

En la fig. 2.3.1 se muestra el diagrama del procedimiento seguido en la síntesis del compuesto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ .

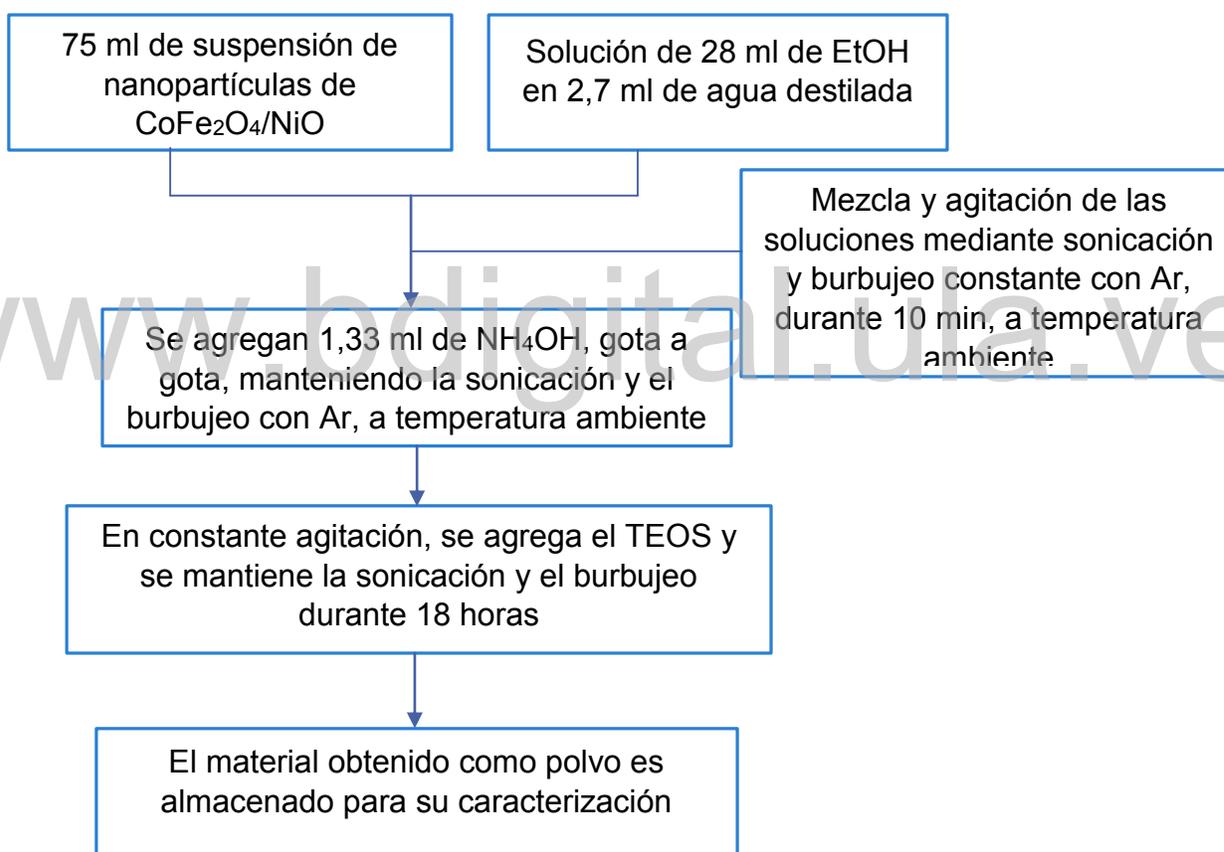


Fig. 2.3.1. Esquema del procedimiento de síntesis del compuesto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ .

A continuación se describe el procedimiento seguido para sintetizar el nanocompuesto de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ : una vez pesadas las cantidades necesarias de los respectivos reactivos, en un vaso de precipitado se colocó la suspensión de

partículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO obtenidas de la síntesis anterior, el agua destilada y el etanol. La mezcla se agitó mediante burbujeo con Ar y sonicación, a temperatura ambiente; una vez transcurrieron 15 min, se agregaron 2 ml de TEOS. La solución se dejó por 18 horas en constante agitación, a temperatura ambiente. Al transcurrir el tiempo establecido, se pudo apreciar que el producto obtenido se encontraba prácticamente seco. Finalmente, se procedió a retirar y almacenar el material sintetizado.

## Secado y Calcinación

Posterior a la síntesis de los compuestos de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/SiO<sub>2</sub>, se procedió con el secado para su posterior caracterización. Para ello, una porción de las muestras en suspensión se colocó en la estufa mostrada en la figura 2.4, a una temperatura de 100°C, por un tiempo de 2 horas; seguidamente se retira el nanocompuesto y se pulveriza en un mortero de ágata (ver figura 2.5); este procedimiento se hizo para las distintas muestras por separado, sin embargo para la muestra de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/SiO<sub>2</sub> no fue necesario el procedimiento de secado ya que, como se mencionó anteriormente, ésta quedó seca luego de la síntesis.



Fig. 2.4. Estufa para el secado de las muestras.



Fig. 2.5. Muestra pulverizada en el mortero de ágata.

Al obtener los tres materiales secos, se procedió a continuación con la calcinación de una parte de las muestras en polvo, la cual se llevó a cabo en el horno tubular mostrado en la figura 2.6. Los nanocompuestos se calcinaron a una temperatura de  $770\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 2 horas. Las muestras fueron calentadas lentamente, desde temperatura ambiente hasta la temperatura de calcinación, con una velocidad de calentamiento de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Luego de las dos horas de calcinación, las muestras se enfriaron hasta temperatura ambiente, se retiraron las muestras del horno, y se pulverizaron nuevamente en el mortero de ágata, obteniéndose polvos de color negro. Cabe destacar que dicho procedimiento de calcinación se realizó en cada muestra por separado; todo esto con el fin de determinar de manera más precisa la estructura y fases cristalinas presentes en los nanomateriales en estudio.



Fig. 2.6. Horno tubular usado para la calcinación de las muestras.

## Bibliografía

---

- [1] R. Zanella, Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño, *Www.Mundonano.Unam.Mx.* 5 (2012) 69–81.
- [2] J. Park, J. Joo, S.G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 46 (2007) 4630–60. doi:10.1002/anie.200603148.
- [3] Q. Song, Z.J. Zhang, Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals., *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 6164–8. doi:10.1021/ja049931r.
- [4] K.F. Chamé, Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas, Tesis Maest. Centro de Investigaciones en Óptica, (2013) 87.
- [5] E. Mazario, N. Menéndez, Magnetic Hyperthermia Properties of Electrosynthesized Cobalt Ferrite Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* (2013). <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp4023025> (accessed September 24, 2014).
- [6] T. Hyeon, Y. Chung, J. Park, S.S. Lee, Y.-W. Kim, B.H. Park, Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Cobalt Ferrite Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 6831–6833. doi:10.1021/jp026042m.
- [7] A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth, Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 46 (2007) 1222–44. doi:10.1002/anie.200602866.
- [8] Cannas, A. Musinu, D. Peddis, G. Piccaluga, S. Chimiche, C. Uni, V. Bi, Synthesis and Characterization of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Dispersed in a Silica Matrix by a Sol - Gel Autocombustion Method, *Chem. Mater* (2006) 3835–3842.
- [9] M. Houshiar, F. Zebhi, Z.J. Razi, A. Alidoust, Z. Askari, Synthesis of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties, *J. Magn. Mater.* 371 (2014) 43–48. doi:10.1016/j.jmmm.2014.06.059.

- [10] E. Mazario, Síntesis electroquímica de nanopartículas de ferrita de cobalto, caracterización y aplicaciones biomédicas, Universidad Autónoma de Madrid, (2015)
- [11] M. Pita, J.M. Abad, C. Vaz-Dominguez, C. Briones, E. Mateo-Martí, J.A. Martín-Gago, M.D.P. Morales, V.M. Fernández, Synthesis of cobalt ferrite core/metallic shell nanoparticles for the development of a specific PNA/DNA biosensor., *J. Colloid Interface Sci.* 321 (2008) 484–92. doi:10.1016/j.jcis.2008.02.010.
- [12] V. LaMer, R. Dinegar, Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols, *J. Am. Chem* 72 (1950) 4847–4854. doi:10.1021/ja01167a001.
- [13] C.I. Covaliu, I. Jitaru, G. Paraschiv, E. Vasile, S.Ş. Biriş, L. Diamandescu, V. Ionita, H. Iovu, Core-shell hybrid nanomaterials based on CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles coated with PVP or PEG biopolymers for applications in biomedicine, *Powder Technol.* 237 (2013) 415–426. doi:10.1016/j.powtec.2012.12.037.
- [14] A. Chaudhuri, M. Mandal, K. Mandal, Preparation and study of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> core-shell nanocomposites, *J. Alloys Compd.* 487 (2009) 698–702. doi:10.1016/j.jallcom.2009.07.187.

## Capítulo III

---

# Propiedades Estructurales de la Ferrita de Cobalto

La ferrita de cobalto es un óxido doble de hierro (III) y cobalto (II), cuya fórmula química es  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Es ampliamente estudiada por su elevada anisotropía magnética, moderada magnetización de saturación, buena estabilidad química y dureza mecánica [1–3]. La incorporación del cobalto a la ferrita hace que aumente la resistencia del material frente a la oxidación, en comparación con la magnetita. Es sabido que la ferrita de cobalto cristaliza en la estructura cubica espinela, parcialmente inversa [4].

### 3.1. Estructura Espinela

La estructura espinela toma su nombre del mineral  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , que cristaliza en un sistema cúbico. Esta estructura cristalina fue determinada por primera vez por Bragg y Nishikawa, en 1915. La celda más pequeña de la red de la espinela contiene ocho unidades de  $\text{AB}_2\text{X}_4$ , donde A y B son cationes divalentes y trivalentes, respetivamente, y X son aniones como el  $\text{O}^{2-}$  [4,5].

Las ferritas cristalizan en la estructura cúbica tipo espinela. De forma general, una ferrita se puede representar como  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , donde M representa un ion divalente de un metal, cuyo radio iónico es de aproximadamente 0,6 a 1,0 Å. En el caso de las ferritas simples, M es uno de los iones divalentes de los elementos de transición (Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn, Mg o Cd). La estructura espinela es compleja, con 56 iones en cada celdilla unidad. Los aniones de oxígeno se encuentran estrechamente empaquetados en un arreglo cúbico centrado en las caras (FCC), con los cationes ocupando el espacio entre ellos [6]. Estos espacios o intersticios son de dos tipos: tetraédricos y octaédricos. En la estructura espinela no todos los

intersticios disponibles se encuentran ocupados por cationes, sólo 8 de las 64 posiciones tetraédricas, y 16 de las 32 posiciones octaédricas se encuentran ocupadas, tal como se muestra en la figura 3.1.1. Entonces, la estructura espinela se puede describir como un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos con los cationes (A y B) ocupando  $1/8$  de las posiciones tetraédricas y  $1/2$  de las posiciones octaédricas [5].

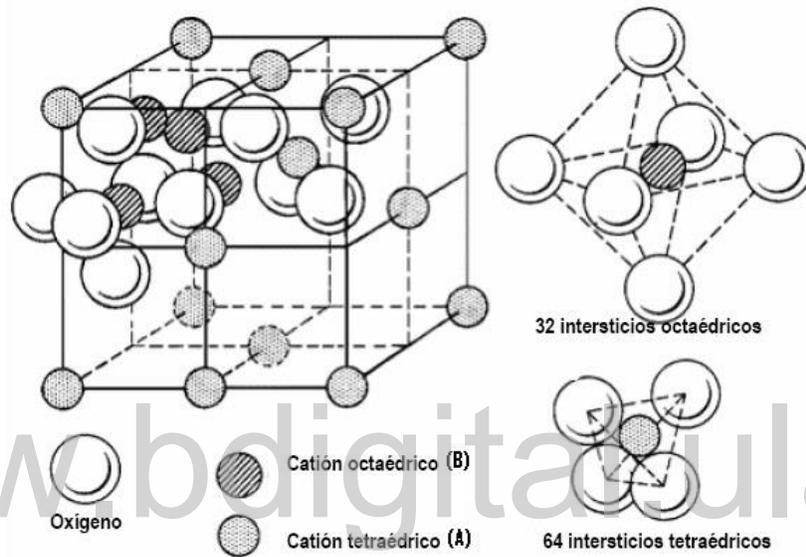


Fig. 3.1.1. Celda unidad de la estructura espinela normal, con sus intersticios octaédricos y tetraédricos.

Así, todos los óxidos metálicos mixtos con fórmula  $\text{AB}_2\text{O}_4$  (como la ferrita de cobalto,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) presentan estructura cúbica espinela, cuya celda unidad contiene 32 aniones  $\text{O}^{2-}$  en empaquetamiento compacto casi perfecto, 8 cationes  $\text{A}^{2+}$ , ubicados generalmente en las posiciones tetraédricas de la celda unidad, y 16 cationes  $\text{B}^{3+}$ , ubicados generalmente en los intersticios octaédricos.

En general, la estructura espinela puede ser caracterizada por tres parámetros:

- La constante de la celda unidad,  $a$ .
- El parámetro posicional,  $u$ , del anión (idealmente corresponde a  $3/8$ )
- El parámetro de inversión,  $\lambda$ .

Las espinelas descritas anteriormente son las más regulares y se denominan normales; principalmente, una de las características más notables de este tipo de estructuras es la distribución de los iones metálicos divalentes y trivalentes, entre los sitios tetraédricos y octaédricos. Estudios realizados por Barth y Posnjak demostraron que este tipo de distribución iónica no se cumple en algunas espinelas [7]; por medio de estudios de difracción de rayos x, determinaron que en algunas espinelas los iones metálicos están distribuidos al azar entre los dos tipos de intersticios, encontrando lo que se conoce como estructura espinela inversa.

El grado de distribución catiónica, que diferencia estos dos tipos de estructura espinela, se representa por el parámetro de inversión ( $\lambda$ ), que indica la fracción de cationes trivalentes (B) ubicados en las posiciones tetraédricas. A partir del parámetro de inversión, las espinelas se pueden representar por la expresión general:



donde los superíndices  $T$  y  $O$  indican las posiciones tetraédricas y octaédricas en que se ubican los cationes divalentes  $A$  y trivalentes  $B$ ,  $\lambda$  representa el parámetro de inversión mencionado anteriormente. Así, para  $\lambda=0$  se tiene una espinela normal  $(A)^T(B_2)^O O_4$ , donde todos los cationes  $A$  se encuentran en posiciones tetraédricas y todos los cationes  $B$  en sitios octaédricos.

Y cuando  $\lambda=1$  se tiene una espinela inversa  $(B)^T(AB)^O O_4$ , que posee la mitad de los iones  $B$  ocupando posiciones tetraédricas, y la otra mitad de iones  $B$  junto a todos los iones  $A$  se ubican en intersticios octaédricos. Sin embargo, los tipos de espinela normal e inversa son los casos extremos, ya que pueden existir espinelas mixtas o parcialmente inversas, con  $\lambda= 1/3$ ,  $\lambda=1/4$ , etc.

## 3.2. Difracción de Rayos X

Los rayos X (R-X) fueron descubiertos accidentalmente por Wilhelm Conrad Röntgen, en 1895, cuando experimentaba con la producción de rayos catódicos en tubos de descarga cubiertos con papel negro. Röntgen descubrió que el haz de electrones producido en el cátodo incidía en el vidrio del tubo y producía una radiación X de pequeña intensidad. No obstante, Röntgen no llegó a determinar la longitud de onda de ese nuevo tipo de radiación electromagnética. En 1912, el físico alemán Max von Laue y su equipo, sugirieron que los átomos de un cristal están espaciados a una distancia tan pequeña que les permite servir como elementos de una rejilla de difracción tridimensional para los rayos X [8].

Los rayos X interactúan con la materia a través de los electrones que la forman y que se están moviendo a velocidades mucho menores que la de la luz. Cuando los R-X alcanzan un electrón, éste se convierte en fuente de radiación electromagnética secundaria dispersada, por lo que si se incide un haz de rayos X sobre un cristal, éste choca con los átomos haciendo que los electrones que se encuentren en su trayectoria vibren con una frecuencia idéntica a la de la radiación incidente y actúan como fuentes secundarias de nuevos frentes de onda de rayos X, con la misma longitud de onda y frecuencia [9].

Principalmente, los rayos X son un tipo de radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta. Los rayos X empleados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0,5-2,5 Å, mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de los 6000 Å.

Las técnicas de difracción se basan en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con un haz de rayos X; esta estructura cristalina consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman el sólido, en las tres direcciones del espacio. Sobre esta estructura tridimensional se pueden trazar infinitos planos paralelos, donde cada uno ellos pasará por una serie de puntos que representan

las posiciones de los átomos. Si escogemos uno de estos planos, a una cierta distancia existirá otro plano donde la distribución de puntos que corta será la misma. A la distancia entre dos planos atómicos paralelos sucesivos se le llama distancia interplanar ( $d$ ); en un cristal existen varias familias de planos atómicos, formadas por infinitos planos paralelos, separados a distancias de múltiplos de  $d$  [6,8].

### 3.2.1. Ley de Bragg

La interacción de los rayos X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

- Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyendo la radiación dispersada exactamente con la misma  $\lambda$  que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción).
- Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la temperatura de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

Pero, ¿bajo qué condiciones un haz de rayos X es difractado? Básicamente, esta pregunta surgió en el siglo XX, específicamente en el año 1913, por W.L. Bragg. Principalmente, Bragg se dio cuenta que los rayos X desviados por todos los puntos de la red en un plano ( $h k l$ ), debían estar en fase para que las ecuaciones de Laue se vieran satisfechas y, aún más, la radiación desviada por planos ( $h k l$ ) sucesivos también debía estar en fase. Para una diferencia de fase igual a cero, se cumplen las leyes de la reflexión para una superficie plana, y la diferencia de camino para reflexiones de planos sucesivos debe ser un número entero de longitudes de onda [10].

Un haz difractado puede considerarse como un haz compuesto de un gran número de haces dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos de un cristal dispersan la radiación incidente en todas las direcciones, y en algunas direcciones los haces dispersados estarán completamente en fase, y por tanto se refuerzan mutuamente para formar haces difractados [9].

Cuando un frente de ondas de rayos X incide sobre un cristal, lo hace formando un ángulo  $\theta$  con respecto a los planos (h k l), como se muestra en la figura 3.2.1. De igual forma, los haces reflejados forman un ángulo  $\theta$  con respecto a estos planos, y el fenómeno ocurre al igual que la reflexión de la luz en la superficie de un espejo plano. Veamos qué condiciones se deben cumplir para que la interferencia sea constructiva, esto es, para que las ondas reflejadas por los planos del cristal estén en fase.

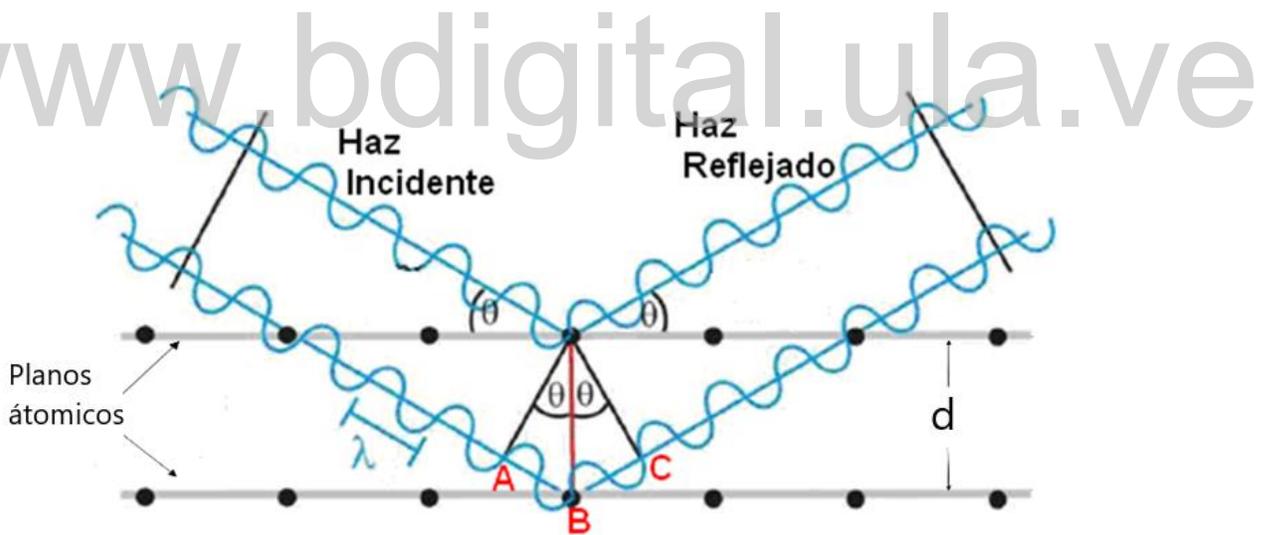


Fig. 3.2.1. Representación esquemática de la difracción de rayos X producida por dos planos atómicos sucesivos.

La interferencia entre dos ondas es constructiva cuando su diferencia de trayectoria ( $\Delta L$ ) es igual a un número entero de longitudes de onda:

$$\Delta L = n\lambda \quad \text{con } n \text{ entero} \quad (3.1)$$

La diferencia de recorrido entre los dos haces que inciden sobre el cristal, después de la reflexión en los dos planos atómicos consecutivos, es la suma de los trazos  $\overline{AB}$  y  $\overline{BC}$ , según se señala en la figura 3.2.1:

$$\text{Como} \quad \overline{AB} = \overline{BC} = d \text{sen}\theta \quad (3.2)$$

$$\Delta L = \overline{AB} + \overline{BC} = 2d \text{sen}\theta \quad (3.3)$$

Por lo tanto, la ecuación (3.1) puede ser escrita como:

$$2d \text{sen}\theta = n\lambda \quad (3.4)$$

Esta expresión que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de difracción ( $\theta$ ) recibe el nombre de ley de Bragg. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza destructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad. A pesar de su simplicidad, el uso de esta ley es fundamental en la interpretación de todos los experimentos de difracción. El ángulo  $\theta$  se denomina ángulo de Bragg, y el número entero  $n$  se denomina orden de difracción (1, 2, 3, ...,  $n$ ) [9,11,12].

La ley de Bragg se puede expresar de una forma ligeramente diferente, si se divide toda la expresión por  $n$ :

$$2 \left( \frac{d}{n} \right) \text{sen}\theta = \lambda \quad \text{ó} \quad 2d_{hkl} \text{sen}\theta = \lambda \quad (3.5)$$

Así, una difracción de orden  $n$  de los planos (h k l) se puede considerar como difracción de orden 1 de los planos ( $nh \ nk \ nl$ ), con espaciado  $d_{hkl} = \frac{d}{n}$ .

La difracción de rayos X es la técnica más utilizada para determinar los parámetros estructurales de la materia. Mediante esta técnica podemos definir las

dimensiones y forma de la celda unitaria, el grupo espacial cristalográfico, el tipo de red, el sistema cristalino del material, entre otros parámetros que se consideran en cristalografía.

### 3.3. Técnicas de Caracterización Estructural

Entre las técnicas de difracción de rayos X, la de cristal único sigue siendo una de las técnicas más potentes en la determinación de la estructura cristalina. Sin embargo, debido a las limitaciones naturales de algunos materiales, que les impide crecer en forma de cristal único, existen los denominados polvos o agregados policristalinos, los cuales están compuestos de billones de cristalitos muy pequeños orientados al azar. Para el estudio estructural detallado para este tipo de materiales, se desarrolló una técnica de difracción alternativa, llamada difracción en muestras policristalinas o difracción de polvo, la cual se utiliza en investigación, así como en muchos campos de la industria, para la caracterización estructural de muestras de distinta naturaleza química [10].

#### 3.3.1. Método del polvo cristalino

La difracción de rayos X (DRX) utilizando el método de polvo fue desarrollada en 1916, por P. Debye, P. Sherrer y A.W. Hull. El método sigue esencialmente los mismos principios establecidos para la difracción de cristal único. Es el único procedimiento de DRX que permite abordar el estudio cristalográfico de las especies que no se presentan, o no es posible obtener, en forma de monocristales. La desorientación relativa existente entre los numerosos cristalitos que componen la muestra hace que en los patrones de difracción quede reflejada, tanto cualitativa como cuantitativamente, la identificación de las fases cristalinas de la muestra [6].

El difractor de polvo de rayos X utiliza la radiación monocromática y una muestra en polvo, y registra la información de las difracciones mediante una traza

de tinta sobre una cinta de papel o mediante recuento electrónico que puede ser almacenado en un ordenador. La muestra finamente pulverizada se extiende sobre un portamuestras de vidrio y se aglomera. El portamuestras gira según la trayectoria del haz de rayos X, al mismo tiempo que el detector gira a su alrededor para captar las señales de los haces difractados. El detector no registra todas las difracciones a la vez, sino que mantiene un orden para recibir por separado cada máximo de difracción.

El difractómetro de polvo posee una geometría del tipo Bragg-Brentano, como la mostrada en la figura 3.3.1.

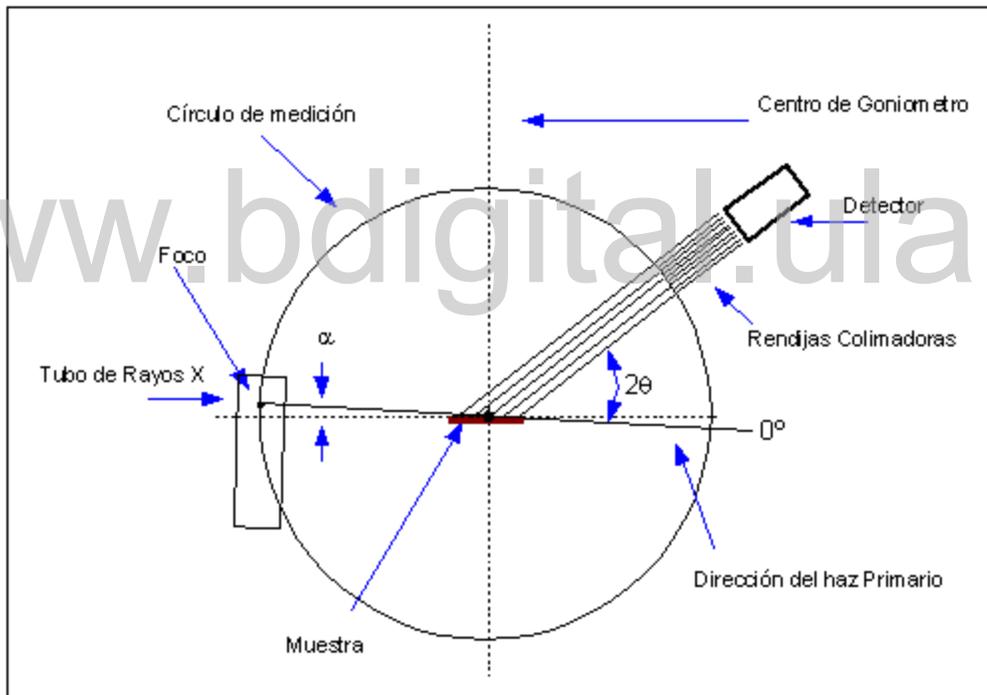


Fig. 3.3.1. Geometría Bragg-Brentano.

En la geometría Bragg-Brentano, la fuente de R-X y el detector se colocan a igual distancia y ángulo de la superficie de la muestra. El ángulo  $2\theta$  varía posicionalmente de manera continua, con la finalidad de que para cualquier ángulo

$\theta$  entre la superficie de la muestra y el haz incidente, se forme un ángulo  $2\theta$  entre el haz incidente y la dirección en que se ubica el detector.

El resultado de las mediciones de DRX se puede observar como un difractograma de la intensidad en función del doble del ángulo de Bragg, tal como se muestra en la figura 3.3.2.

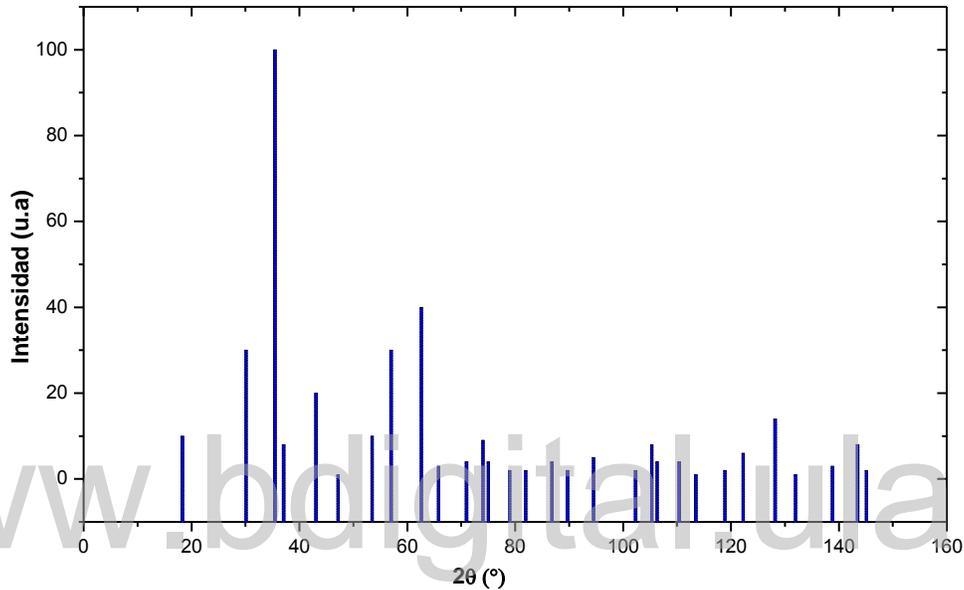


Fig. 3.3.2. Patrón de difracción de la ferrita de cobalto (PDF# 22-1086)

Para conocer algunas características específicas de la estructura cristalina del material, se realizan refinamientos de los parámetros de la celda unidad. Existen varios métodos de refinamientos, entre los cuales se encuentran: el método de Rietveld, el método de Le Bail, el método de Pawley, entre otros.

### 3.4. Procedimiento Experimental

Las medidas de difracción de rayos x se realizaron en el Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes. Se utilizó un difractómetro de polvo Siemens D5005, mostrado en la figura 3.4.1.

Las medidas en dicho difractómetro se realizaron con las siguientes condiciones: radiación CuK $\alpha_1$  (1,54056 Å), geometría Bragg-Brentano  $\theta:2\theta$ , en el rango  $2\theta$  de 15° a 70°, con 0,02° de tamaño de paso y tiempo de medida de 5 s/paso.



Fig. 3.4.1. Difractómetro de Polvo Siemens D5005.

Al tener los diferentes difractogramas de las muestras en estudio, se realizaron refinamientos de LeBail, utilizando los programas FullProf\_Suite y NBS-L. Mediante el programa FullProf\_Suite se identificaron los máximos de difracción para cada una de las muestras. Luego de identificar los máximos, éstos son procesados con el programa NBS-L, logrando determinar el parámetro de la celda unidad, con su respectivo error; mediante el NBS-L, también se realizó el correspondiente indexado de los máximos de difracción observados. Adicionalmente, se realizó una estimación del tamaño medio de las nanopartículas, a partir del valor del tamaño de los monodominios cristalinos, calculados mediante la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.4.1)$$

donde  $d$  es el tamaño medio de los monodominios cristalinos,  $k$  es el factor de forma,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X utilizados,  $\beta$  es el ancho a media

altura del pico de difracción seleccionado, y  $\theta$  es el ángulo de Bragg del máximo de difracción correspondiente [4].

### 3.5. Resultados y Discusiones

#### Resultados para las nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

En la figura 3.5.1 se muestra el patrón de DRX obtenido para la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , secada a  $100^\circ\text{C}$ . En dicho difractograma se observan claramente algunos máximos de difracción anchos y poco definidos, en medio de abundante ruido; esto se debe posiblemente a que el tamaño de las partículas es muy pequeño. Motivado a las características del patrón de difracción, no fue posible realizar el ajuste de Le Bail correspondiente, por lo tanto no se determinó el parámetro de red, ni el tamaño medio de los dominios cristalinos. Debido a ello, se tomó la decisión de calcinar una muestra del compuesto, con el propósito de producir un aumento del tamaño de las partículas y mejora de la cristalinidad, lo que permitiría identificar fácilmente las fases cristalinas presentes en el compuesto, así como determinar parámetros estructurales.

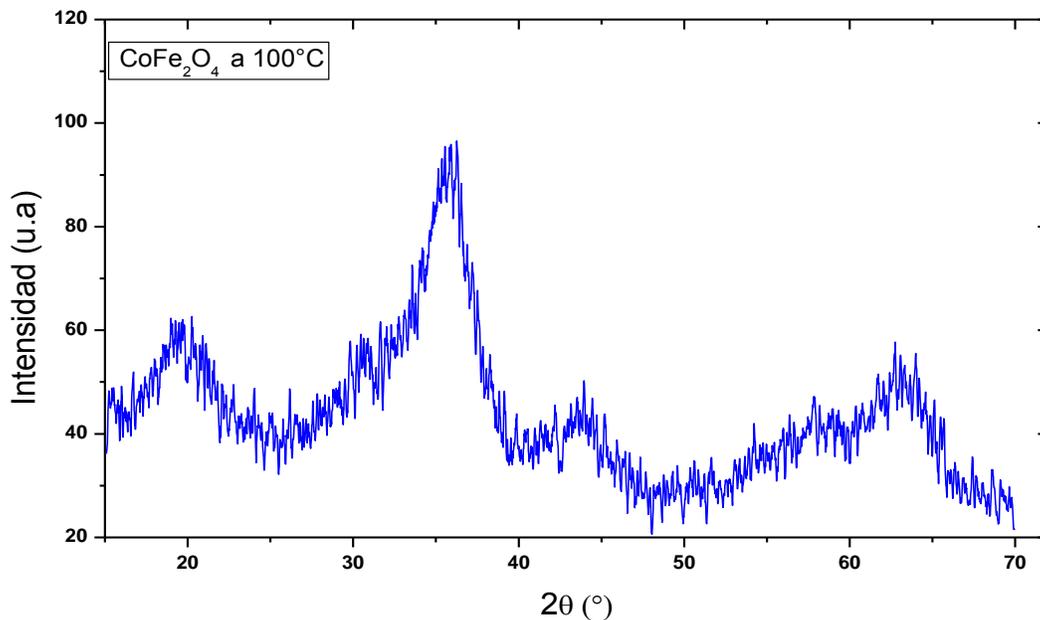


Fig. 3.5.1. Patrón de DRX de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , secada a  $100^\circ\text{C}$ .

En la figura 3.5.2 se muestra el patrón de DRX obtenido para la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , calcinada a una temperatura de  $770\text{ }^\circ\text{C}$ , durante dos horas. En dicho difractograma se observan los máximos de difracción bien definidos, como resultado de la sinterización de las nanopartículas previamente sintetizadas.

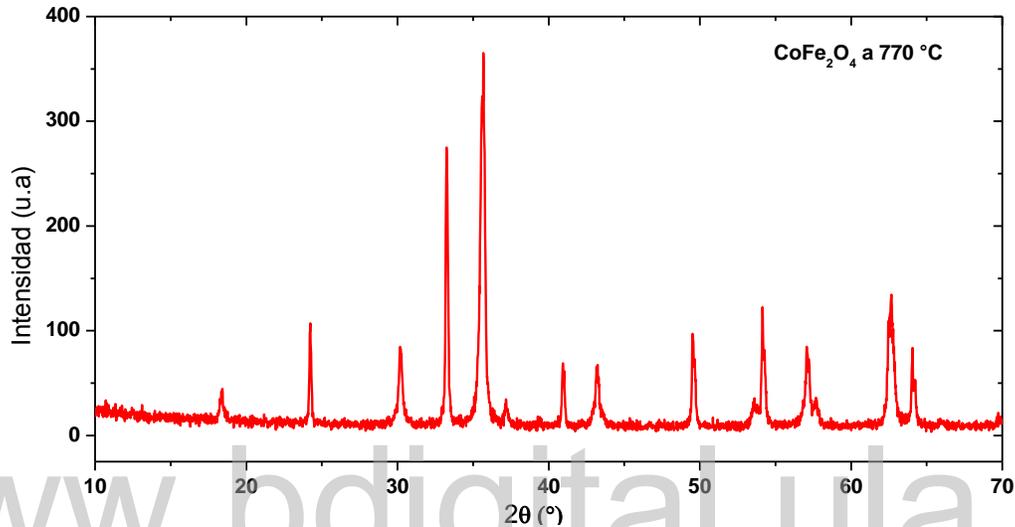


Fig. 3.5.2. Patrón de DRX de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , calcinada a  $770\text{ }^\circ\text{C}$ .

En la figura 3.5.3 se puede apreciar una comparación del difractograma experimental de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (calcinada) con el patrón de difracción estándar de la ferrita de cobalto, según la ficha PDF# 22-1086. En esta figura se puede observar que en el patrón experimental se encuentran prácticamente todos los máximos de difracción característicos de la ferrita de cobalto, por lo que se puede afirmar que las partículas de dicha muestra cristalizaron en la estructura cúbica espinela; sin embargo, se puede apreciar en el patrón de difracción la existencia de picos adicionales que sugieren la existencia de una segunda fase cristalina.

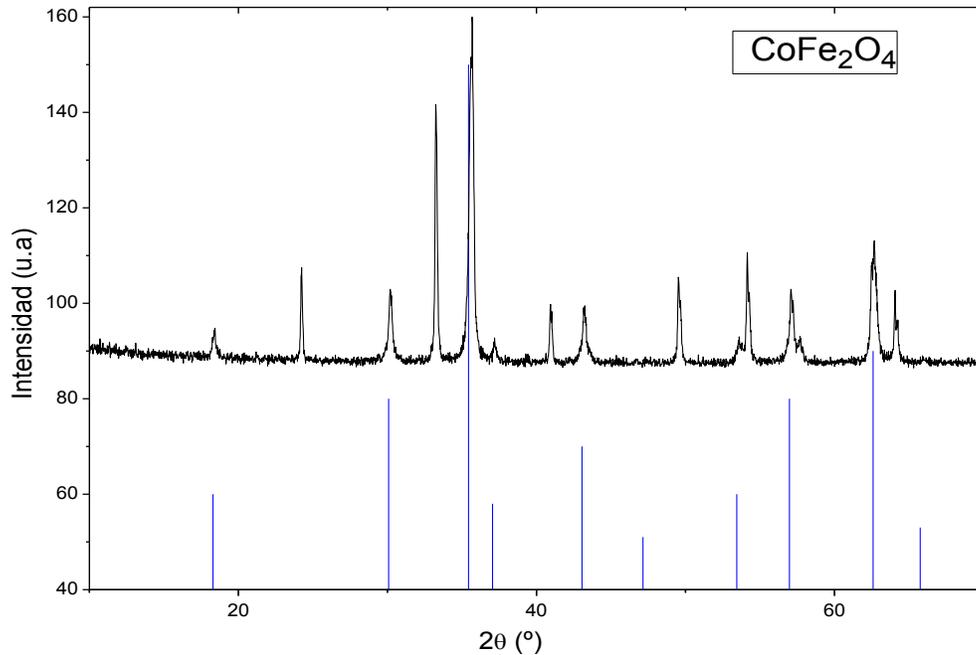


Fig. 3.5.3. Comparación del difractograma experimental de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (calcinada) con el patrón de difracción estándar de la ferrita de cobalto.

Para identificar la segunda fase presente en el compuesto sintetizado, se realizó una comparación exhaustiva entre los máximos de difracción observados en el patrón de DRX y lo reportado en las fichas de óxidos de Fe y Co, almacenadas en la base de datos PDF del ICDD, encontrando que la segunda fase cristalina corresponde a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), tal que como se observa en la figura 3.5.4 al comparar el patrón de DRX experimental con los patrones estándar de la ferrita de cobalto (ficha PFD# 22-1086) y la hematita (ficha PFD# 89-3060). De igual forma, en la figura 3.5.5 se puede apreciar el indexado de los planos cristalográficos correspondientes a la fase espinela de la ferrita de cobalto, e igualmente se indican los máximos de difracción correspondientes a la fase de hematita presente en el material.

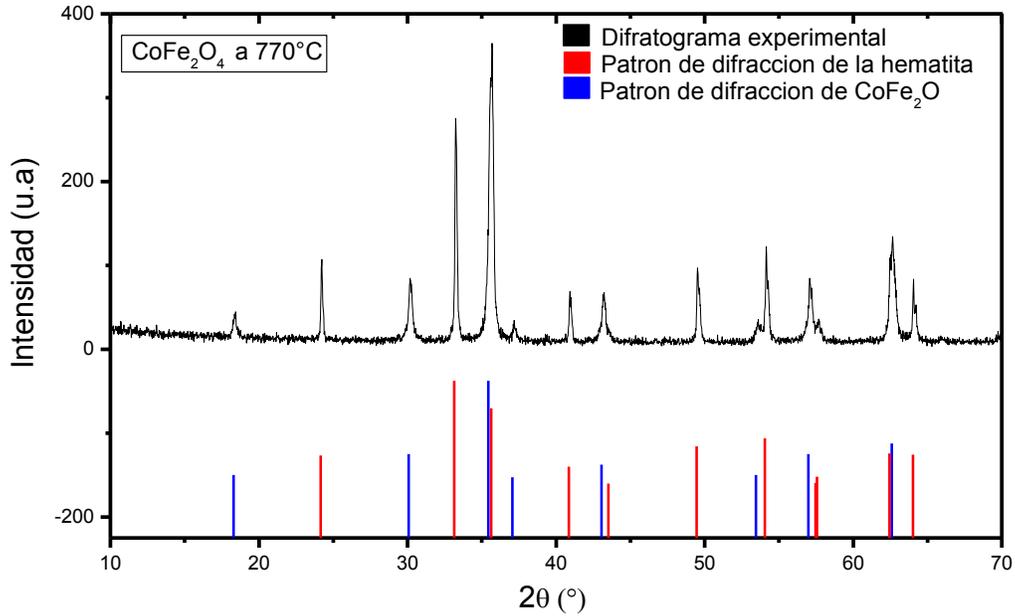


Fig. 3.5.4. Comparación del difractograma experimental de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (calcificada) con los patrones de difracción estándar de la ferrita de Co y hematita.

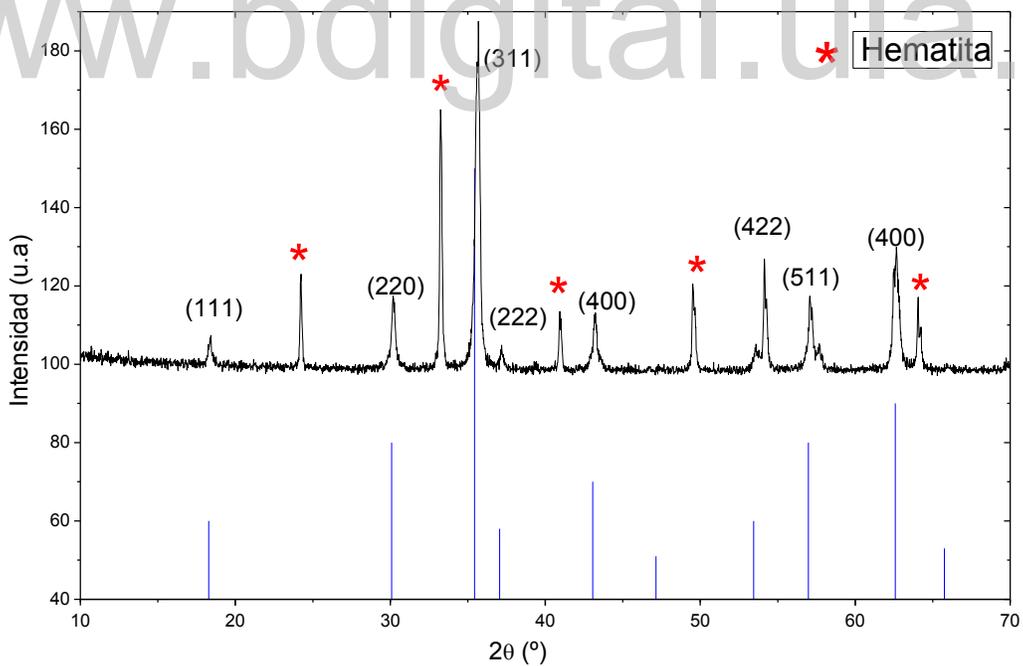


Fig. 3.5.5. Indexado del patrón de difracción de la ferrita de cobalto calcificada.

En cuanto al indexado de los máximos de difracción observados en el patrón de DRX de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  calcificada, éste se realizó con el programa NBS-L,

tanto con los picos correspondientes a la fase espinela como a los de la segunda fase, encontrando los resultados que se muestran en las tablas 3.5.1 y 3.5.2.

Tabla 3.5.1. Indexado de la fase espinela observada en el patrón de difracción del nanocompuesto de ferrita de cobalto, calcinado a 770 °C.

$2\theta_{\text{obs}}$ (°)	$d_{\text{obs}}$ (Å)	h k l	$2\theta_{\text{cal}}$ (°)	$d_{\text{cal}}$ (Å)	$\Delta 2\theta$ (°)
<b>18,40</b>	4,81	1 1 1	18,34	4,83	-0,051
<b>30,19</b>	2,95	2 2 0	30,18	2,95	-0,006
<b>35,67</b>	2,51	3 1 1	35,55	2,52	-0,117 ♦
<b>37,18</b>	2,41	2 2 2	37,19	2,41	0,011
<b>43,21</b>	2,09	4 0 0	43,21	2,09	0,001 ♦
<b>53,60</b>	1,70	4 2 2	53,61	1,70	0,012
<b>57,08</b>	1,61	5 1 1	57,15	1,61	0,072 ♦
<b>62,65</b>	1,48	4 0 0	62,76	1,47	0,113 ♦

Figuras de Mérito:  $M(8)=58,7$ ;  $F(8)=20,9$

Tabla 3.5.2. Indexado de la fase de hematita encontrada en la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , calcinada a 770 °C.

$2\theta_{\text{obs}}$ (°)	$d_{\text{obs}}$ (Å)	h k l	$2\theta_{\text{cal}}$ (°)	$d_{\text{cal}}$ (Å)	$\Delta 2\theta$ (°)
<b>24,22</b>	3,67	0 1 2	24,19	3,67	-0,030
<b>33,25</b>	2,69	1 0 4	33,25	2,69	-0,001
<b>35,67</b>	2,51	1 1 0	35,66	2,51	-0,010 ♦
<b>40,94</b>	2,20	1 1 3	40,92	2,20	-0,014
<b>43,21</b>	2,09	2 0 2	43,55	2,07	0,348 ♦
<b>49,53</b>	1,83	0 2 4	49,55	1,83	0,021
<b>54,14</b>	1,69	1 1 6	54,21	1,68	0,075
<b>57,68</b>	1,59	0 1 8	57,81	1,59	0,130 ♦
<b>62,65</b>	1,48	2 1 4	62,53	1,48	-0,110 ♦
<b>64,05</b>	1,45	3 0 0	64,05	1,45	0,007

Figura de Mérito  $M(10)=21,7$ ;  $F(10)=10,1$

Los resultados que se muestran en la tabla 3.5.1 revelan que en el patrón de DRX se observaron 8 máximos de difracción, de 9 posibles en el rango de medición  $15^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ , correspondientes a la ferrita de cobalto. Además, las figuras de mérito correspondientes sugieren que la fase de ferrita de cobalto presenta una cristalinidad moderada; sin embargo, como se muestra en la tabla 3.5.2, para la fase de hematita presente en el material, se observaron 10 máximos de difracción (de 10 posibles, para  $2\theta$  entre  $15^\circ$  y  $70^\circ$ ), lo que indica que esta segunda fase es más abundante en la muestra que la fase espinela.

Por otro lado, en las tablas 3.5.1 y 3.5.2 se puede observar que hay varios máximos de difracción que presentan una discrepancia  $\Delta 2\theta$  mayor a la tolerancia de  $0,05^\circ$ , donde la mayoría corresponden a los picos comunes entre las dos fases, los cuales están señalados en la tabla con una viñeta de color rojo; por lo tanto, se puede considerar que los mayores valores de  $\Delta 2\theta$  se deben a la superposición de los patrones de difracción de la fase espinela (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y de la fase romboédrica (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Además, a partir de los ajustes de Le Bail realizados, se determinaron los parámetros de la celda unidad de las dos fases identificadas:  $a = 8,36(2)$  Å para la estructura espinela de la ferrita de Co, y  $a = 5,02(1)$  Å y  $c = 13,69(1)$  Å para la estructura romboédrica de la hematita. Estos valores obtenidos son muy cercanos a los reportados en la literatura [13,14]. Por otro lado, a partir de dos de los picos de mayor intensidad del patrón de DRX mostrado en la figura 3.5.5, se estimó el tamaño de las partículas que conforman el compuesto sintetizado de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 3.4.1), se obtuvo  $d_{311} = 23,18$  nm y  $d_{400} = 24,28$  nm, encontrando un tamaño medio de monodominio cristalino de 23,73 nm.

## Resultados para el nanocompuesto de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$

En la figura 3.5.6 se muestra el patrón de difracción de la muestra sintetizada de ferrita de cobalto recubierta con óxido de níquel, secada a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . De la misma manera que en el difractograma de la ferrita de Co de la figura 3.5.1, en este patrón se observan sólo dos máximos de difracción, anchos y poco definidos, en medio de abundante ruido, lo cual es atribuido al posible pequeño tamaño de partículas.

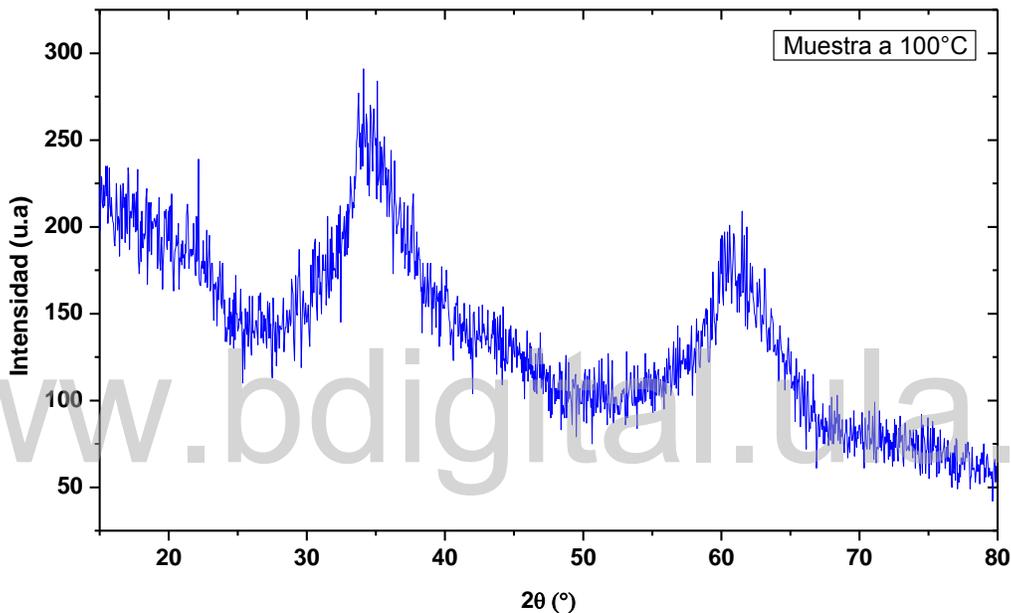


Fig. 3.5.6. Patrón de DRX de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ , secada a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

En la figura 3.5.7 se encuentra el patrón de difracción de la muestra de ferrita de cobalto recubierta con óxido de níquel, calcinada a  $770\text{ }^\circ\text{C}$ . En la figura se observan los máximos de difracción bien definidos, producto de la sinterización de las nanopartículas con el tratamiento térmico aplicado.

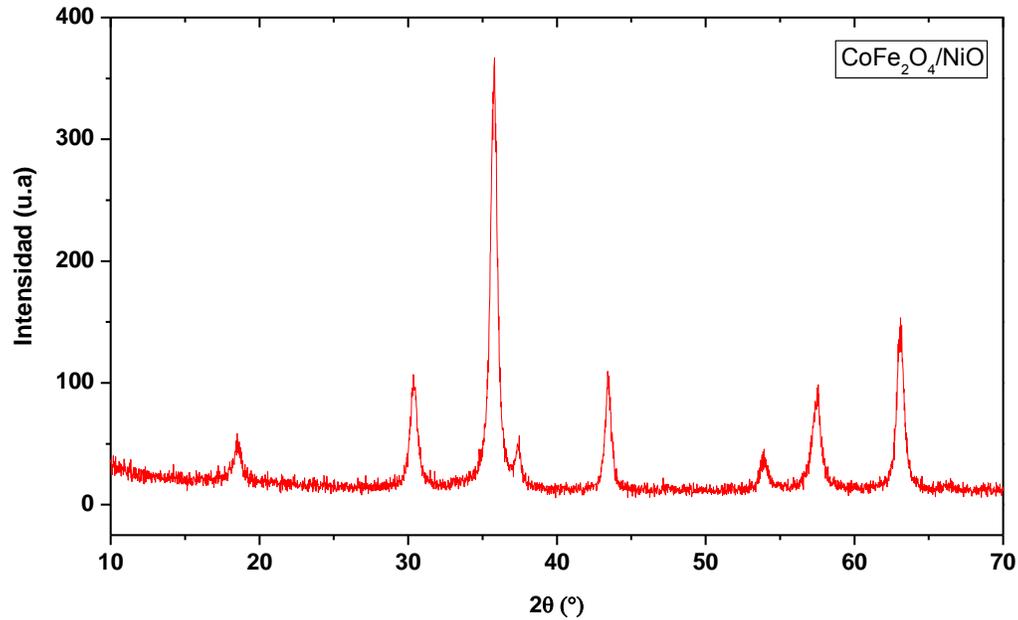


Fig. 3.5.7. Patrón de DRX de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ , calcinada a 770 °C.

En la figura 3.5.8 se muestra una comparación del difractograma experimental con los patrones de difracción estándar de la ferrita de cobalto (ficha PFD# 22-1086), de la hematita (ficha PFD# 89-3060) y del óxido de níquel (ficha PFD# 89-3080). El difractograma revela la presencia de la formación de ambos materiales; sin embargo, adicionalmente está presente una fase de hematita, la cual era de esperarse ya que formaba parte del material usado como semillas de nanopartículas de ferrita de Co. En la figura 3.5.9 se muestra el indexado de los planos cristalográficos correspondientes a los máximos de difracción del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , observados en el patrón de DRX del nanocompuesto, así como la identificación de los picos pertenecientes a la fase de NiO.

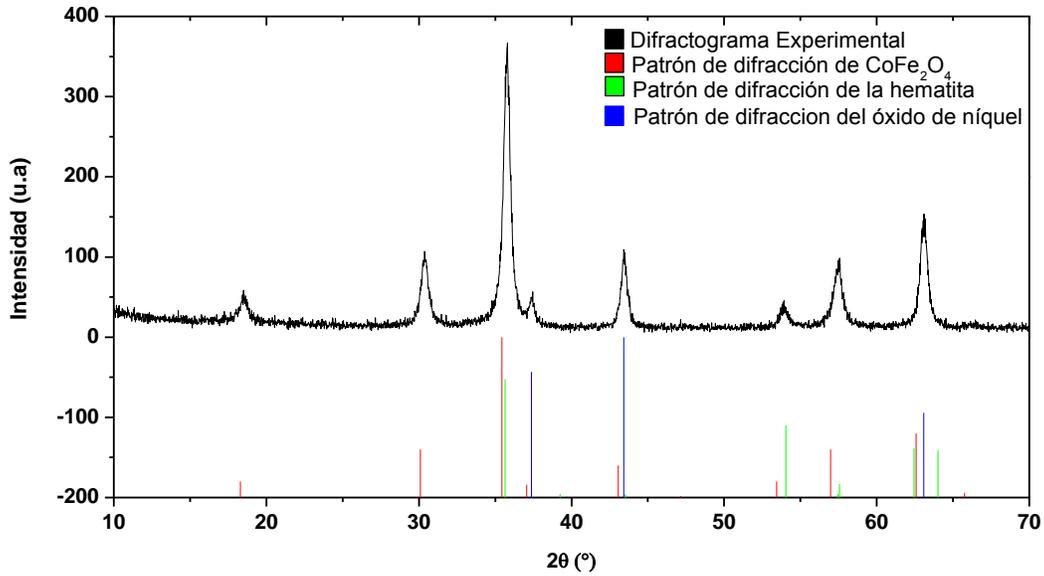


Fig. 3.5.8. Comparación del difractograma experimental con los patrones de difracción de la ferrita de cobalto, de la hematita y del óxido de níquel.

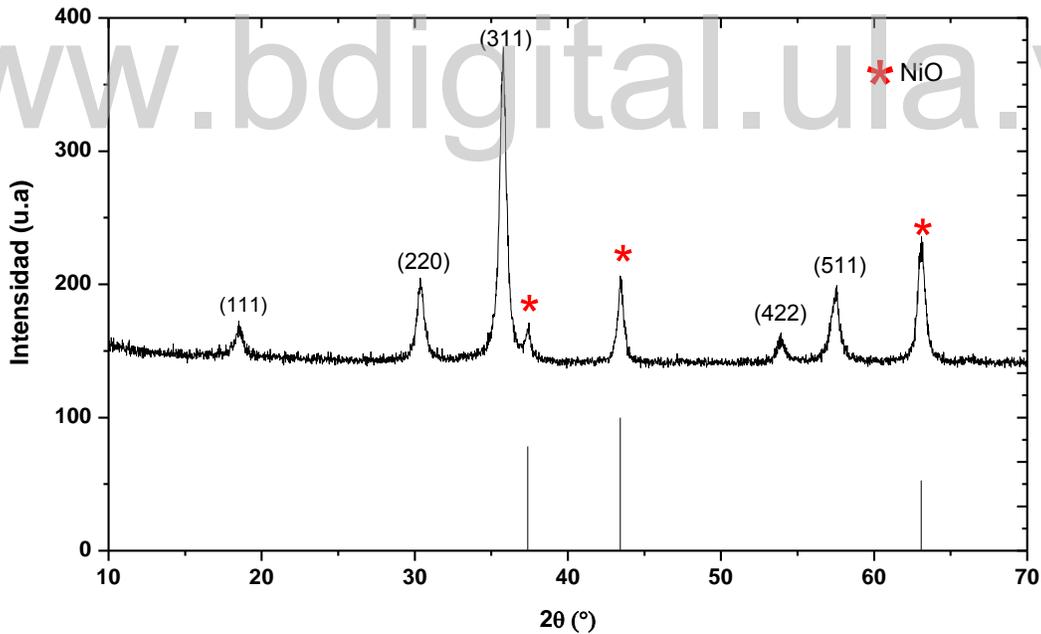


Fig. 3.5.9. Indexado del patrón de difracción de la ferrita de cobalto recubierta con óxido de níquel, calcinada a 770 °C.

Además, a partir de dos de los picos de mayor intensidad del patrón de DRX de la figura 3.5.9, se estimó el tamaño de las partículas que conforman el

nanocompuesto de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ . Mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 3.4.1) se obtuvo  $d_{311}$  17,33 nm y  $d_{220}$  13,86 nm, encontrando que el tamaño medio de los dominios cristalinos en el nanocompuesto es de 15,59 nm.

### 3.5.3. Resultados del nanocompuesto de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$

Los patrones de difracción de las partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$  recubiertas con  $\text{SiO}_2$  se presentan en las figuras 3.5.10 y 3.5.11, para las muestras sin calcinar y calcinada a 770 °C, respectivamente. En ambos patrones de difracción se observa un montículo entre 15° y 25°, el cual es originado por la fase amorfa de  $\text{SiO}_2$ . Además, en el difractograma de la figura 3.5.11 se pueden observar algunos picos característicos de la ferrita de cobalto y del óxido de níquel, entre los que destacan los máximos de difracción correspondientes a la familias de planos cristalográficos (2 2 0) y (3 3 1) de la ferrita de cobalto, y (2 0 0) del óxido de níquel. Por otro lado, es importante señalar que para el compuesto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$  no se determinó el tamaño de los dominios cristalinos, debido a las características de los difractogramas.

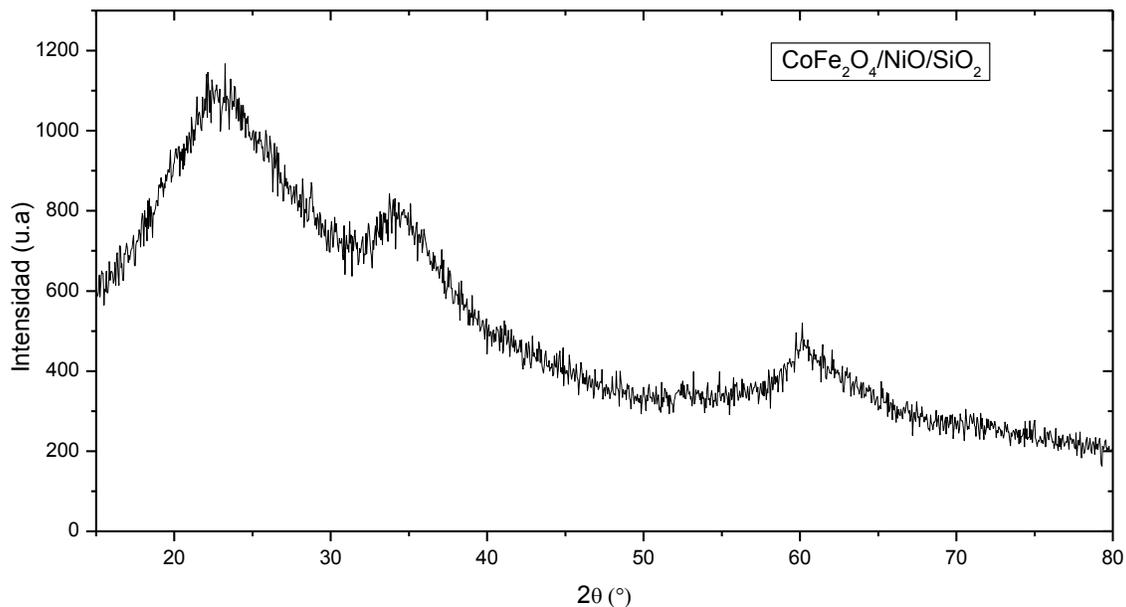


Fig. 3.5.10. Patrón de DRX del nanocompuesto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ , sin calcinar.

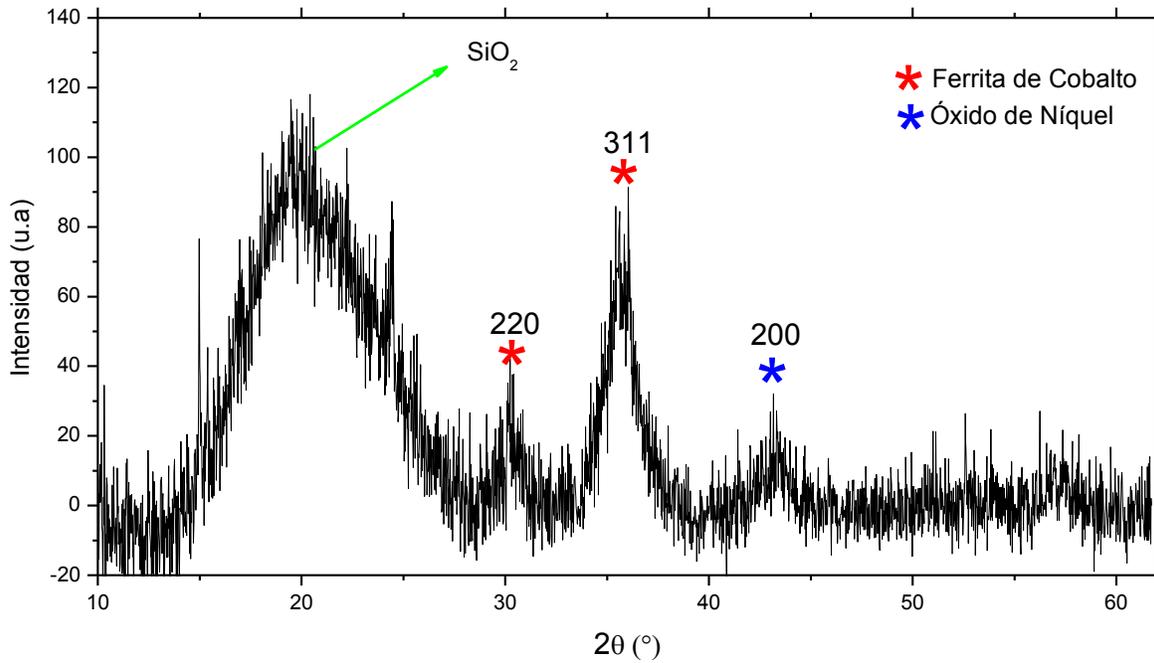


Fig. 3.5.11. Difractograma del compuesto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ , calcinado a  $770^\circ\text{C}$ .

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## Bibliografía

---

- [1] J.M. De Oca, L. Chuquisengo, H. Alarcón, síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto obtenidas por el método sol-gel, 76 (2010) 400–406
- [2] Y.I. Kim, D. Kim, C.S. Lee, Synthesis and characterization of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method, Phys. B. 337 (2003) 42–51. doi:10.1016/S0921-4526(03)00322-3.
- [3] M. Houshiar, F. Zebhi, Z. Jafari, A. Alidoust, Z. Askari, Journal of Magnetism and Magnetic Materials Synthesis of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using combustion , coprecipitation , and precipitation methods: A comparison study of size , structural , and magnetic properties, J. Magn. Mater. 371 (2014) 43–48. doi:10.1016/j.jmmm.2014.06.059.
- [4] G. Márquez, Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas de Ferritas y Cromitas de Co, Mn y Ni, 178, Universidad de Los Andes, (2014). doi:10.13140/RG.2.1.3841.2009.
- [5] E. Mazario, Síntesis electroquímica de nanopartículas de ferrita de cobalto, caracterización y aplicaciones biomédicas, Universidad Autónoma de Madrid, (2015).
- [6] G. Márquez, Caracterización estructural y propiedades magnéticas de nanopartículas de ferrita, Universidad de Los Andes (2007).
- [7] H. Smit, J. Wijn, Physical Properties of Ferrites, N. V. Philips, Holanda 1965
- [8] A. Ozols, Difracción de rayos X, Fac. Ing. Univ. Buenos Aires. (2009).
- [9] A. Gómez Roca, Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina, Universidad Complutense de Madrid, (2008).
- [10] J.P. Urquijo-Morales, Síntesis de NPs magnéticas y su implementación como ferrofluidos, Tesis, Univ. Antioquía. (2007) 79. <http://medcontent.metapress.com/index/A65RM03P4874243N.pdf>.
- [11] M. García Castrillón, Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas,

Tesis Dr. (2012) 279. <http://zaguan.unizar.es>.

- [12] K.F. Chamé, Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas, Centro de Investigaciones en Óptica, 2013.
- [13] T. Meron, Y. Rosenberg, Y. Lereah, G.M. A., Synthesis and assembly of high-quality cobalt ferrite nanocrystals prepared by a modified sol – gel technique, J. Magn. Mater. 292 (2005) 11–16. doi:10.1016/j.jmmm.2004.10.084.
- [14] J.G. Castaño, La funcionalidad de los oxidos de hierro, Universidad de Antioquia, 1997.

www.bdigital.ula.ve

## Capítulo IV

# Caracterización Química de los nanocompuestos sintetizados

### 4.1. Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido, en particular la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) que recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada [1]. La espectroscopia infrarroja (IR) se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Debido a consideraciones de tipo histórico, la unidad más usada en la espectroscopia infrarroja no es la longitud de onda ( $\lambda$ ) sino el número de onda  $\nu$  ( $\nu = 1/\lambda$ ) [2].

A partir de la espectroscopia infrarroja se puede conocer la composición de un material, utilizando el espectro IR. La región infrarroja del espectro electromagnético corresponde a frecuencias que se encuentran justo por debajo del visible, y por encima de las microondas y de las frecuencias de radar, tal como se muestra en la figura 4.1.1 [2,3].

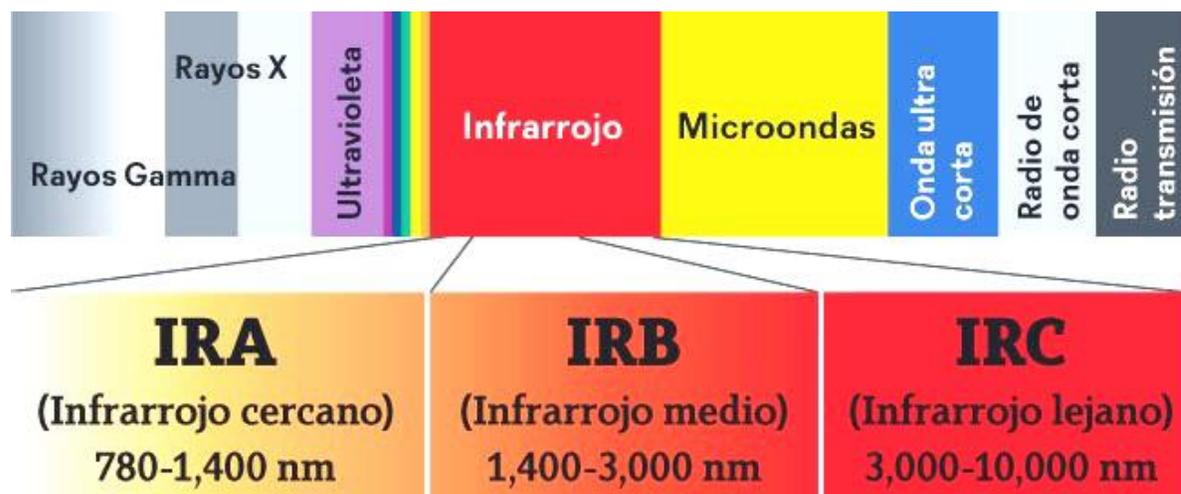


Fig. 4.1.1. Espectro infrarrojo.

La porción infrarroja del espectro electromagnético (cuya longitud de onda está comprendida aproximadamente entre los 800 y los 10000 nm) se divide en tres regiones: el infrarrojo cercano, medio y lejano, nombrados así por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente entre 400 cm<sup>-1</sup> y 10 cm<sup>-1</sup>) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente entre 4000 cm<sup>-1</sup> y 400 cm<sup>-1</sup>) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano (14000 - 4000 cm<sup>-1</sup>) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas [4].

En lo que respecta al IR medio, existen espectrofotómetros comerciales desde 1940, aunque los avances más significativos en la técnica se produjeron con el desarrollo de instrumentos que incorporan el método de la transformada de Fourier (FT-IR), lo que ha mejorado la calidad de los espectros y ha minimizado el tiempo requerido para la obtención de datos. Hoy en día, casi todos los instrumentos utilizados en espectroscopia infrarroja están equipados con sistema de análisis que utilizan transformadas de Fourier de haz sencillo [1].

Una de las grandes ventajas de la espectroscopia IR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra, independientemente del estado en que se encuentre: líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, películas, gases o superficies son algunos ejemplos. Como en otros procesos de absorción de radiación electromagnética, la interacción de la radiación infrarroja con la materia provoca en ésta alguna alteración. En el caso que nos ocupa, esta alteración guarda relación con cambios en el estado vibracional de las moléculas. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de ésta molécula. Así, entre otras aplicaciones, el espectro IR se puede usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas, mediante la comparación con espectros de referencia [2].

Las vibraciones producidas debido a la absorción de radiación infrarroja dependen de las masas de los átomos y de la rigidez del enlace. Incluso en los compuestos más sencillos, el espectro infrarrojo contiene muchas absorciones diferentes, no solamente una absorción por cada enlace. Existen diversos tipos de vibraciones, entre las cuales se encuentran: las vibraciones de tensión (que se subdividen en simétricas y asimétricas) y las vibraciones de flexión (que se subdividen en tijereteo, aleteo, balanceo y torsión) [1]. Estos seis tipos de vibraciones se muestran en la figura 4.2.1.

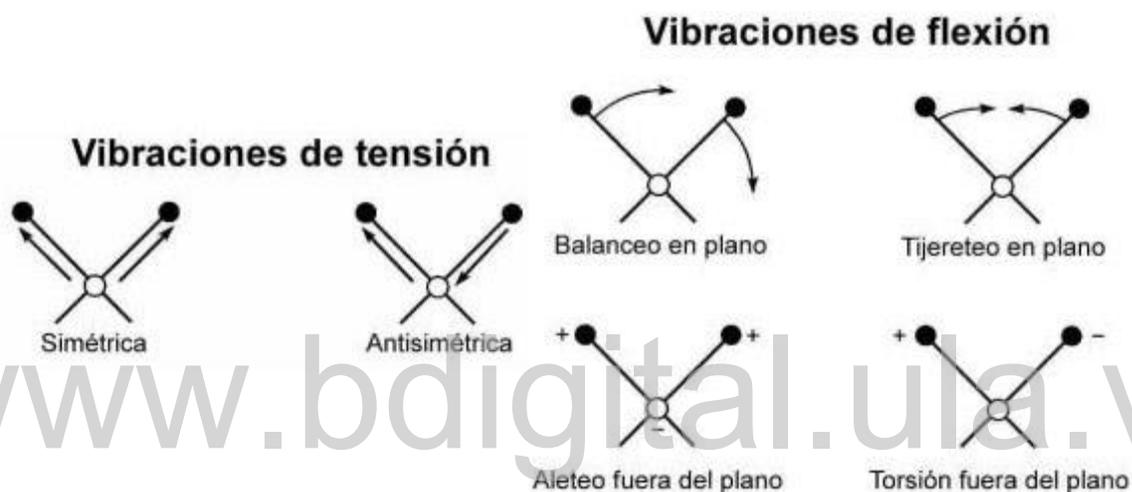


Fig. 4.1.2. Tipos de vibraciones moleculares.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como  $\text{O}_2$  y  $\text{Br}_2$ ) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo [3].

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material. En la zona del espectro electromagnético IR con números de onda entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$  se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones

derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con números de onda comprendidos entre 1300 cm<sup>-1</sup> y 400 cm<sup>-1</sup>, la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar, donde se detectan bandas de absorción derivadas de la flexión de enlaces C-H, C-O, C-N, C-C, etc. En esta región del espectro IR, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción [1,3].

Por otro lado, en 1955 R.D. Waldron [5], luego de estudiar el espectro infrarrojo de diversos óxidos metálicos, reportó que las ferritas presentan dos bandas de vibración características, ubicadas alrededor de 575 cm<sup>-1</sup> y 375 cm<sup>-1</sup>, las cuales se deben a las vibraciones M-O (metal - oxígeno) entre los iones ubicados en los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura cúbica espinela. La banda de alta frecuencia está asociada principalmente a las vibraciones entre los iones ubicados en las posiciones tetraédricas, mientras que la de baja frecuencia se asocia a la vibración de los iones situados en los intersticios octaédricos [2].

## 4.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectrofotómetros dispersivos fueron los primeros que se utilizaron, aunque muy pocos quedan activos en la actualidad para medidas de rutina en el IR medio. Estos emplean un dispositivo para seleccionar la longitud de onda con que se mide de forma sucesiva, mientras que los espectrómetros basados en la transformada de Fourier realizan la medida simultánea con todas las longitudes de

onda del espectro IR con que opere el equipo. En éstos últimos, el componente más importante es el interferómetro de Michelson que poseen, tal como se muestra en la figura 4.2.1.

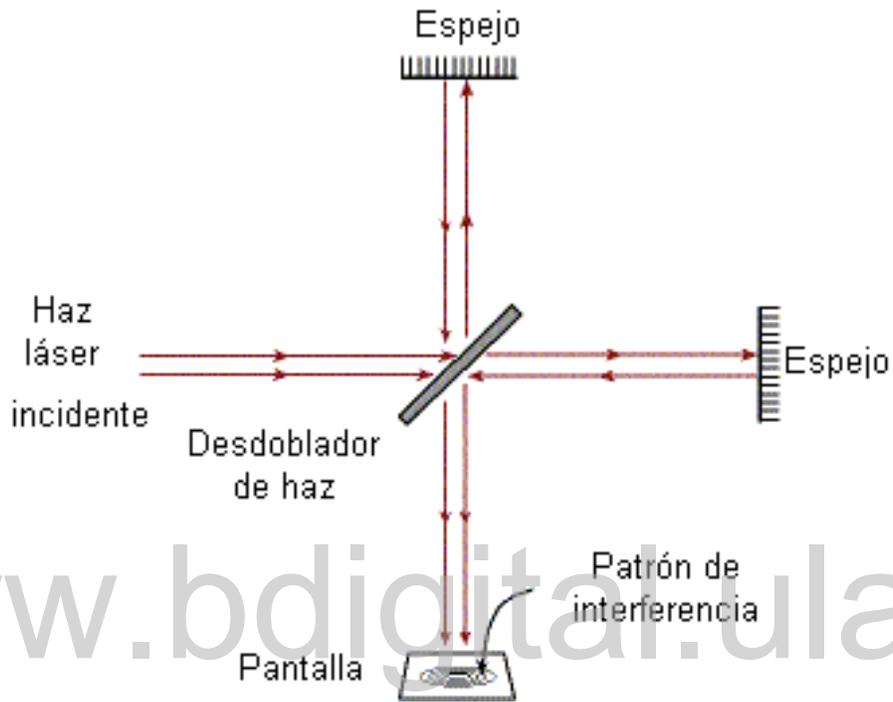


Fig. 4.2.1. Esquema del interferómetro de Michelson clásico que posee un espectrómetro FTIR.

En un interferómetro de Michelson, el haz de radiación incidente que proviene de la fuente se divide mediante un espejo semitransparente (divisor o desdoblador de haz) en dos haces parciales que se reflejan en dos espejos, uno fijo y otro móvil; luego los haces vuelven al divisor de haz y se recombinan produciendo interferencia. Un desplazamiento del espejo móvil cambia el camino óptico en ese brazo del interferómetro, introduciendo una diferencia de fase entre los haces y por tanto un cambio en la amplitud de la interferencia. La intensidad de señal que llega al detector tras atravesar la muestra, representada como función de la diferencia en la trayectoria de ambos haces (retardo) es lo que se llama interferograma. Con una radiación monocromática se obtiene una señal coseno,

que en el caso de caminos ópticos idénticos en ambos brazos proporciona una interferencia constructiva sin diferencia de fase entre los haces, y por tanto una intensidad máxima. Si la fuente suministra diferentes radiaciones, el patrón de interferencia corresponde a la suma de las señales coseno generadas por las frecuencias individuales [2].

### 4.3. Procedimiento Experimental

Las medidas de espectroscopia infrarroja se realizaron en el Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes. Se utilizó un espectrómetro de transformada de Fourier (FTIR), marca Spectrum RX1 de Perkin Elmer, como se muestra en la figura 4.3.1.



Fig. 4.3.1. Espectrómetro FTIR.

La preparación de las distintas muestras se realizó de la siguiente manera: una pequeña cantidad (1,5 mg aproximadamente) del compuesto es triturada en un mortero de ágata, junto con 90 mg de bromuro de potasio (KBr), con la finalidad de reducir de tamaño los cristales grandes y obtener una mezcla homogénea. Esta mezcla fue comprimida en un troquel, mediante el uso de una prensa hidráulica, a

14000 psi, con la finalidad de formar una pastilla compacta translúcida por la que debe pasar el haz IR del espectrómetro.

Luego de formar la pastilla se coloca dentro del equipo y con el software de adquisición de datos se obtiene el espectro de absorción que luego es analizado detalladamente.

## 4.4. Resultados y Discusiones

Los espectros FTIR de los distintos nanocompuestos (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/SiO<sub>2</sub>), secados a 100 °C y calcinados 770 °C, se muestran en las figuras 4.4.1-4.4.6. En dichos espectros se identifican distintas bandas de absorción, la cuales se encuentran tabuladas en la tablas 4.4.1-4.4.6.

### Resultados para el CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

En las figuras 4.4.1 y 4.4.2 se muestran los espectros de absorción para la muestra de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, secada a 100°C y calcinada a 770°C, respectivamente. En la figura 4.4.1 se pueden observar distintas bandas de absorción, siendo las más notables las indicadas en el espectro y tabuladas en la tabla 4.4.1. La banda situada alrededor de 3364 cm<sup>-1</sup> se asocia a vibraciones de enlaces O-H, lo que sugiere la presencia de agua y/o alcohol en la muestra. Las bandas observadas a 2922, 2850, 1730 y 1620 cm<sup>-1</sup> se deben a vibraciones de enlaces N-H, lo que se atribuye a la presencia de aminas e iones de amonio. A 1384 cm<sup>-1</sup> se puede notar una banda muy pronunciada, la cual indica la presencia de compuestos nitro (NO<sub>3</sub>). Por último, se aprecian dos bandas ubicadas en 600 y 450 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a la huella dactilar del compuesto, ya que son producto de vibraciones M-O (M=Co, Fe) entre los cationes metálicos y los aniones de oxígeno. Estos últimos resultados están de acuerdo con los reportados en la literatura por *R. Waldron, et al* [5], para los óxidos espinela; ellos atribuyen las

bandas de altas frecuencias (cercasas a  $600\text{ cm}^{-1}$ ) a las vibraciones entre los iones ubicados en los sitios tetraédricos, mientras que las bandas localizadas alrededor de  $450\text{ cm}^{-1}$  las asocian a vibraciones de los iones ubicados en los sitios octaédricos.

Las bandas observadas, diferentes a las correspondientes a vibraciones M-O, indican que en el compuesto sintetizado existen impurezas, como agua, alcohol, aminas e iones de amonio y compuestos nitro. Las moléculas de agua y alcohol presentes en la muestra pudieron haber quedado luego de los procesos de síntesis, lavado y secado; las aminas y los compuestos de nitrógeno son subproductos de las reacciones químicas de la síntesis.

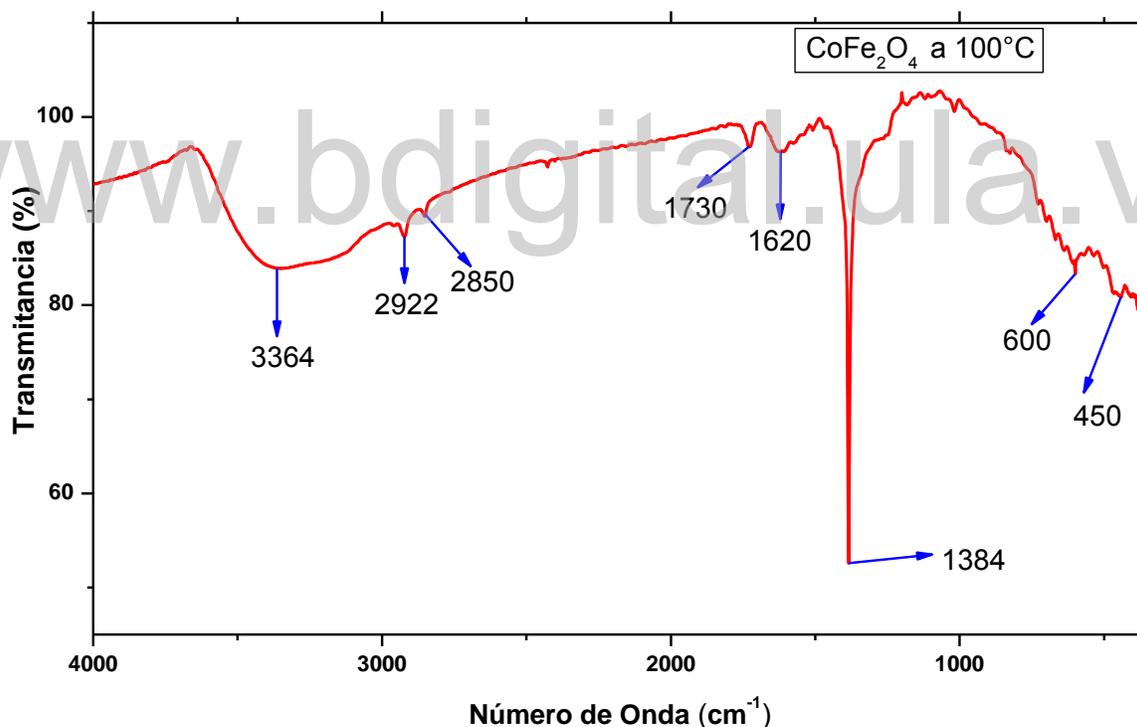


Fig. 4.4.1. Espectro FTIR de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , secada a  $100^\circ\text{C}$ .

Tabla 4.4.1. Información de las bandas de absorción observadas en el espectro FTIR de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , secadas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Banda de Absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )	Enlace	Tipo de Vibración
3364	O-H	Tensión
2922	N-H	Tensión
2850	N-H	Tensión
1730	N-H	Flexión
1620	N-H	Flexión
1384	N-O	Flexión
600	Co-O, Fe-O	Tensión
450	Co-O, Fe-O	Tensión

En la figura 4.4.2 se presenta el espectro FTIR de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  calcinada a  $770\text{ }^\circ\text{C}$ , donde se puede apreciar que dicho espectro cambia totalmente con respecto al de la muestra secada a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , que se mostró en la figura 4.4.1. Este espectro revela que las impurezas se redujeron casi en su totalidad, debido al tratamiento térmico aplicado. Por otro lado, en la zona de la huella dactilar, específicamente en  $553$ ,  $477$  y  $434\text{ cm}^{-1}$ , se pueden apreciar las bandas correspondientes a las vibraciones M-O (M=Co, Fe) entre los cationes metálicos y los aniones de  $\text{O}^{2-}$ . Tal como se mencionó antes, de acuerdo con diversos trabajos de investigación publicados, comenzando por el de *R. Waldron, et al* [5], las bandas observadas a  $553\text{ cm}^{-1}$  y  $434\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones entre los iones ubicados en los sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. Por otro lado, la banda ubicada a  $477\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones Fe-O, entre los iones que forman la fase de hematita [6].

En la tabla 4.4.2 se listan las bandas de absorción observadas e indicadas en el espectro.

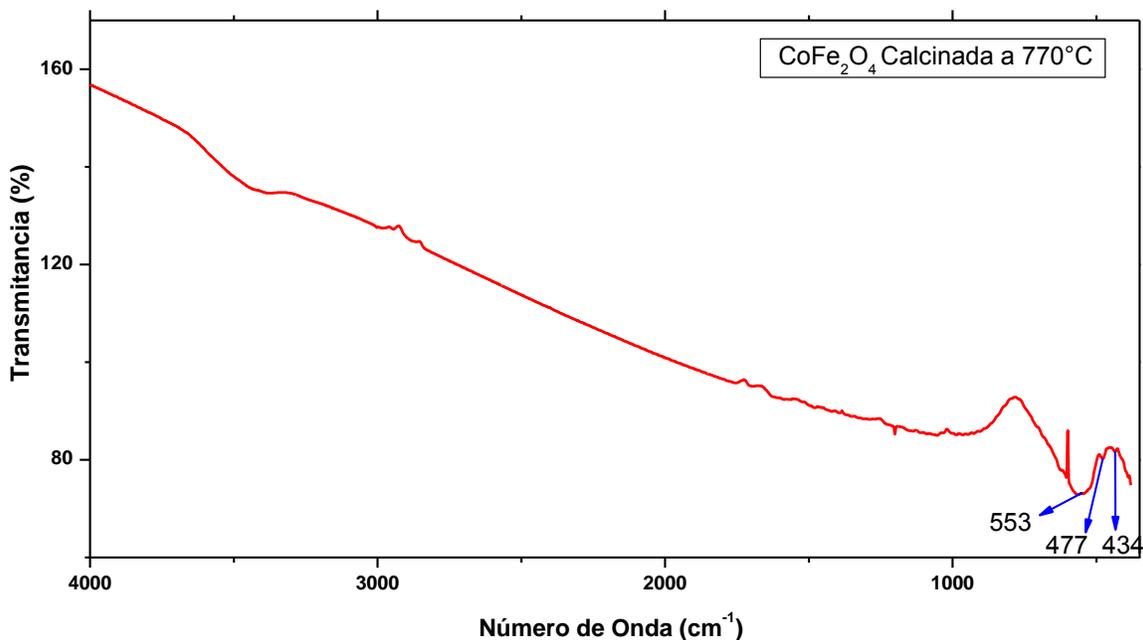


Fig. 4.4.2. Espectro FTIR de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , calcinada a 770 °C.

Tabla 4.4.2. Información de las bandas de absorción observadas en el espectro FTIR de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , calcinadas a 770 °C.

Banda de Absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )	Enlace	Tipo de Vibración
<b>553</b>	Co-O, Fe-O	Tensión
<b>477</b>	Fe-O	Tensión
<b>434</b>	Co-O, Fe-O	Tensión

## Resultados para el compuesto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$

En las figuras 4.4.3 y 4.4.4 se muestran los espectros FTIR del nanocompuesto sintetizado de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ , secado a 100°C y calcinado a 770°C, respectivamente. En la figura 4.4.3, la banda situada alrededor de 3417  $\text{cm}^{-1}$  se asocia a vibraciones de enlaces O-H, lo que sugiere la presencia de agua y/o alcohol en la muestra. Las bandas observadas a 2922, 2427 y 1629  $\text{cm}^{-1}$  se deben a vibraciones de enlaces N-H, atribuidas a la presencia de aminas e iones de

amonio. A  $1384\text{ cm}^{-1}$  se puede notar una banda muy pronunciada, la cual indica la presencia de compuestos nitro ( $\text{NO}_3$ ). Finalmente, en la última zona del espectro se aprecian dos bandas ubicadas a  $612$  y  $458\text{ cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a la zona de la huella dactilar de compuesto, ya que son producto de vibraciones M-O (M=Co, Fe, Ni) entre los cationes metálicos y los aniones de oxígeno. Estas dos últimas bandas son muy cercanas a las reportadas por *R. Waldron, et al* [5], las cuales son originadas por las vibraciones entre los iones localizados en los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura espinela. De igual forma en dicho espectro se observar las vibraciones Ni-O ubicadas alrededor de  $585$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ . En la tabla 4.4.3 se listan todas las bandas de absorción observadas en el espectro de la figura 4.4.3, correspondientes a la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ , sintetizada y secada a una temperatura de  $100^\circ\text{C}$ .

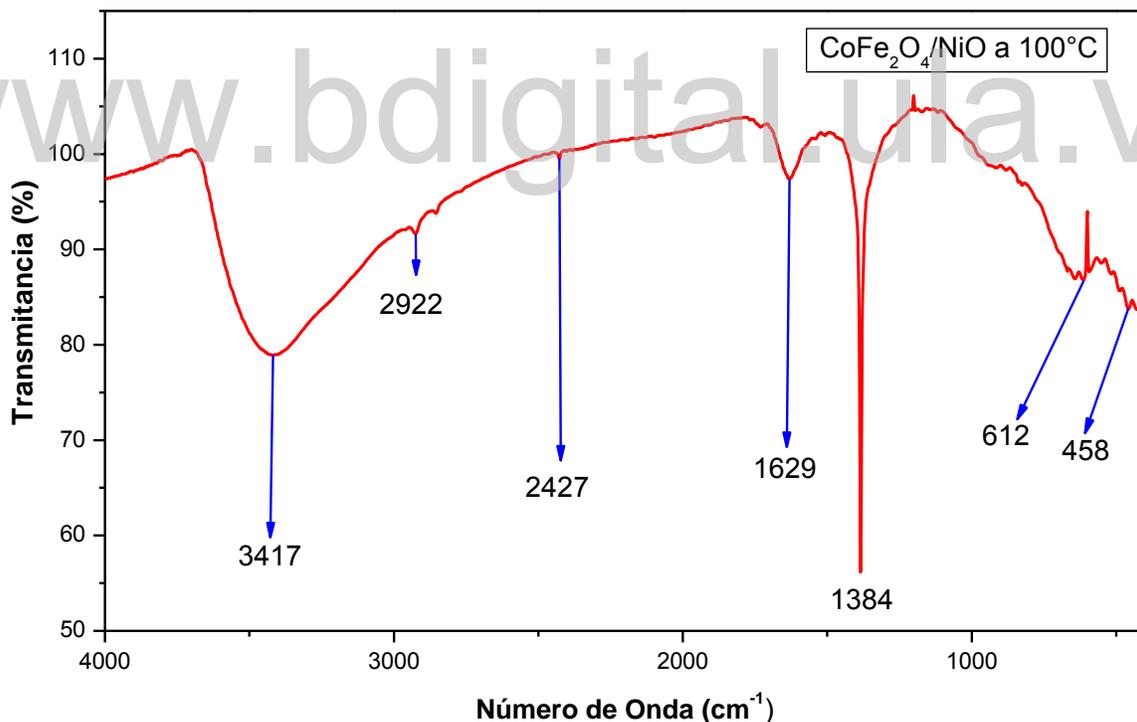


Fig. 4.4.3. Espectro FTIR de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ , secada a  $100^\circ\text{C}$ .

Tabla 4.4.3. Información de las bandas de absorción observadas en el espectro FTIR de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ , secadas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Banda de Absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )	Enlace	Tipo de Vibración
<b>3417</b>	O-H	Tensión
<b>2922</b>	N-H	Tensión
<b>2427</b>	N-H	Tensión
<b>1629</b>	N-H	Flexión
<b>1384</b>	N-O	Flexión
<b>612</b>	Co-O, Fe-O	Tensión
<b>458</b>	Co-O, Fe-O	Tensión

En la figura 4.4.4 se observa el espectro FTIR de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$  calcinada a  $770\text{ }^\circ\text{C}$ . De igual forma que en la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  calcinada, con el tratamiento térmico aplicado se logró eliminar gran parte de las impurezas, quedando sólo algunas bandas, entre las que destacan las ubicadas en 1385, 1200 y  $997\text{ cm}^{-1}$ , tal como se indica en el espectro y se muestra en la tabla 4.4.4. Las dos primeras bandas están relacionadas con vibraciones de enlaces N-O, es decir, se deben a la presencia de compuestos nitro en la muestra. La banda de absorción ubicada en  $997\text{ cm}^{-1}$  se debe a vibraciones N-H, lo que indica la presencia de aminas en el compuesto.

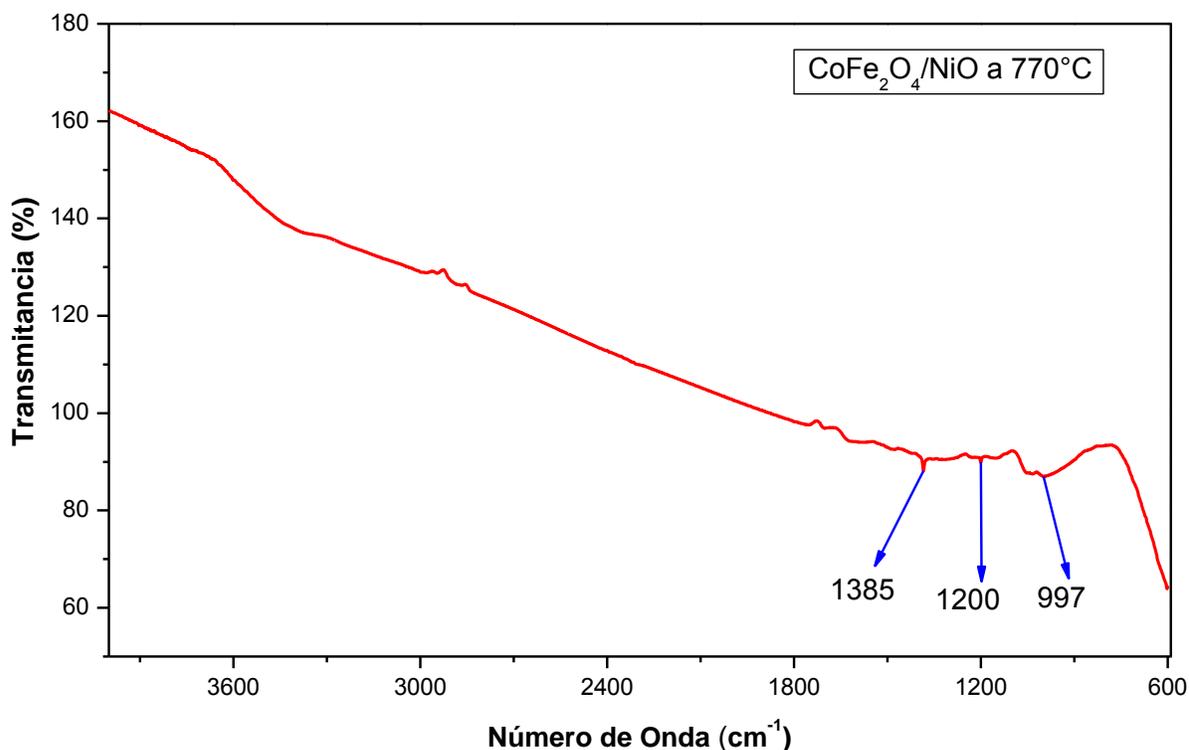


Fig. 4.4.4. Espectro FTIR de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ , calcinada a  $770^\circ\text{C}$ .

Tabla 4.4.4. Información de las bandas de absorción observadas en el espectro FTIR de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ , calcinadas a  $770^\circ\text{C}$ .

Banda de Absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )	Enlace	Tipo de Vibración
1385	N-O	Flexión
1200	N-O	Tensión
997	N-H	Tensión

### Resultados para el naocomposito $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$

En las figuras 4.4.5 y 4.4.6 se muestran los espectros FTIR del nanocompuesto de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ , sin calcinar y calcinado a  $770^\circ\text{C}$ , respectivamente. En el espectro de la figura 4.4.5 se pueden observar varias bandas de absorción, identificadas y tabuladas en la tabla 4.4.5. Las bandas de absorción cercanas a  $3438$  y  $3151\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de tensión y flexión del grupo O-H, lo que significa que hay presencia de agua y/o alcoholes en la muestra, lo que se

esperaba debido a que dicha muestra se secó totalmente, a temperatura ambiente, durante el proceso de síntesis. La banda localizada a  $1634\text{ cm}^{-1}$  está asociada con vibraciones de enlaces N-H (aminas), mientras que la ubicada a  $1384\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones del tipo N-O ( $\text{NO}_3$ ), lo que significa que hay presencia de compuestos nitro en el material sintetizado. Las bandas de absorción ubicadas en  $1091$ ,  $794$  y  $602\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de Si-O, características de la sílice presente en el nanocompuesto. Por último la banda ubicada a  $469\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones del tipo M-O (M=Co, Fe, Ni). Estas últimas bandas corresponden a las vibraciones entre los iones correspondientes a la composición química esperada para el compuesto, lo que confirma que el recubrimiento de sílice se formó en el nanocomposito.

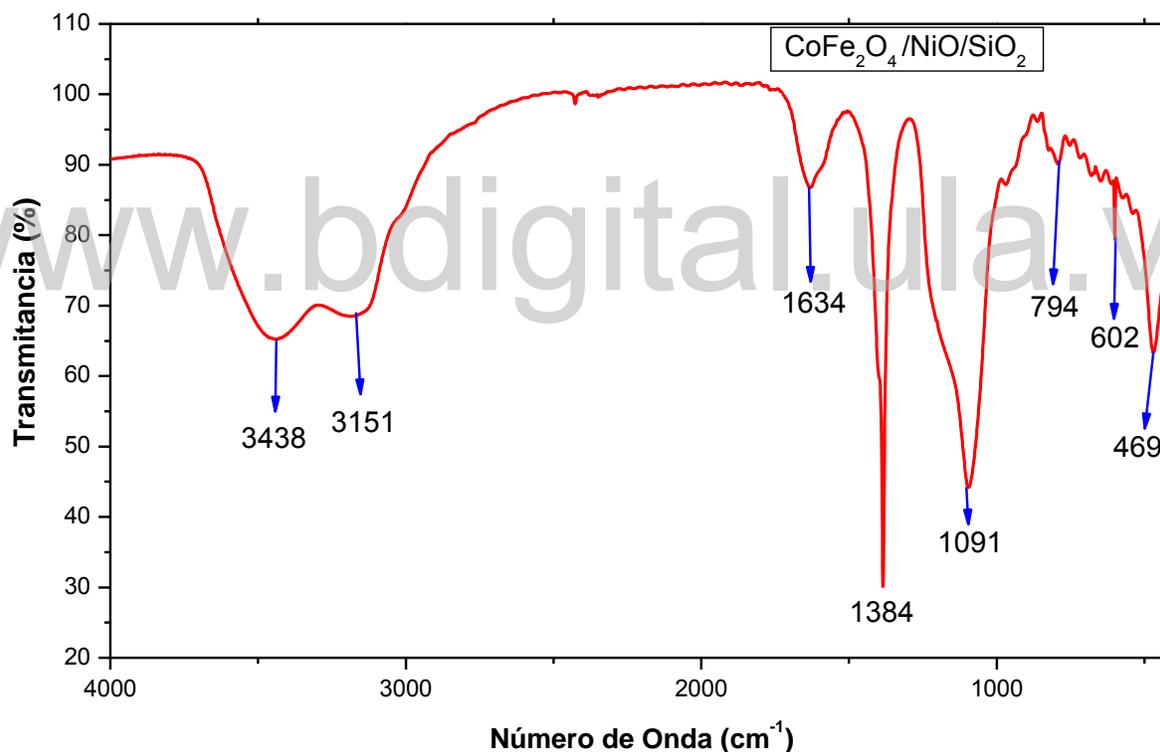


Fig. 4.4.5. Espectro FTIR de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ , sin calcinar.

Tabla 4.4.5. Información de las bandas de absorción observadas en el espectro FTIR de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$  sintetizadas.

Banda de Absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )	Enlace	Tipo de Vibración
3438	O-H	Tensión
3151	O-H	Flexión
1634	N-H	Tensión
1384	N-O	Flexión
1091	Si-O	Flexión
794	Si-O	Tensión
602	Si-O	Tensión
469	Co-O, Fe-O	Tensión

En la figura 4.4.6 se muestra el espectro FTIR de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$  calcinada a  $770^\circ\text{C}$ , donde se puede apreciar que dicho espectro cambia totalmente con respecto al mostrado en la figura 4.4.4, lo que se debe al tratamiento térmico aplicado, el cual reduce considerablemente las impurezas de la muestra; sin embargo, se aprecian una cierta cantidad de bandas de absorción las cuales están identificadas y tabuladas en la tabla 4.4.6. La banda ubicada alrededor de  $3441\text{ cm}^{-1}$  se asocia a vibraciones de enlace O-H, lo que nos sugiere la presencia de agua y/o alcohol en la muestra. La banda localizada en  $1631\text{ cm}^{-1}$  está asociada con vibraciones del grupo N-H (aminas), mientras que la banda ubicada en  $1385\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones del tipo N-O ( $\text{NO}_3$ ), lo que sugiere la presencia de compuestos nitro en el composito. Las bandas ubicadas en  $1096$  y  $804\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de enlaces Si-O, propias de la sílice presente en la muestra. Estos últimos resultados están de acuerdo a lo reportado por *T. Dippong, et al* [7], confirmando la formación del recubrimiento con sílice. Por último, la banda localizada a  $470\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones del tipo M-O (M=Co, Fe).

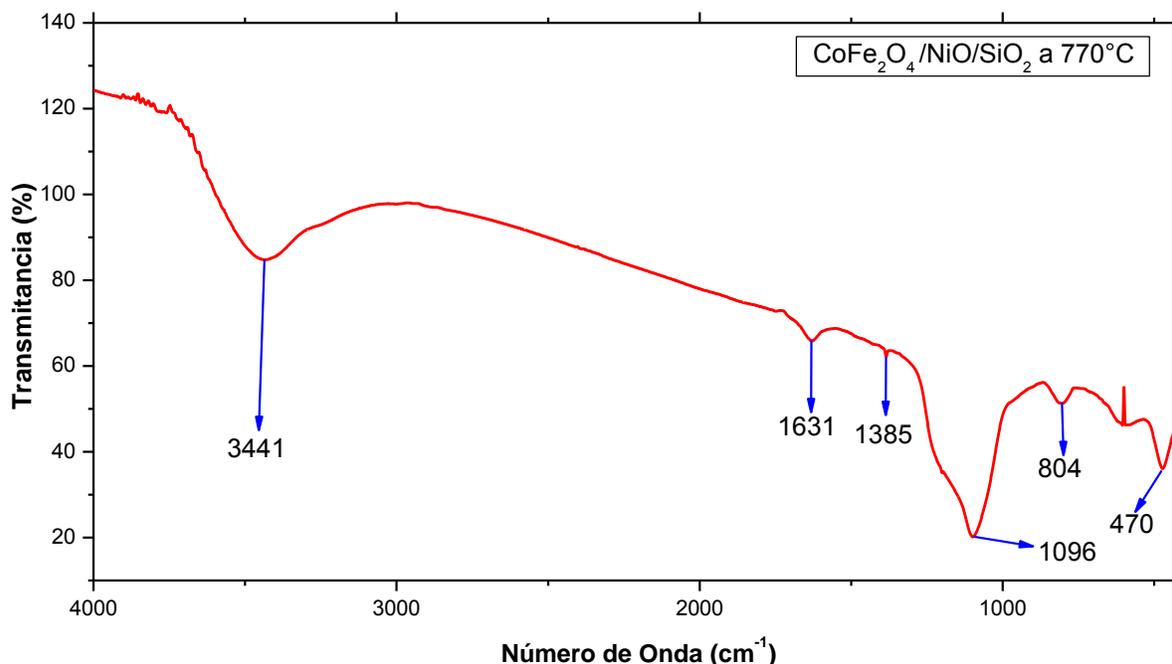


Fig. 4.4.6. Espectro FTIR de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ , calcinada a  $770^\circ\text{C}$ .

Tabla 4.4.6. Información de las bandas de absorción observadas en el espectro FTIR de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ , calcinadas a  $770^\circ\text{C}$ .

Banda de Absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )	Enlace	Tipo de Vibración
<b>3441</b>	O-H	Tensión
<b>1631</b>	O-H	Tensión
<b>1385</b>	N-H	Tensión
<b>1096</b>	Si-O	Flexión
<b>804</b>	Si-O	Flexión
<b>470</b>	Co-O, Fe-O	Tensión

## 4.5 Espectroscopia de Dispersión de Energía

Después del descubrimiento de los rayos x, en 1895, fue evidente que las energías de estos rayos están íntimamente relacionadas con la estructura atómica de los materiales que los emiten. Dado que la estructura atómica de cada elemento químico es distinta, es de esperarse que, si se le estimula

apropiadamente, cada elemento emita un patrón (o espectro) diferente de rayos X, que haga posible su identificación. Antes de 1920 dichos patrones característicos ya se habían observado y registrado para la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Sin embargo, su uso se mantenía reservado para un círculo muy reducido, debido al escaso número de equipos de costo accesible y utilidad práctica [8].

En 1948 se fabricó el primer espectrómetro comercial. En este equipo, la muestra se estimula por un haz de rayos X: cuando los átomos excitados regresan a su estado base, emiten su patrón característico de rayos X, los cuales se separan de acuerdo a su longitud de onda (de manera equivalente a la dispersión de la luz blanca) por medio de un cristal, identificándose así la huella de cada elemento presente en la muestra. Como la separación de los rayos X se hace en base a su longitud de onda, esta técnica se llama espectroscopia de rayos x por dispersión de longitud de onda (conocida como WDS por sus siglas en inglés, *Wavelength Dispersive Spectroscopy*) [8].

En los sesenta, el laboratorio de Lawrence Berkeley desarrolló un detector semiconductor de silicio que puede separar un haz de rayos x de acuerdo a la energía (no a la longitud de onda); esta técnica se llama, por lo tanto, espectroscopia de rayos x por dispersión de energía (conocida como EDS por sus siglas en inglés, *Energy Dispersive Spectroscopy*). Ambas técnicas (WDS y EDS) tienen ventajas y desventajas respectivas. Por ejemplo, se dice que EDS es más rápida, porque requiere menos tiempo para la adquisición de espectros [8].

Dentro del equipo, la muestra es estimulada por un haz de electrones, el cual es acelerado por una diferencia de potencial que va típicamente desde 1 keV hasta 30 keV. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, se produce una gran variedad de señales en respuesta a dicho estímulo, entre ellas: luz (llamada catodoluminiscencia), electrones (secundarios y retrodispersados), rayos X (característicos y de Bremsstrahlung), calentamiento, etc. En equipos sofisticados

se pueden analizar muchas de esas señales, pero por lo general los instrumentos sólo cuentan con dos o tres detectores. La combinación más común que se puede tener es un detector de electrones secundarios para producir una imagen, junto con un espectrómetro por dispersión de energía para analizar los rayos X producidos y hacer un análisis químico cualitativo y/o cuantitativo de la composición química de la muestra [8].

## 4.6 Procedimiento Experimental

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es capaz de obtener imágenes de una muestra mediante el barrido de la misma con un haz focalizado de electrones. Los electrones interactúan con la muestra produciendo varios tipos de señales que son recogidas por los detectores y tras su análisis se obtienen imágenes de la topografía de la muestra y espectros de la composición de la misma.

El microscopio electrónico de barrido, modelo INSPECT-F50, permite obtener imágenes de alta resolución, tanto de electrones secundarios como de electrones retrodispersados, así como realizar análisis químicos mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos x (EDS).

Para la toma de datos con el equipo mencionado, las medidas se realizaron de forma puntual, en tres puntos aleatorios para cada muestra, y para cada punto se registró un espectro específico para su posterior análisis.



Fig. 4.6.1. Microscopio electrónico de barrido Inspect F50.

## 4.7 Resultados y Discusiones

En la figura 4.7.1 se muestra el espectro de EDS de un sitio aleatorio de la muestra  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , del cual se obtiene que el nanocompuesto en estudio posee una composición química formada por Co, Fe y O, tal como era de esperarse. Los picos de C y Si que aparecen en el espectro se deben a la composición química del portamuestras.

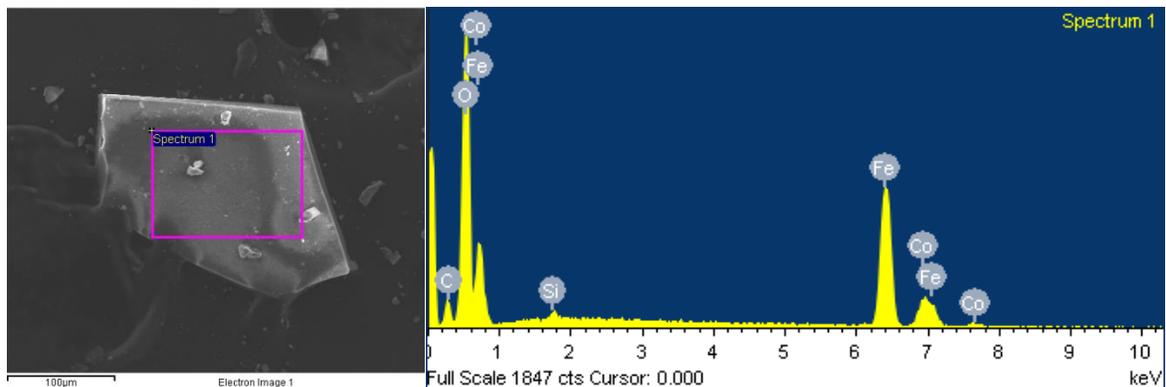


Fig. 4.7.1. Espectro EDS del compuesto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , obtenido de la zona indicada en la micrografía.

La cuantificación química realizada a partir de los espectros EDS para la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se encuentra en la tabla 4.7.1, donde se pueden observar los porcentajes máscicos y atómicos de los elementos presentes en los nanocompuestos. La relación máscica experimental promedio entre el Fe y Co obtenida fue de 4,7, la cual tiene una de discrepancia de 235% con respecto al valor nominal (2). Este resultado indica que el compuesto posee un contenido de hierro en exceso, o déficit de cobalto. Este resultado está de acuerdo con la información obtenida de difracción de rayos X, donde se encontró la presencia de una segunda fase de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , producida por la existencia de un exceso de hierro en el compuesto sintetizado.

Tabla 4.7.1. Cuantificación química obtenida mediante el estudio de EDS en la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizada.

Elemento	% Máscico	% Atómico
O	42,8	72,5
Fe	46,8	22,7
Co	10,3	4,8

Uno de los motivos del exceso en la concentración de hierro es que durante la síntesis, mientras se producía el precipitado, posiblemente gran parte de los iones de Co no reaccionaron formando los monómeros y núcleos de ferrita de cobalto, creando las condiciones para que los cationes de  $\text{Fe}^{3+}$  se unieran formando monómeros y núcleos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

En la figura 4.7.2 se muestra el espectro de EDS registrado en un sitio aleatorio de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ , del cual se puede apreciar que el nanocompuesto tiene en su composición química los siguientes compuestos: Co, Fe, Ni, Si y O. El Co, Fe y Ni son propios del compuesto sintetizado, mientras que el Si corresponde a la composición química del portamuestras.

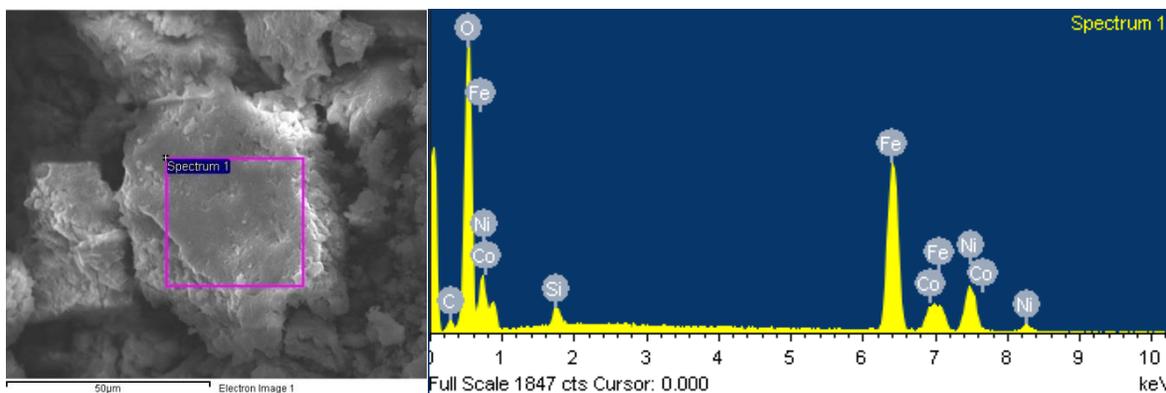


Fig. 4.7.2. Espectro EDS del compuesto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ , obtenido de la zona indicada en la micrografía.

La cuantificación química obtenida a partir de los espectros EDS para la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ , se presenta en la tabla 4.7.2, donde se encuentran los porcentajes másicos y atómicos de los elementos presentes en el nanocompuesto.

Tabla 4.7.2. Cuantificación química obtenida mediante el estudio de EDS en la muestra sintetizada de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ .

Elemento	% Másico	% Atómico
<b>O</b>	35,9	66,1
<b>Si</b>	1,5	1,6
<b>Fe</b>	39,7	21,0
<b>Co</b>	6,2	3,1
<b>Ni</b>	16,6	8,3

En la figura 4.7.3 se muestra el espectro de EDS, registrado en un sitio aleatorio del nanocompuesto de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ , del cual se puede apreciar que el nanocompuesto tiene en su composición química los siguientes compuestos: Co, Fe, Ni, Si y O.

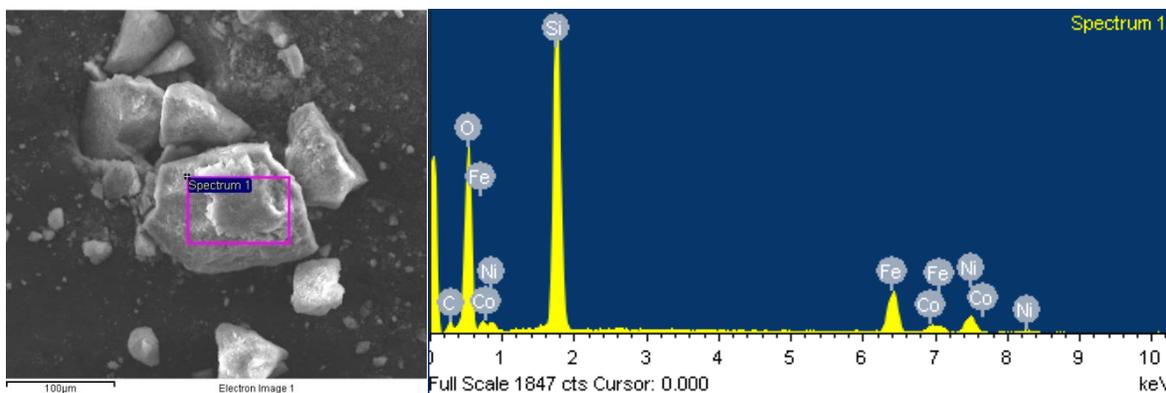


Fig. 4.7.3. Espectro EDS del compuesto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ , obtenido de la zona indicada en la micrografía.

La cuantificación química a partir de los espectros de EDS para la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$  se presenta en la tabla 4.7.3, donde se encuentran los porcentajes másicos y atómicos de los elementos presentes en el nanocompuesto. En el espectro se puede apreciar que la intensidad del pico de Si es mayor que la del resto de los elementos, lo que sugiere que se formó el recubrimiento de sílice en el compuesto.

Tabla 4.7.3. Cuantificación química obtenida mediante el estudio de EDS en la muestra sintetizada de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ .

Elemento	% Másico	% Atómico
<b>O</b>	50,6	69,5
<b>Si</b>	26,5	22,3
<b>Fe</b>	12,4	4,9
<b>Co</b>	1,90	0,7
<b>Ni</b>	6,5	2,4

## Bibliografía

---

- [1] J. Cortés Rodicio, Espectroscopia de Transformada de Fourier, (2006) 1–46.
- [2] G. Márquez, Caracterización estructural y propiedades magnéticas de nanopartículas de ferrita, vol. 4, Universidad de Los Andes 2007, (2007).
- [3] A. Gómez Roca, Preparacion de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina, Universidad Complutense de Madrid, (2008).
- [4] J.P. Urquijo-Morales, Síntesis de NPs magnéticas y su implementación como ferrofluidos, Tesis, Univ. Antioquía. (2007) 79.
- [5] R.D. Waldron, Infrared Spectra of Ferrites, Phys. Rev. 99 (1955) 1727–1735.
- [6] M.D.L. Ángeles, L. Lascano, precipitación controlada Materiales y métodos, Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros, Departamento de Ciencias de Alimentos y Biotecnología (DECAB) 91–99,
- [7] T. Dippong, E. Andrea, O. Cadar, A. Mesaros, G. Borodi, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Sol-gel synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites – insights into the thermal decomposition process of precursors, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 125 (2017) 169–177. doi:10.1016/j.jaap.2017.04.005.
- [8] M. Avalos Borga, "Que es y para qué sirve un espectrometro de rayos X" , Divulgare, agosto 1993.

## Capítulo V

---

### Morfología y Tamaño de las Nanopartículas

La morfología y el tamaño de las nanopartículas se pueden estudiar mediante la técnica de microscopía electrónica. Con los avances de los estudios de Louis de Broglie acerca de las propiedades ondulatorias de la materia, al concluir que el aumento de un objeto depende de la longitud de onda de la luz con que se ilumine, los científicos de la época empezaron a probar distintas fuentes de iluminación, como rayos-x de muy pequeña longitud de onda (0,5 nm), sin tener éxito ya que no pudieron enfocar estos rayos. Sin embargo, las investigaciones sobre difracción electrónica continuaron, sentándose las bases para la construcción del primer microscopio electrónico, el cual fue desarrollado por Ernst Ruska y Max Knoll entre 1925 y 1930 [1].

#### 5.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

El microscopio electrónico se compone de un sistema de vacío, una pantalla donde se proyecta una imagen aumentada de la muestra y una cámara fotográfica o pantalla de ordenador para registrar la imagen. Dentro del sistema de vacío se encuentra un cañón que produce un haz de electrones y un sistema de lentes electromagnéticas. Particularmente, este equipo utiliza electrones en vez de fotones o luz visible para formar imágenes de objetos diminutos. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar una capacidad de aumento muy superior a los microscopios convencionales (hasta 500.000 aumentos comparados con los 1000 aumentos de los mejores microscopios ópticos), debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones [2,3].

El microscopio electrónico de transmisión fue desarrollado por Ernst Ruska y colaboradores, quienes se basaron en los estudios de Louis de Broglie acerca de

las propiedades ondulatorias de la materia, siendo comercializado en 1939 por Siemens. El microscopio electrónico más sencillo es muy similar al microscopio óptico; ambos tienen lentes condensadoras para concentrar la iluminación sobre la muestra [3,4].

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia la muestra en estudio. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el espécimen y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada en una placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás de la muestra a visualizar. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar la imagen del objeto hasta un millón de veces. En la figura 5.1.1 se puede observar el esquema fundamental de un microscopio electrónico de transmisión.

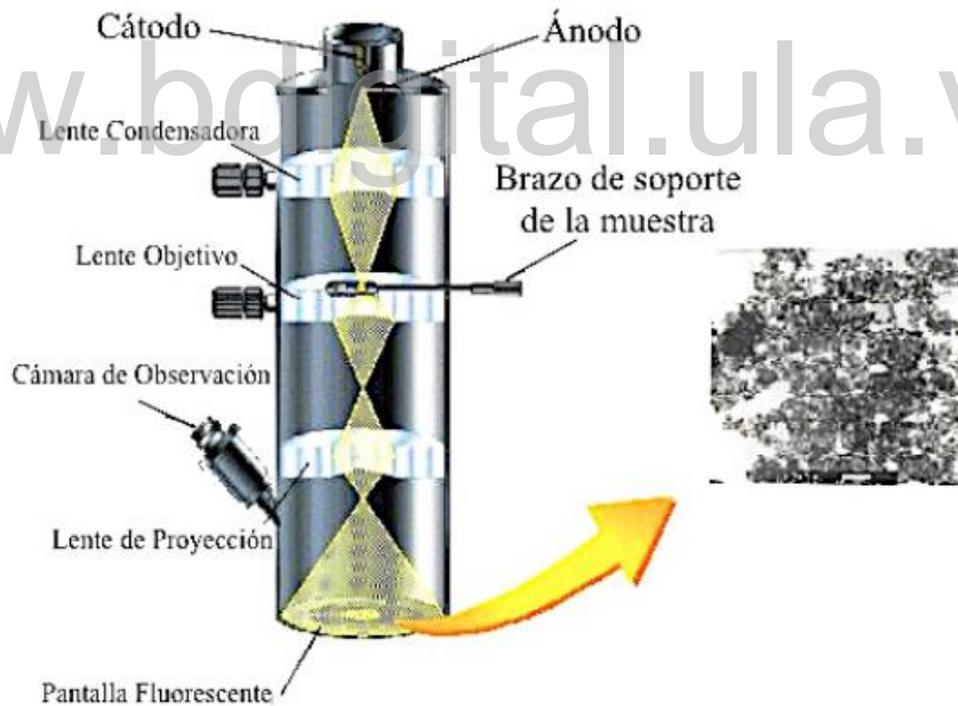


Fig.5.1.1. Esquema interno de un microscopio electrónico de transmisión

Las partes principales de un microscopio electrónico son:

- Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada.
- Lentes magnéticas o electroimanes para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones.
- Sistema de vacío, el cual es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior del microscopio.
- Sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones.

Variando la intensidad de la corriente a la lente objetivo, se consigue el efecto de variar la distancia focal de la lente continuamente, lo cual es similar al sistema de "zoom" de un equipo óptico. Sin embargo, normalmente se preselecciona la corriente deseada. Se pueden ajustar los voltajes de aceleración de los electrones en una gama que incluye 40, 60, 80 y 100 kV. Las imágenes obtenidas a partir de MET son una especie de sombras definidas de las partículas, es decir, están en dos dimensiones, permitiendo mayor precisión para realizar medidas del tamaño de las partículas [2].

## 5.2. Procedimiento Experimental

Se empleó un microscopio electrónico de transmisión FEI Tecnai T20, como el que se muestra en la figura 5.2.1; este equipo trabaja con un voltaje de 200 y 300 KV, a su vez está equipado con un cañón de emisión de campo y una lente objetivo SuperTwin, la cual permite llegar una resolución de 0,19 nm.



Fig. 5.2.1. Microscopio electrónico de transmisión.

### 5.3. Resultados y Discusiones

En la figura 5.3.1 se muestran dos micrografías del nanocompuesto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , obtenidas mediante MET, donde se pueden observar un gran número de partículas muy aglomeradas, lo que se debe posiblemente al proceso de secado realizado para obtener el nanocompuesto en forma de polvo. Además, en las micrografías se puede observar que algunas de las partículas tienen una forma esférica, sin embargo la mayoría presentan formas irregulares.

El tamaño de las partículas observadas en la figura 5.3.1 se midió empleando el programa Digital Micrograph, obteniendo una distribución de tamaños del tipo log-normal, como se muestra en la figura 5.3.2. El tamaño medio de las nanopartículas del compuesto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se determinó a partir del histograma, obteniendo un tamaño de partícula de 3,8(2) nm. Este resultado era de esperarse, ya que estas partículas no fueron tratadas térmicamente con un proceso de calcinación. Además, como se mostró en el capítulo III, los resultados de DRX revelaron que el nanocompuesto de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (secado a  $100^\circ\text{C}$ ) debía estar

formado por partículas muy pequeñas, lo que queda confirmado con el estudio de MET realizado.

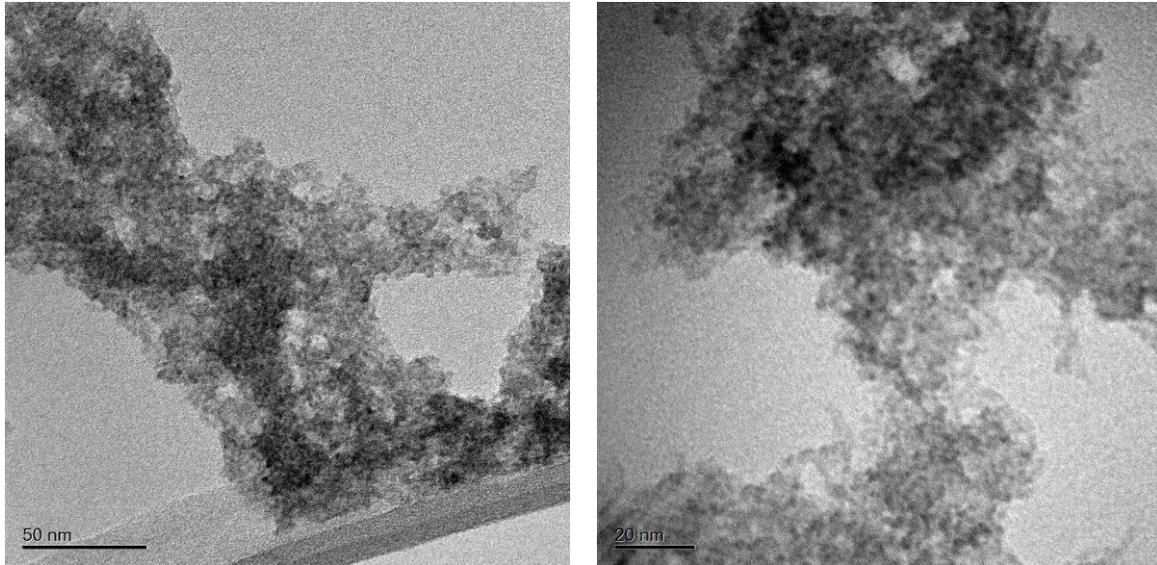


Fig. 5.3.1. Micrografías de MET para la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , secada a  $100^\circ\text{C}$ .

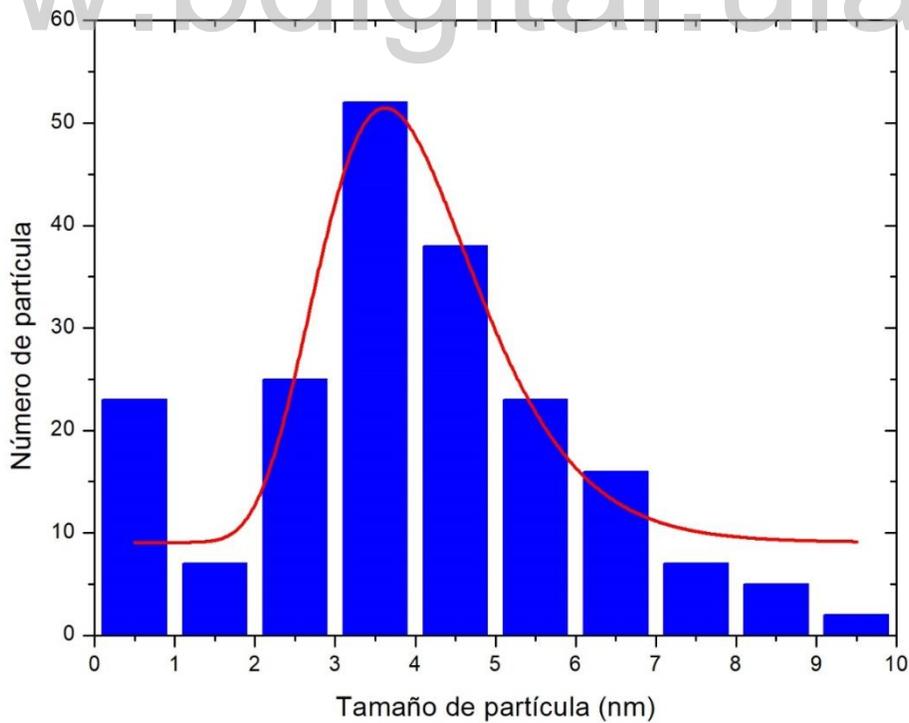


Fig. 5.3.2. Histograma de tamaños de partícula para la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , secada a  $100^\circ\text{C}$ .

## Bibliografía

---

- [1] G. Márquez, Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas de Ferritas y Cromitas de Co, Mn y Ni, Universidad de Los Andes (2014) 178.
- [2] G. Márquez, Caracterización estructural y propiedades magnéticas de nanopartículas de ferrita, Universidad de Los Andes (2007).
- [3] A. Gómez Roca, Preparacion de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina, Universidad Complutense de Madrid, (2008).
- [4] E. Mazario, Síntesis electroquímica de nanoparticulas de ferrita de cobalto, caracterización y aplicaciones biomédicas, Universidad Autónoma de Madrid, (2015).
- [5] J. Lopez, F.J. Espinoza-beltran, G. Zambrano, Caracterización de nanopartículas magnéticas preparadas por el método de coprecipitación química, Revista mexicana de física 58 (2012) 293–300.

www.bdigital.ula.ve

## Capítulo VI

---

### Propiedades Magnéticas

#### 6.1. Magnetismo en materiales

El magnetismo es una propiedad de los cuerpos que se manifiesta por medio de fuerzas de atracción o repulsión con otros objetos. Sin embargo, los materiales pueden reaccionar de manera muy diferente ante la presencia de un campo magnético externo. Su reacción depende de varios factores, como la estructura atómica y molecular del material, además del efecto magnético intrínseco de los propios átomos [1]. Particularmente, las propiedades magnéticas de los materiales son consecuencia de los momentos magnéticos asociados con los electrones. Cada átomo de un cristal puede tener un momento magnético ( $\mu_a$ ) con dos contribuciones: una debida al movimiento de los electrones alrededor del núcleo, la cual origina un momento magnético orbital ( $\mu_L$ ), y la otra debida al espín de los electrones, que genera un momento magnético de espín ( $\mu_s$ ). Por lo tanto, el momento magnético atómico es una cantidad vectorial, que resulta de la suma de todos los momentos magnéticos asociados a los electrones localizados que componen el átomo, tal como se ve en la siguiente expresión [2]:

$$\mu_a = \mu_L + \mu_s \quad (6.1)$$

En la figura 6.1.1 se pueden apreciar las dos componentes del momento magnético de un átomo, donde  $\mu_L$  es un vector normal al plano de la órbita, opuesto al momento angular ( $\vec{L}$ ), mientras que  $\mu_s$  es antiparalelo al espín de los electrones. La suma total de los momentos magnéticos orbitales y de espín puede ser cero o distinta de cero.

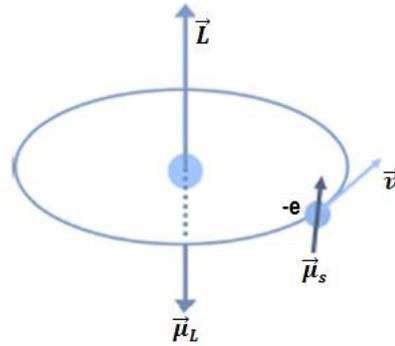


Fig. 6.1.1. Representación esquemática de un átomo con sus momentos magnéticos orbital ( $\vec{\mu}_L$ ) y de espín ( $\vec{\mu}_s$ ).

Las propiedades magnéticas se estudian experimentalmente midiendo la respuesta de los materiales cuando se aplica un campo magnético externo  $H$ . La magnetización volumétrica, denotada por el vector  $M$ , se define como el momento dipolar magnético por unidad de volumen, creado al aplicar un campo  $H$ :

$$M = \frac{\sum \mu_s + \sum \mu_L}{V} \quad (6.1.2)$$

La magnetización es medida experimentalmente en la dirección del campo magnético aplicado. La masa de una muestra pequeña se puede medir con más precisión que su volumen; además, la masa es independiente de la temperatura, mientras que el volumen cambia con la temperatura debido a la expansión térmica [3], por lo tanto, en los estudios de propiedades magnéticas de materiales, generalmente se mide la magnetización másica en lugar de la volumétrica.

En el sistema de unidades cgs, la densidad de flujo magnético o inducción magnética  $B$  sigue la relación:

$$B = H + 4\pi M \quad (6.1.3)$$

En algunos materiales (los diamagnéticos y paramagnéticos),  $M$  es proporcional al campo magnético  $H$ , según:

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H} \quad (6.1.4)$$

donde la constante de proporcionalidad  $\chi$  es llamada susceptibilidad magnética, y es una medida del grado en el que una sustancia se magnetiza bajo la aplicación de un campo magnético. En los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos no se cumple la relación 6.1.4 [2–4].

## Variedades Magnéticas

Los materiales se pueden clasificar de acuerdo a su comportamiento frente a un campo magnético externo, como: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos [2,3].

### Materiales Diamagnéticos

En muchos materiales, los átomos que los forman no tienen momento magnético permanente, debido a que la configuración electrónica es de capa llena; lo que implica que, en ausencia de un campo magnético externo, la magnetización resultante es cero. En estas circunstancias, cuando se aplica un campo magnético  $\mathbf{H}$ , los momentos magnéticos atómicos inducidos se oponen al campo magnético aplicado, generando una pequeña magnetización opuesta a  $\mathbf{H}$ , tal como se muestra en la figura 6.1.2, donde se puede apreciar como varía la magnetización en función del campo magnético aplicado para los materiales diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos. Por lo tanto, la susceptibilidad diamagnética es pequeña ( $\chi \sim 10^{-6}$  emu/g · Oe) y negativa [2,4].

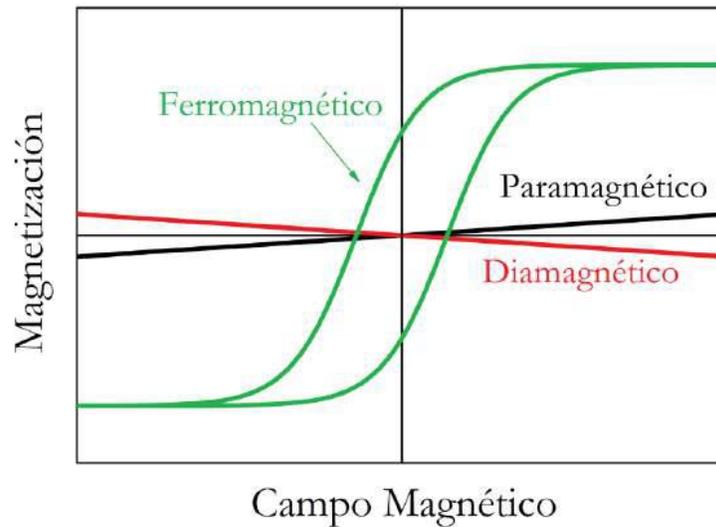


Fig. 6.1.2. Representación de las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado para materiales diamagnéticos (roja), paramagnéticos (negra) y ferromagnéticos (verde).

Por otro lado, el diamagnetismo es independiente de la temperatura y es una propiedad universal de la materia, ya que está presente en todas las sustancias y materiales. Sin embargo, su contribución es muy pequeña frente a los otros comportamientos magnéticos, por lo que en ciertos materiales no se aprecia y puede ser despreciada. Algunos ejemplos de sustancias diamagnéticas son: agua, cuarzo, cobre, plata y oro [2,4].

### Materiales Paramagnéticos

En un material paramagnético los átomos tienen momento magnético permanente, ya que poseen un número impar de electrones o tienen la capa electrónica incompleta, generando que los momentos magnéticos (orbital y de espín) de los electrones no se anulen entre sí [4,5]. En ausencia de un campo magnético aplicado, los momentos magnéticos atómicos apuntan al azar y se anulan entre sí, tal como se muestra en la figura 6.1.3, de modo que la magnetización del material es cero.

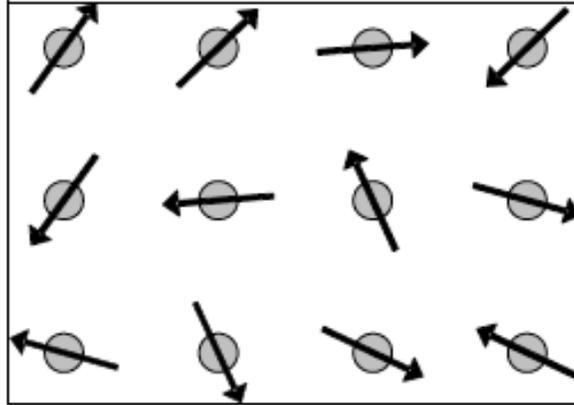


Fig. 6.1.3. Desorden de los momentos magnéticos atómicos en un material paramagnético.

Cuando se aplica un campo magnético, cada momento magnético atómico tiene la tendencia a girar hacia la dirección del campo; si no actúa ninguna fuerza de oposición, la alineación completa de los momentos atómicos sería producida y el material en su conjunto adquiriría una magnetización en la dirección del campo. Pero la agitación térmica de los átomos se opone a dicha tendencia y suele mantener, en gran medida, a los momentos atómicos orientados al azar. El resultado es solamente la alineación parcial en la dirección del campo magnético externo, y por lo tanto aparece una pequeña magnetización positiva como se mostró en la figura 6.1.2. La susceptibilidad paramagnética es pequeña ( $\chi \sim 10^{-4}$  emu/g·Oe) y positiva, y disminuye con el aumento de la temperatura, ya que se incrementa el efecto de desorden por la agitación térmica [2].

Por otro lado, si se aplica un campo magnético débil, la susceptibilidad magnética en función de la temperatura sigue la conocida ley de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (6.1.5)$$

donde la constante de Curie ( $C$ ) depende del tipo de átomos magnéticos presentes en el material.

La ley de Curie es válida para materiales paramagnéticos compuestos por átomos sin interacciones, pero prácticamente en ningún material se cumple esto. Por lo general, los átomos magnéticos interactúan entre sí y el comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura se rige por la ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (6.1.6)$$

donde  $\theta$  es conocida como la temperatura paramagnética de Curie-Weiss y depende de las interacciones magnéticas entre los momentos magnéticos atómicos.  $\theta$  tiene valores positivos cuando las interacciones magnéticas tienden a alinear los momentos magnéticos paralelos entre sí y toma valores negativos en el caso contrario, es decir, cuando los momentos magnéticos tienden a alinearse antiparalelamente. Cuando existen interacciones magnéticas fuertes entre los átomos magnéticos, los momentos magnéticos atómicos se alinean a temperaturas menores de una cierta temperatura de transición, presentando un comportamiento magnético ordenado (ferromagnetismo, antiferromagnetismo o ferrimagnetismo). Algunos ejemplos de materiales paramagnéticos son: el magnesio, el platino, el manganeso, el litio y el tántalo [3].

## Materiales Ferromagnéticos

Los materiales ferromagnéticos se caracterizan por presentar una magnetización espontánea a temperaturas inferiores a la temperatura de Curie ( $T_c$ ), es decir, para  $T < T_c$  estos materiales poseen un momento magnético neto en ausencia de campo magnético externo. Para  $T > T_c$  la agitación térmica tiende a desalinear esos momentos magnéticos del material convirtiéndolo en paramagnético, debido a que la energía térmica es mayor que la energía magnética de alineamiento entre los momentos magnéticos [6]. En la figura 6.1.4 se puede observar cómo es la variación de la magnetización ( $\mathbf{M}$ ) en función de la temperatura ( $T$ ), para un material ferromagnético.

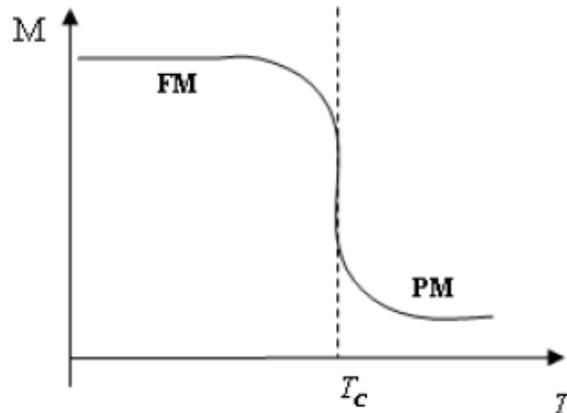


Fig. 6.1.4. Curva de magnetización en función de la temperatura para un material ferromagnético.

En los materiales ferromagnéticos los momentos magnéticos individuales de grandes grupos de átomos se mantienen alineados entre sí, debido a un fuerte acoplamiento, aún en ausencia de campo magnético externo. Estos grupos de átomos se denominan dominios magnéticos y actúan como un pequeño imán permanente. Los dominios magnéticos tienen tamaños entre  $10^{-12}$  y  $10^{-8}$   $\text{m}^3$  y contienen entre  $10^{21}$  y  $10^{27}$  átomos. Los dominios se forman para minimizar la energía magnética entre ellos. En ausencia de campo magnético aplicado, los dominios tienen sus momentos magnéticos netos distribuidos al azar. Cuando se aplica un campo magnético externo, los dominios tienden a alinearse con el campo. Cuando se interrumpe la aplicación del campo magnético externo, la orientación de algunos dominios magnéticos se mantiene y el material conserva una magnetización remanente, creándose un imán permanente. En la siguiente figura se observa un esquema del ordenamiento ferromagnético en un cristal, donde los momentos magnéticos atómicos están alineados, ya que existe una fuerte interacción entre dichos átomos.

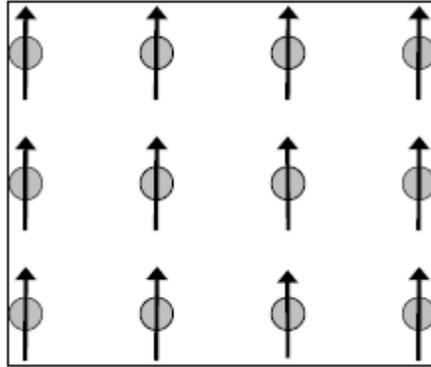


Fig. 6.1.5. Ordenamiento de los momentos magnéticos en un material ferromagnético.

A menudo, se encuentran materiales ferromagnéticos en estado desmagnetizado aún a temperaturas inferiores de su temperatura de Curie. Esto es debido a que la magnetización media en todo el volumen del material se anula, producto de la formación de dominios magnéticos con orientaciones distribuidas aleatoriamente. Sin embargo, magnetizar estos materiales ferromagnéticos es muy sencillo, simplemente basta con aplicar sobre ellos un pequeño campo magnético. Al remover el campo aplicado, el material ya ha adquirido su magnetización espontánea [2,4]. Por otro lado, bajo la aplicación de ciclos de campo magnético (entre un campo magnético fuerte aplicado en un sentido y un campo magnético de igual intensidad pero en el sentido opuesto), los materiales ferromagnéticos exhiben histéresis magnética, tal como se muestra en las figura 6.1.6.

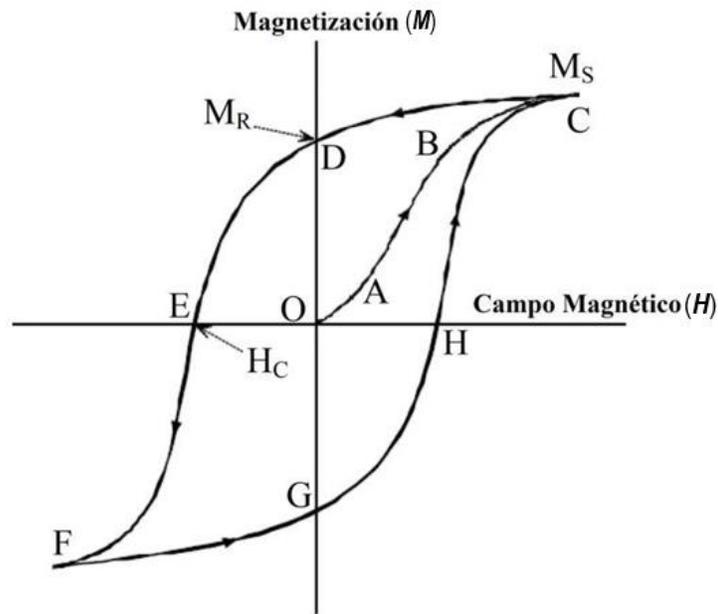


Fig. 6.1.6. Curva de histéresis magnética.

La histéresis magnética se puede explicar siguiendo las indicaciones de la figura 6.1.6. Al aplicar un campo magnético sobre una muestra de material ferromagnético, ésta responde magnetizándose. Así, en una muestra ferromagnética, inicialmente desmagnetizada ( $M = 0$  para  $H = 0$ , punto O), la magnetización aumenta con el incremento del campo magnético aplicado, siguiendo la curva OABC, hasta alcanzar el punto C que corresponde a la magnetización de saturación ( $M_s$ ). El estado de saturación magnética, alcanzado en el punto C, corresponde a un estado del material en el que todos sus momentos magnéticos se alinean en la dirección del campo magnético aplicado. La curva OABC es comúnmente conocida como curva de magnetización inicial o curva virgen. En la región OA el proceso de magnetización es reversible, es decir, si se retira el campo aplicado, la magnetización vuelve a cero. Más allá de esta región, es decir en la región ABC, el proceso de magnetización ya no es reversible; por consiguiente, si el campo magnético aplicado se reduce partiendo desde el estado saturado (punto C), la magnetización disminuye gradualmente siguiendo la curva CD, obteniéndose una magnetización no nula cuando el campo magnético aplicado es cero. La magnetización en el punto D es conocida como magnetización remanente ( $M_R$ ). Si luego se aplica un campo magnético opuesto a

la dirección de magnetización, se puede lograr que la magnetización del material sea cero (punto E). El campo magnético necesario para desmagnetizar la muestra se denomina campo coercitivo ( $H_c$ ) y a la curva DE se le llama curva de desmagnetización. Al continuar aumentando el campo en el sentido negativo, aparece nuevamente una magnetización, la cual aumenta hasta alcanzar el punto F que corresponde a la magnetización de saturación en el sentido negativo. Por último, si se varía el campo aplicado en el sentido positivo, la magnetización cambia siguiendo la curva FGHC. La curva de histéresis CDEFGHC es reproducible completamente en ciclos consecutivos. Un material puede ser caracterizado magnéticamente a partir de los tres parámetros magnéticos ( $M_s$ ,  $M_R$  y  $H_c$ ), que se determinan de las curvas de histéresis.

## Materiales Antiferromagnéticos

Este tipo de comportamiento magnético se presenta en ciertos materiales, a temperaturas inferiores a una temperatura de transición magnética llamada temperatura de Néel ( $T_N$ ), donde los momentos magnéticos del material presentan un ordenamiento antiparalelo entre sí, mientras que para temperaturas mayores a esta temperatura crítica, la agitación térmica rompe con ese ordenamiento originando un comportamiento paramagnético regido por la ley de Curie-Weiss.

En las sustancias antiferromagnéticas los momentos magnéticos se agrupan en dos subredes magnéticas, que se combinan intercaladamente, tal como se muestra en la figura 6.1.7. Todos los dipolos magnéticos asociados a cada una de las subredes son paralelos entre sí, pero las subredes se encuentran acopladas antiparalelamente. Como las magnetizaciones de las dos subredes se compensan, la magnetización total es cero. Si se aplica un campo magnético externo se crea una descompensación de las dos subredes magnéticas, por lo tanto aparece una magnetización neta pequeña. En la figura 6.1.8 se muestra el comportamiento de la susceptibilidad magnética y el inverso de la susceptibilidad, en función de la temperatura, para un material antiferromagnético ideal. La magnetización de un

material antiferromagnético varía con el campo magnético aplicado de la misma manera que en un paramagneto; por consiguiente, la susceptibilidad es pequeña ( $\chi = 10^{-4} \text{ emu/g}\cdot\text{Oe}$ ) y positiva.

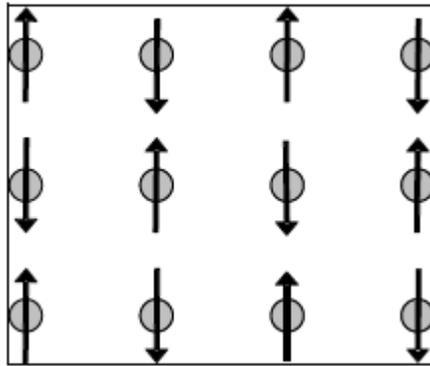


Fig. 6.1.7. Ordenamiento de los momentos magnéticos en un material antiferromagnético.

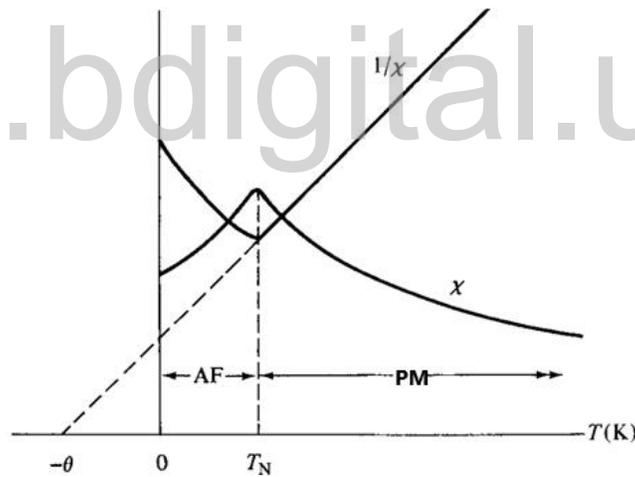


Fig. 6.1.8. Susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) e inverso de la susceptibilidad ( $1/\chi$ ) para un material antiferromagnético.

## Materiales Ferrimagnéticos

El término ferrimagnetismo fue utilizado originariamente para designar el ordenamiento de los espines en las ferritas y, por extensión, en todas las sustancias con ordenamientos de espines similares. Particularmente, los

materiales ferrimagnéticos son similares a los antiferromagnéticos, salvo que las especies de átomos alternados son diferentes (formando dos subredes entrelazadas) y tienen momentos magnéticos diferentes en magnitud y sentido. Existe entonces una magnetización neta, que puede ser en algunos casos muy intensa [2].

Por debajo de una cierta temperatura, llamada temperatura de Curie ( $T_c$ ), al igual que los materiales ferromagnéticos, ellos presentan una magnetización espontánea en esa región, mientras que para temperaturas mayores a esta temperatura crítica se tiene un comportamiento paramagnético regido por la ley de Curie-Weiss (para un material ferrimagnético). La variación de la magnetización con la temperatura para un material ferrimagnético, es similar a la mostrada en la figura 6.1.4, para ferromagnetos, con la diferencia de que los valores de magnetización registrados son inferiores.

Un material ferrimagnético está formado por dos subredes magnéticas, de modo que en cada una hay interacciones ferromagnéticas, pero ambas subredes interactúan entre sí antiferromagnéticamente (los momentos magnéticos están alineados antiparalelamente), como se puede observar en la figura 6.1.9.

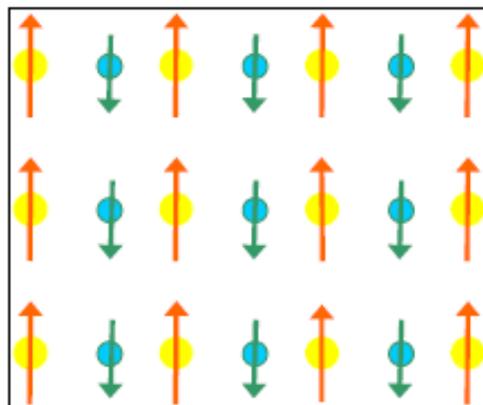


Fig. 6.1.9. Ordenamiento de los momentos magnéticos en un material ferrimagnético.

Las ferritas más estudiadas son las de Fe, Mn, Co y Ni. El ordenamiento ferrimagnético de estos materiales depende de las interacciones magnéticas ( $J_{AA}$ ,  $J_{BB}$  y  $J_{AB}$ ) entre los iones ubicados en los sitios tetraédricos (A) y octaédricos (B) de la estructura espinela. Dichas interacciones se producen a través de los aniones de oxígeno, por medio de mecanismos de superintercambio [2,3].

## 6.2. Propiedades Magnéticas en Nanopartículas

Las propiedades magnéticas descritas anteriormente son características de los materiales masivos (*bulk*); las propiedades físicas y químicas de éstos no varían según su tamaño, es decir, un grano de material de 1 mm tendrá las mismas propiedades que las de un grano de material de una micra. En cambio, en los sistemas de nanopartículas, con tamaños entre 1 y 100 nanómetros, pueden aparecer nuevas propiedades; por ejemplo, los materiales que en *bulk* presentan un comportamiento ferromagnético, cuando tienen un tamaño nanométrico pueden presentar un nuevo comportamiento magnético, conocido como **superparamagnetismo**, el cual es un comportamiento magnético que se presenta en los sistemas de nanopartículas magnéticas dispersas. En 1959, C.P. Bean y J.D. Livingston [7], introdujeron el término superparamagnetismo para explicar el comportamiento magnético de sistemas de nanopartículas (o conglomerados de partículas) no interactuantes; ellos demostraron que estos sistemas presentan un comportamiento magnético desordenado, semejante al de los sistemas paramagnéticos, pero con momentos magnéticos mucho más grandes, debido a que los entes magnéticos ahora no son los átomos o iones sino las nanopartículas. Por otro lado, el superparamagnetismo se presenta a temperaturas inferiores que la temperatura de Curie, es decir, a temperaturas en las que el material a escala masiva se encuentra en un estado magnéticamente ordenado (ferromagnético o ferrimagnético) [8].

Los cambios en las propiedades físicas y químicas producidas por la disminución del tamaño de los materiales hasta la nanoescala, se deben principalmente al

confinamiento cuántico de los electrones y a los efectos de superficie de las nanopartículas, los cuales están relacionados con la ruptura de la simetría de la estructura cristalina en el borde de cada partícula. Tal como se muestra en la figura 6.2.1, las nanopartículas pueden presentar estructura de monodominio o multidominio magnético. Las partículas superparamagnéticas presentan una estructura de monodominio magnético, originada por las fuertes interacciones magnéticas que producen el ordenamiento ferromagnético (o ferrimagnético) de los momentos magnéticos atómicos en su interior. El tamaño máximo que puede tener una partícula con estructura de monodominio magnético es denominado tamaño crítico ( $D_c$ ), el cual depende de cada material [3].

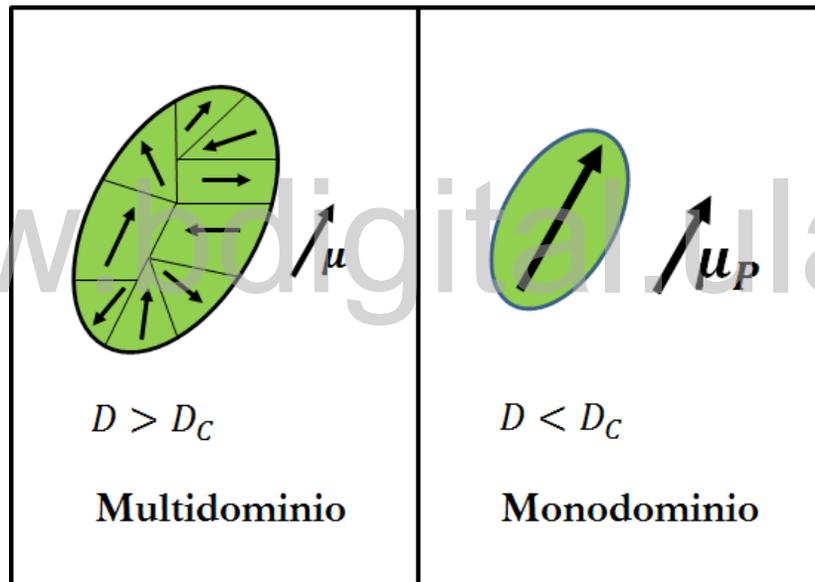


Fig. 6.2.1. Representación gráfica de partículas con estructura de multidominio y monodominio magnético.

La primera suposición de la teoría del superparamagnetismo es considerar que todos los momentos magnéticos dentro de la partícula rotan coherentemente, es decir, el momento magnético de la partícula puede ser representado por un sólo vector clásico, con momento magnético ( $\mu_p$ ) que corresponde a la suma de todos los momentos magnéticos individuales de los átomos ( $\mu_a$ ) de la partícula:

$$\mu_p = N\mu_a \quad (6.2.1)$$

donde  $N$  es el número de átomos magnéticos que componen la partícula.

Cuando se reduce el tamaño de un material ferromagnético o ferrimagnético hasta obtener nanopartículas con estructura de monodominio, las partículas siguen siendo ferro- o ferrimagnéticas, pero colectivamente se comportan superparamagnéticamente. Dependiendo del tipo de ordenamiento magnético (ferro- o ferrimagnético) y del tamaño de la nanopartícula, el supermomento puede oscilar entre  $10^2$  y  $10^5 \mu_B$ . Por ejemplo, nanopartículas magnéticas de hasta  $10^5$  átomos acoplados ferromagnéticamente forman un monodominio, con un gran momento magnético de hasta  $10^5 \mu_B$ . En ausencia de un campo magnético externo, el momento magnético de una partícula monodominio tiene dos orientaciones preferenciales, en la dirección del eje de fácil magnetización, las cuales son favorecidas por la anisotropía magnética uniaxial que posee la nanopartícula. La teoría superparamagnética considera que el cambio en la dirección de los momentos magnéticos de las partículas, entre las dos orientaciones del eje fácil, se produce por la rotación coherente de los momentos magnéticos atómicos en el interior de las nanopartículas [3,5,9].

La anisotropía magnética uniaxial de una nanopartícula puede tener varias contribuciones, como: la anisotropía magnetocristalina (que es intrínseca del material) y la anisotropía magnética producto de la forma de la nanopartícula. Esta energía de anisotropía magnética viene dada por:

$$E_A = K_e V \sin^2 \theta \quad (6.2.2)$$

donde  $K_e$  es la constante de anisotropía uniaxial efectiva,  $V$  es el volumen de la partícula y  $\theta$  es el ángulo que forma el momento magnético de la partícula con el eje de anisotropía. Por consiguiente, las nanopartículas magnéticas tienen un mínimo de energía cuando  $\theta = 0^\circ$  y otro cuando  $\theta = 180^\circ$ , es decir, cuando el momento magnético de la partícula es paralelo o antiparalelo al eje de anisotropía

(eje de fácil magnetización). Los dos estados de mínima energía se encuentran separados por una barrera de energía  $K_eV$ , tal como se ilustra en la figura 6.2.2.

Particularmente, en ausencia de un campo magnético aplicado, existe la misma probabilidad de que el momento magnético de la partícula se encuentre en cualquiera de las dos posibles orientaciones, debido a que los pozos de potencial que representan los estados de equilibrio son exactamente iguales, como se observa en la figura 6.2.2. En dicha figura se puede apreciar una representación de cómo los momentos magnéticos pueden invertir su dirección entre las dos orientaciones posibles, a este proceso se le denomina relajación magnética y el tiempo en el que se produce la inversión es conocido como el tiempo de relajación ( $\tau$ ) [8].

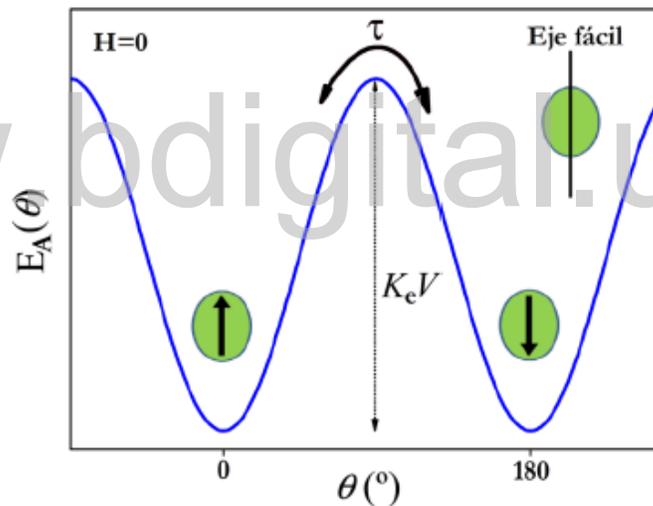


Fig. 6.2.2. Representación esquemática de la barrera de energía  $K_eV$  para una nanopartícula magnética.

Para una partícula monodominio con anisotropía uniaxial, en presencia de un campo magnético externo, la energía magnética puede ser considerada como:

$$E_A = K_eV \sin^2\theta - \mu_p H \cos(\theta - \alpha) \quad (6.2.3)$$

donde, como está ilustrado en la figura 6.2.3,  $\theta$  es el ángulo entre el momento magnético de la partícula ( $\mu_p$ ) y el eje de fácil magnetización,  $\alpha$  es el ángulo entre el campo magnético ( $H$ ) y el eje fácil.

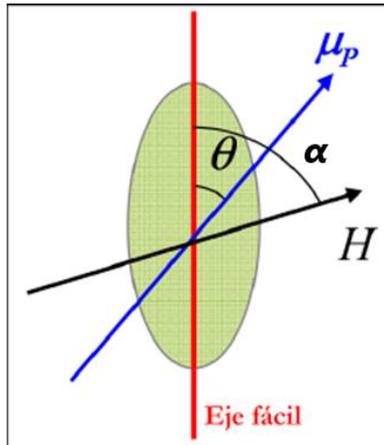


Fig. 6.2.3. Rotación de momento magnético en presencia de un campo magnético.

En este caso, la dinámica de inversión del momento magnético no es simétrica, y tendrá asociado un tiempo de relajación característico desde el mínimo de mayor energía al de menor energía ( $\tau^+$ ) y un tiempo de relajación asociado a la inversión de la magnetización de manera opuesta, de menor probabilidad ( $\tau^-$ ), tal como se ilustra en la figura 6.2.4 [8].

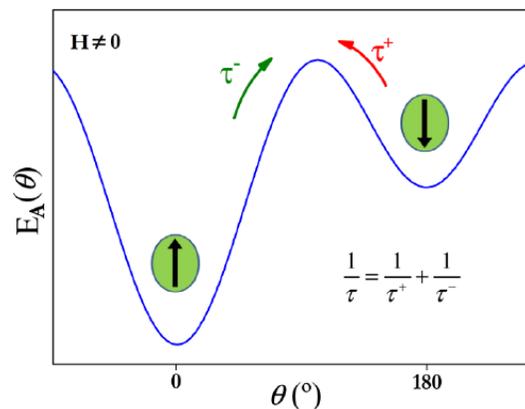


Fig. 6.2.4. Representación esquemática del efecto del campo magnético aplicado sobre la barrera de energía.

En un sistema de partículas monodominio con magnetización inicial  $M_0$ , el proceso de relajación puede ser descrito por la ley de Arrhenius:

$$M_{(t)} = M_0 \exp(-t/\tau) \quad (6.2.4)$$

donde  $\tau$  es el tiempo característico de relajación de la partícula, es decir, es el tiempo que requiere el momento magnético de la partícula para sobrepasar la barrera de energía de la figura 6.2.2.

Es importante destacar que para altas temperaturas o partículas extremadamente pequeñas, el tiempo característico de relajación térmica ( $\tau$ ) resulta ser mucho menor que cualquier tiempo característico utilizado en los equipos de medición, y por lo tanto el momento magnético puede “saltar” de un pozo de potencial al otro varias veces durante la medición y el sistema se encontrará en el régimen superparamagnético. Por otro lado, cuando la temperatura es muy baja, la escala temporal  $\tau$  se torna muy grande (mucho mayor que cualquier tiempo de observación) y por lo tanto los momentos magnéticos permanecen “bloqueados”, sin poder explorar nuevos estados, debido a que la activación térmica no es suficiente para superar la barrera de energía [3].

La temperatura que separa el régimen superparamagnético del régimen bloqueado se denomina temperatura de bloqueo ( $T_B$ ) y se define como aquella en la que  $\tau = \tau_m$  [3,8]. La temperatura de bloqueo depende tanto de la barrera de energía anisotrópica ( $K_e V$ ), como del tiempo característico de medición ( $\tau_m$ ) de la técnica experimental utilizada, tal como lo establece la siguiente expresión:

$$T_B = \frac{K_e V}{K_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad (6.2.5)$$

Por lo tanto, para un determinado tamaño de partícula,  $T_B$  disminuye con el incremento del tiempo característico de medición. Teniendo en cuenta que a partir de técnicas experimentales distintas se pueden obtener valores de temperatura de

bloqueo muy diferentes, es importante especificar el equipo y protocolos de medición empleados en la determinación de los parámetros magnéticos y termodinámicos de un sistema de nanopartículas [8,10].

Por otro lado, la magnetización de un conjunto de partículas no interactuantes, en el régimen superparamagnético, viene dada por la función de Langevin:

$$\frac{M}{M_S} = \coth\left(\frac{\mu_p H}{K_B T}\right) - \frac{K_B T}{\mu_p H} = \mathcal{L}\left(\frac{\mu_p H}{K_B T}\right) \quad (6.2.6)$$

donde  $\mathcal{L}$  es la función de Langevin,  $\mu_p$  es el momento magnético de partícula,  $H$  es el campo magnético externo,  $K_B$  es la constante de Boltzmann, y  $T$  es la temperatura.

Por otro lado, la función de Langevin (ecuac. 6.2.6) establece que, en el régimen superparamagnético ( $T > T_B$ ), las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado deben seguir una dependencia lineal a bajos campos y alcanzar la saturación magnética a campos altos, de manera similar a un sistema paramagnético. Sin embargo, debido al alto valor del momento magnético involucrado en un sistema superparamagnético, la saturación magnética se alcanza con campos magnéticos mucho más bajos que en el caso paramagnético, tal como se ilustra en la figura 6.2.5, en la cual se puede observar que en un material superparamagnético el campo coercitivo y la magnetización remanente son cero, ya que no hay ninguna irreversibilidad que origine un ciclo de histéresis, y por tanto la curva de magnetización tendrá una forma de S. También se puede apreciar que la magnetización de saturación del sistema superparamagnético es del mismo orden de la magnetización de saturación en materiales masivos, lo que se debe a que el momento magnético de las nanopartículas es muy grande.

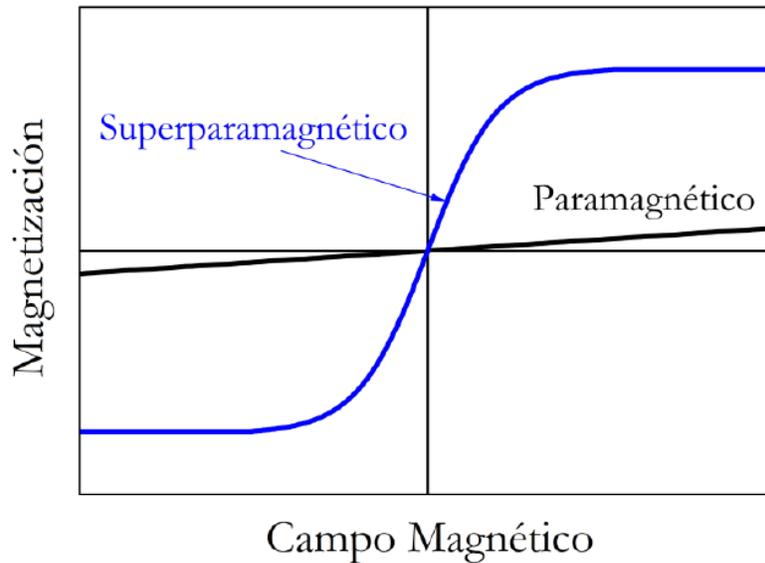


Fig. 6.2.5. Representación de las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado para sistemas paramagnéticos (negra) y superparamagnéticos (azul).

### 6.3. Técnica de Caracterización Magnética Empleada

#### Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Particularmente el magnetómetro de muestra vibrante se le atribuye a S. Foner [2], denominado igualmente como magnetómetro Foner. Este equipo, tal como se muestra en la figura 6.3.1, básicamente consta de un electroimán (para campos menores de 3 T) o una bobina superconductora (para campos magnéticos altos) que se encargan de generar el campo magnético sobre la muestra, dos bobinas de detección que son las encargadas de registrar la fuerza electromotriz generada por el movimiento de la muestra, un dispositivo de vibración de la muestra que se ocupa de hacerla vibrar a la frecuencia y amplitud deseadas, un amplificador de señal para aumentar la sensibilidad de la medida y, por último, un ordenador desde el cual se controla el estado del magnetómetro, el tipo de experimento a realizar, las variables de éste y el registro de las distintas medidas llevadas a cabo por el magnetómetro [2].

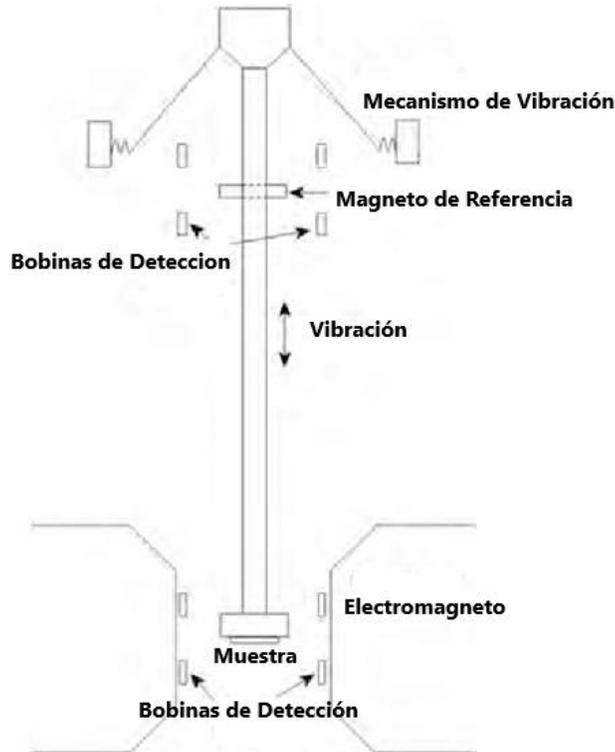


Fig. 6.3.1. Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante.

Para obtener la medida del momento magnético de la muestra, ésta se sitúa entre las bobinas de detección, vibrando a una frecuencia y amplitud característica. Al aplicar un campo magnético perpendicular (en el caso del electroimán) o paralelo (para bobina) al movimiento de la muestra, se genera un cambio de flujo magnético, de acuerdo a la ley de Faraday:

$$V_i = N \frac{d\phi}{dt} \quad (6.3.1)$$

donde  $V_i$  es el voltaje inducido,  $N$  el número de vueltas que posee la bobina y  $d\phi/dt$  es el cambio de flujo magnético. Este cambio de flujo genera una fuerza electromotriz en las bobinas de detección que es proporcional al momento magnético de la muestra.

El equipo de VSM es muy versátil y sensible. Se puede usar tanto para muestras magnéticamente fuertes, como débiles. Las versiones estándar pueden detectar un momento magnético de aproximadamente  $10^{-5}$  emu = erg/G.

En las mediciones de ***M*** vs ***H***, para las tres muestras en estudio en este trabajo, se empleó un magnetómetro VSM, modelo 7400, marca Lake Shore, el cual tiene una sensibilidad de medida de 0,1  $\mu$ emu, a una temperatura de 300 K, variando el campo magnético aplicado entre -1,9 T y 1,9 T.

## 6.4. Resultados y Discusiones

### Resultados para las nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

En la figura 6.4.1 se muestra la curva de magnetización en función del campo magnético aplicado para el nanocompuesto de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, medidas realizadas a una temperatura de 300 K; en dicha curva se puede apreciar que no se logra la magnetización de saturación con el máximo campo aplicado (19,0 kOe). Sin embargo, dicho nanocompuesto presentó una magnetización máxima de 3,87 emu/g. Adicionalmente, la curva exhibió una pequeña histéresis magnética ( $M_r=0,45$  memu/g,  $H_c=1,75$  Oe), que se evidencia en el zoom insertado en la figura 6.4.1. Para estimar la magnetización de saturación, se realizó el ajuste de campo infinito, en un gráfico de ***M*** vs  $1/H$ , de acuerdo a la ecuación:

$$M = M_s \left( 1 - \frac{\beta}{H} \right) \quad (6.4.1)$$

donde  $\beta$  es un parámetro independiente del campo, y  $M_s$  es la magnetización de saturación del material. El valor de magnetización de saturación obtenido del ajuste de campo infinito fue de 5,24 emu/g, el cual es mucho menor que el valor reportado en la literatura para la ferrita de cobalto en bulk (80 emu/g) [2], lo que se debe posiblemente a efectos de desorden magnético en la superficie de la

nanopartículas, así como a que la muestra empleada para la medida contiene una gran proporción de la segunda fase y productos secundarios de la síntesis como se evidencio en los espectros FTIR.

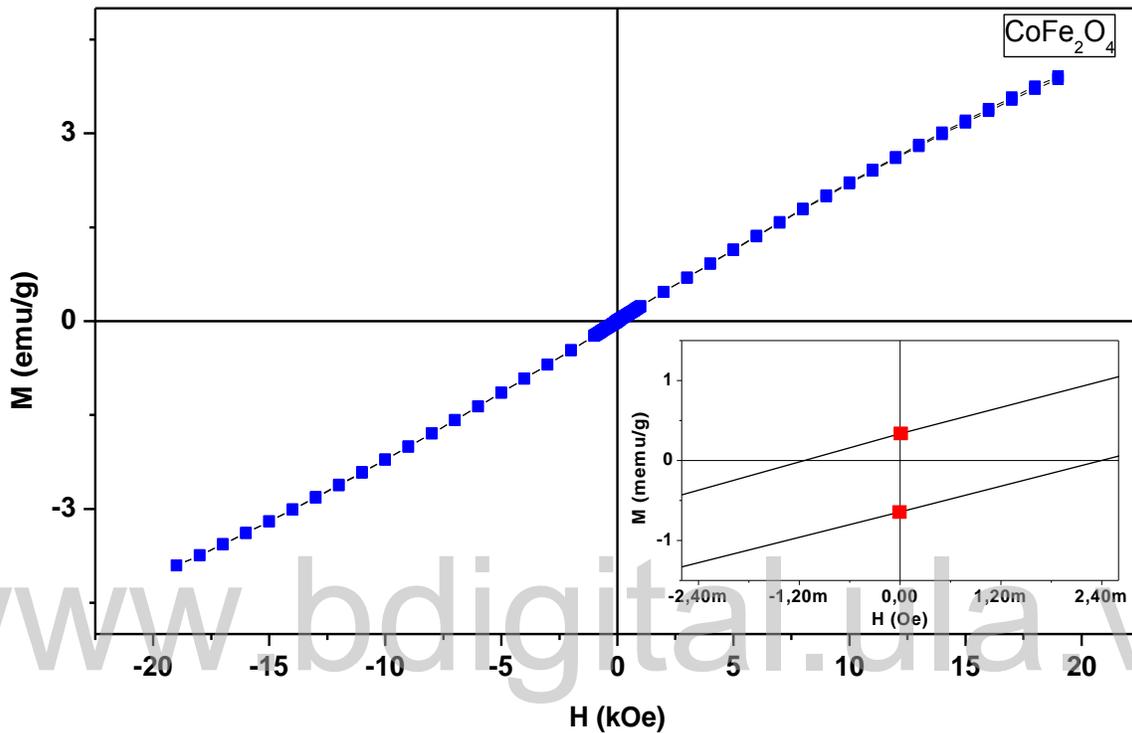


Fig. 6.4.1. Curva de magnetización en función del campo magnético aplicado, medida a 300 K, para el compuesto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

En la figura 6.4.1, la curva  $M(H)$  del compuesto no presenta la forma de “S” característica de los materiales superparamagnéticos, lo que se debe a que dicha muestra posee una segunda fase antiferromagnética muy pronunciada de hematita, la cual genera el comportamiento casi lineal de la magnetización. Es decir, a partir de la curva  $M(H)$  de la figura 6.4.1 se puede inferir que el nanocompuesto sintetizado presenta un comportamiento magnético originado por la combinación de dos componentes magnéticas: la contribución superparamagnética de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y la contribución antiferromagnética predominante de la segunda fase de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

## Resultados para las nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$

En la figura 6.4.2 se muestra la curva de magnetización en función del campo magnético aplicado para el nanocompuesto de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ , medida a una temperatura de 300 K; en dicha curva se puede apreciar que en el compuesto tampoco se logra la magnetización de saturación con el máximo campo aplicado. Sin embargo, dicho nanocompuesto presentó una magnetización máxima de 1,71 emu/g. Como se observa en la figura 6.4.2, la curva de magnetización no presentó histéresis ( $M_r=0$ ,  $H_c=0$ ). El valor de la magnetización de saturación obtenido por el ajuste de campo infinito (ecuac. 6.4.1) fue de 2,84 emu/g; valor que era de esperarse, ya que al recubrir las partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , previamente sintetizadas, con óxido de níquel, la contribución antiferromagnética de la muestra aumenta considerablemente, ya que a la segunda fase de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se le suma la respuesta antiferromagnética a temperatura ambiente del  $\text{NiO}$ . Esta elevada contribución antiferromagnética presente en el nanocompuesto origina el comportamiento prácticamente lineal de la curva  $M(H)$ .

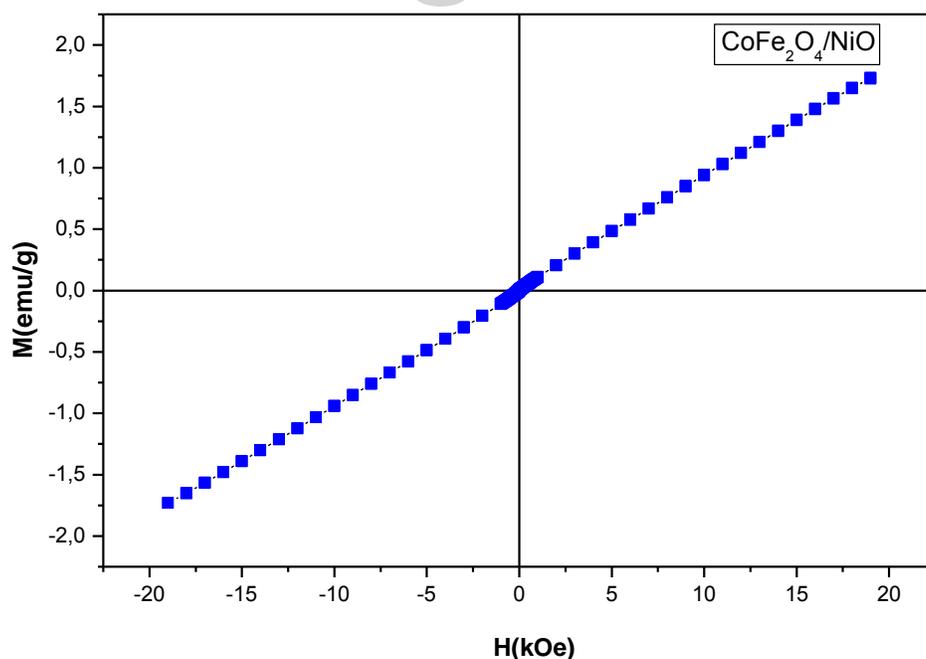


Fig.6.4.2. Curva de magnetización en función del campo magnético aplicado, medida a 300 K, para el compuesto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ .

## Resultados para las nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$

En la figura 6.4.3 se muestra la curva de magnetización en función del campo magnético aplicado para el nanocompuesto de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ , a 300 K. Esta curva no presenta histéresis magnética, y su comportamiento lineal sugiere que el compuesto presenta un comportamiento paramagnético o antiferromagnético. En dicha curva, de igual manera que las anteriores, no se logra la magnetización de saturación con el máximo campo aplicado. La magnetización máxima de la muestra es de 0,45 emu/g. Para estimar la magnetización de saturación, se realizó el ajuste de campo infinito, obteniendo un valor de  $M_s$  de 0,73 emu/g.

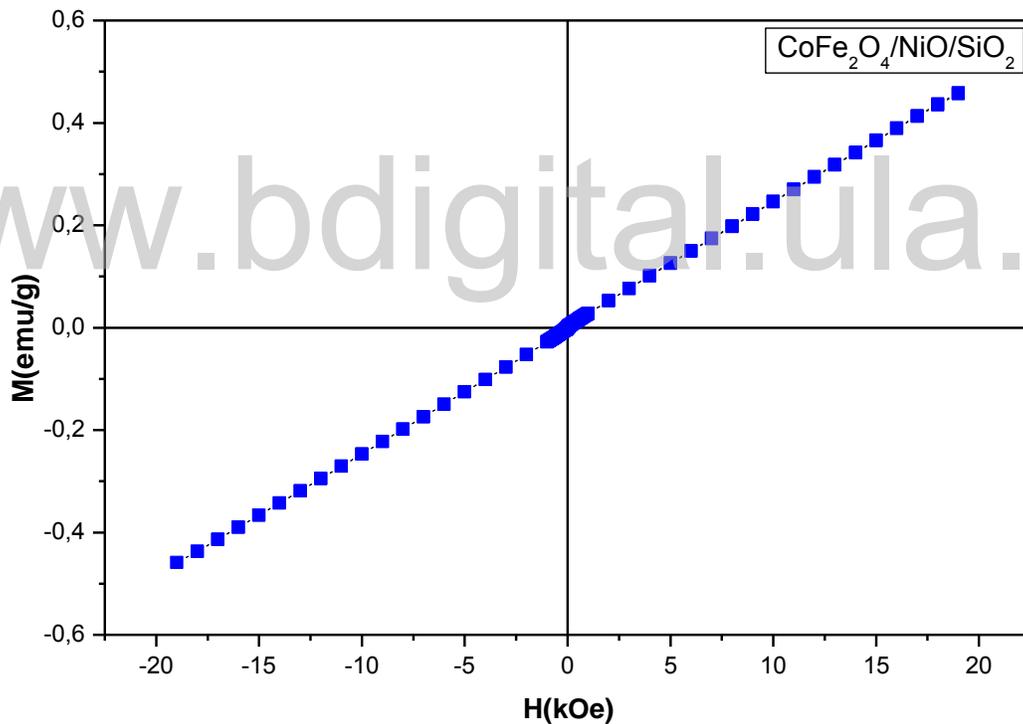


Fig.6.4.3. Curva de magnetización en función del campo magnético aplicado, medida a 300 K, para el compuesto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ .

## Bibliografía

---

- [1] E. Beltran, Materiales porosos cristalinos soportados por nanopartículas magnéticas, Universidad de La Laguna, (2015).
- [2] B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to magnetic materials, John Wiley & Sons, 2011.
- [3] G. Márquez, Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas de Ferritas y Cromitas de Co, Mn y Ni, 178, Universidad de Los Andes, (2014). doi:10.13140/RG.2.1.3841.2009.
- [4] N.A. Spaldin, J. Mansbridge, Magnetic materials: fundamentals and applications, 2010. doi:10.1517/13543784.7.5.803.
- [5] G. Márquez, Caracterización estructural y propiedades magnéticas de nanopartículas de ferrita, Universidad de Los Andes (2007).
- [6] J. Lopez, F.J. Espinoza-beltran, G. Zambrano, Caracterización de nanopartículas magnéticas preparadas por el método de coprecipitación química, Revista mexicana de física 58 (2012) 293–300.
- [7] C.P. Bean, J.D. Livingston, Superparamagnetism, J. Appl. Phys. 30 (1959) S120–S129. doi:10.1063/1.2185850.
- [8] M. Knobel, L.M. Socolovsky, J.M. Vargas, Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales, Rev. Mex. Física E. 50 (2004) 8–28.
- [9] E. Mazario, Síntesis electroquímica de nanopartículas de ferrita de cobalto, caracterización y aplicaciones biomédicas, Universidad Autónoma de Madrid, (2015).
- [10] S. Bedanta, W. Kleemann, Supermagnetism, J. Phys. D. Appl. Phys. 42 (2009). doi:10.1088/0022-3727/42/1/013001.

## Conclusiones

Se lograron sintetizar tres compuestos de nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/SiO<sub>2</sub>, mediante el método de coprecipitación, agitando la solución mediante sonicación y burbujeo de Argón. Se emplearon los nitratos de hierro Fe<sup>3+</sup>, cobalto Co<sup>2+</sup> y níquel Ni<sup>2+</sup> como agentes precursores de los óxidos metálicos, e hidróxido de amonio como agente precipitante; además, se usó el tetraetil ortosilicato (TEOS) como precursor de la sílice.

La estructura cristalina de todos los compuestos sintetizados fue determinada mediante Difracción de Rayos-X, encontrando que todos los nanocompuestos presentaron la fase cristalina espinela correspondiente a la ferrita de cobalto. Además, en los difractogramas de las muestras de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/SiO<sub>2</sub> se evidenció la formación de las fases cristalina y amorfa de NiO y SiO<sub>2</sub>, respectivamente, lo que confirmó la formación de óxido de níquel y sílice sobre las partículas de ferrita de cobalto. Sin embargo, las tres muestras presentaron una fase adicional de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la cual se encuentra en gran proporción. La formación de esta fase no deseada de hematita es atribuida a la ruta de síntesis seguida, específicamente a la manera en que se realizó la mezcla y agitación de la solución precursora. 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.

La composición química de los compuestos se determinó cualitativamente mediante espectroscopia FTIR y espectroscopia de energía dispersiva, encontrando que en los compuestos sintetizados se formaron los óxidos deseados (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/SiO<sub>2</sub>), conjuntamente a una gran proporción de hematita. Además, las medidas de espectroscopia FTIR revelaron la existencia de vibraciones de enlaces propios de moléculas adicionales, absorbidas del ambiente o formadas como subproductos de la síntesis, como agua, alcoholes y compuestos nitro.

La forma y el tamaño de las partículas se determinaron mediante microscopía electrónica de transmisión, donde se determinó que las nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> presentan formas irregulares, con un tamaño medio de aproximadamente 4 nm, lo que era de esperarse ya que estas partículas no fueron tratadas térmicamente con un proceso de calcinación.

Con respecto a las propiedades magnéticas de los compuestos en estudio, se determinó que, a temperatura ambiente, los tres nanocompuestos sintetizados no presentaron el comportamiento superparamagnético, característico de los sistemas de partículas magnéticas con tamaños inferiores a 10 nm; en el caso de la muestra de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, el comportamiento cuasi lineal de la magnetización (**M** vs. **H**) se debe en gran medida a la presencia notable de la fase antiferromagnética de hematita, por lo que se infiere que el comportamiento magnético que presenta el nanocompuesto es originado por la combinación de dos contribuciones: la superparamagnética de las nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y la antiferromagnética del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el caso de los compuestos CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/SiO<sub>2</sub>, el comportamiento lineal de la magnetización, en función del campo magnético aplicado, es más evidente, debido a las contribuciones magnéticas del óxido de níquel y de la sílice.

## Recomendaciones

- En la síntesis de los nanocompuestos, se recomienda no realizar la agitación mediante sonicación, en su lugar usar agitación mecánica, lo cual podría reducir la posibilidad de la formación de segundas fases, así como la aglomeración entre las partículas.
- Se recomienda realizar refinamiento Rietveld, con la finalidad de obtener información estructural más detallada de las fases cristalinas presentes en los materiales sintetizados.
- Tomar imágenes mediante microscopía electrónica de transmisión de las nanopartículas que conforman las muestras calcinadas, determinar el tamaño de las partículas y compararlo con los valores estimados a partir de los patrones DRX. De igual manera, emplear microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, con la finalidad de determinar si, en los nanocompuestos CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/SiO<sub>2</sub>, se formaron los recubrimientos con NiO y sílice, con la forma de partículas con estructura *core-shell*.
  - Realizar medidas magnéticas en función de la temperatura, con el propósito de hacer un análisis completo del comportamiento magnético de los compuestos sintetizados, determinando posibles transiciones magnéticas a temperaturas inferiores que la temperatura ambiente.
  - Realizar medidas de magnetización en función de campo magnético con la aplicación de un campo magnético máximo de unos 5 T, con la finalidad de determinar experimentalmente si se alcanza la saturación magnética en los compuestos.

## Apéndice

---

### Cálculos Estequiométricos realizados para síntesis de los distintos compuestos en estudio

Para la síntesis general de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{SiO}_2$  se plantea un modelo de una esfera sólida de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , recubierta por dos cascarones esféricos concéntricos de  $\text{NiO}$  y  $\text{SiO}_2$ , respectivamente, tal como se muestra en la figura A.1.

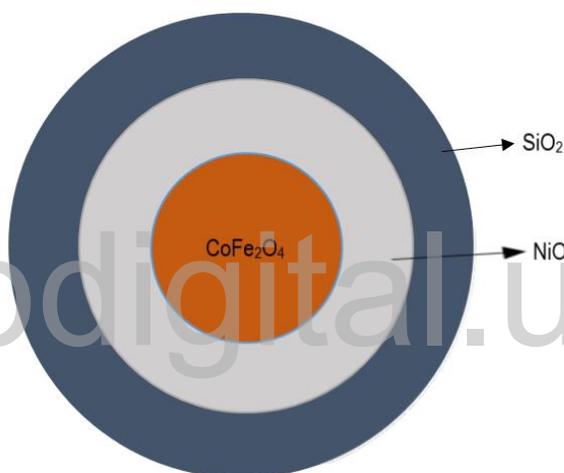
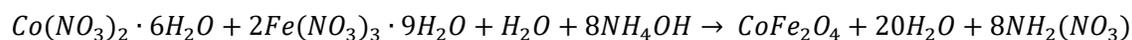


Fig. A.1. Modelo de una partícula esférica de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , recubierta por dos cascarones de  $\text{NiO}$  y  $\text{SiO}_2$ .

La síntesis del nanocompuesto de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se realizó de acuerdo a la siguiente reacción química:



Partiendo de esta reacción química, se realizaron los cálculos estequiométricos para determinar las cantidades a emplear de cada uno de los nitratos.

## 1. Síntesis de 1 g de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ :

Las cantidades estequiométricas necesarias de nitrato férrico noahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) y nitrato de cobalto hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) se determinaron a partir del número de moles correspondientes a 1 gramo de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ :

$$N_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = \frac{1,0 \text{ g}}{PM_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}}$$

Donde  $N_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$  es el número de moles de ferrita de cobalto y  $PM_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$  es su peso molecular. Tomando en cuenta que el peso molecular del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  es 234,61 g/mol, se encuentra que el número de moles de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  correspondiente es:

$$N_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 4,262 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

En la expresión de la reacción química se puede observar que la relación molar entre la ferrita de cobalto y el nitrato de cobalto es 1:1, y con el nitrato de hierro la relación molar es 2:1; por lo tanto, el número de moles de cada nitrato es:

$$N_{(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = 4,262 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$N_{(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})} = 8,524 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

Con estos valores se determinó la masa de cada nitrato, necesaria para realizar dicha síntesis.

- Para el nitrato de cobalto:

$$M_{(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = N_{(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} * PM_{(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}$$

$$M_{(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = 4,262 \times 10^{-3} \text{ moles} * 291,03 \text{ g/mol}$$

$$M_{(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = 1,240 \text{ g}$$

- Para el nitrato de hierro:

$$M_{(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})} = N_{(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})} * PM_{(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})}$$

$$M_{(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})} = 8,524 \times 10^{-3} \text{ moles} * 404,00 \text{ g/mol}$$

$$M_{(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})} = 3,443 \text{ g}$$

En la tabla A.1 se muestran las cantidades calculadas de cada nitrato, así como las medidas en el laboratorio mediante una balanza digital.

Tabla A.1. Valores calculados y medidos de las cantidades de los precursores empleados en la síntesis de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Reactivo	Cantidad calculada	Cantidad Medida
<b><math>\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></b>	1,240 g	1,255 g
<b><math>\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}</math></b>	3,443 g	3,528 g

Tomando en cuenta las respectivas masas de cada nitrato se determinó el volumen de agua necesario para obtener soluciones de nitrato de  $\text{Co}^{2+}$  a 0,15 M, y de nitrato  $\text{Fe}^{3+}$  a 0,3 M.

- Volumen de agua necesario para disolver el nitrato de cobalto

Molaridad= 0,15 mol/l

$$M = \frac{n}{V}$$

$$V = \frac{4,262 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0,15 \text{ moles/l}}$$

$$V = 0,028 \text{ l}$$

$$V = 28,4 \text{ ml}$$

- Volumen de agua para disolver el nitrato de hierro

Molaridad= 0,15 mol/l

$$M = \frac{n}{V}$$

$$V = \frac{8,524 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0,30 \text{ moles/l}}$$

$$V = 0,028 \text{ l}$$

$$V = 28,4 \text{ ml}$$

La cantidad de hidróxido de amonio empleada en la síntesis se determinó fijando la relación volumétrica  $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}$  en 1:1.

- Volumen para el hidróxido de amonio

El volumen de  $\text{NH}_4\text{OH}$  necesario para la síntesis es:

$$V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 56,8 \text{ ml}$$

## 2. Síntesis del recubrimiento de óxido de níquel

Para determinar la cantidad a sintetizar del recubrimiento de  $\text{NiO}$ , se tomó en cuenta la relación entre el radio del núcleo esférico de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $R_1$ ) y el radio externo del cascaron esférico de  $\text{NiO}$  ( $R_2$ ) de acuerdo al modelo de la figura A.2.

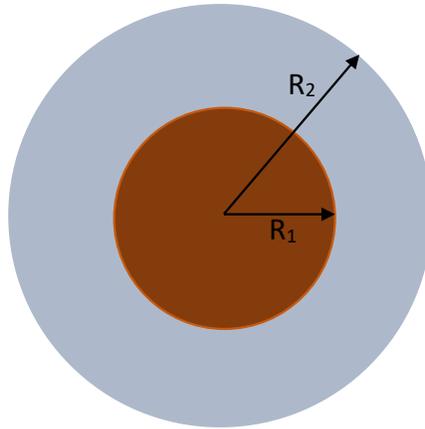


Fig. A.2. Modelo de una partícula esférica de radio  $R_1$  recubierta por un cascaron esférico de radio  $R_2$ .

Dicha relación entre  $R_1$  y  $R_2$  se fijó según la siguiente ecuación

$$R_2 = 2R_1$$

Sabiendo que la densidad del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  es  $\rho = 5,276 \text{ g/cm}^3$ , se puede determinar el radio  $R_1$ :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$V = \frac{m}{\rho}$$

$$\frac{4}{3} \pi R_1^3 = \frac{m}{\rho}$$

$$R_1 = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi\rho}}$$

$$R_1 = \sqrt[3]{\frac{3 * 0,250 \text{ g}}{4\pi * 5,276 \text{ g/cm}^3}}$$

Entonces  $R_1 = 0,224 \text{ cm}$  Y  $R_2 = 0,448 \text{ cm}$

Con los valores de  $R_1$  y  $R_2$ , se determina el volumen del cascaron de NiO:

$$V = \frac{4}{3} \pi (R_2^3 - R_1^3)$$

$$V = \frac{4}{3} \pi [(0,448 \text{ cm})^3 - (0,224 \text{ cm})^3]$$

$$V = 0,329 \text{ cm}^3$$

Con este valor y la respectiva densidad del NiO ( $\rho_{\text{NiO}} = 6,670 \text{ g/cm}^3$ ) se obtiene la masa del recubrimiento de óxido de Ni:

$$m = \rho V$$
$$m = 6,670 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} * 0,329 \text{ cm}^3$$

$$m = 2,194 \text{ g}$$

Partiendo de la cantidad de NiO a sintetizar, se calculó la masa de nitrato de níquel necesaria para la síntesis, de acuerdo a la siguiente reacción química.



El número de moles correspondientes a 2,194 gramos de NiO es:

$$N_{\text{moles NiO}} = \frac{m}{PM}$$

$$N_{\text{moles NiO}} = \frac{2,194 \text{ g}}{74,71 \text{ g/mol}}$$

$$N_{moles} = 0,029 \text{ moles}$$

De la reacción química se desprende que existe una relación molar 1:1 entre el nitrato de níquel y el óxido de níquel, por lo que la masa de dicho nitrato es:

$$m = 0,029 \text{ mol} * PM$$

$$m = 0,029 \text{ mol} * 290,81 \text{ g/mol}$$

$$m = 8,540 \text{ g}$$

Esta fue la masa calculada, mientras que la masa pesada fue de 8,549 g. Tomando en cuenta una molaridad de  $M = 0,50 \text{ moles/l}$ , se determinó la cantidad de agua necesaria para disolver el nitrato de níquel:

$$M = \frac{n}{V}$$
$$V = \frac{n}{M}$$

$$V = \frac{0,029 \text{ moles}}{0,50 \text{ moles/l}}$$

$$V = 0,058 \text{ l}$$

Fijando la relación volumétrica H<sub>2</sub>O:NH<sub>4</sub>OH en 1:1, se determinó el volumen de NH<sub>4</sub>OH a emplear de  $V = 0,058 \text{ l}$ .

### 3. Síntesis del recubrimiento con sílice

Para determinar la cantidad a sintetizar del recubrimiento con sílice, se tomó en cuenta la relación entre el radio del núcleo esférico de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $R_1$ ) y  $R_3$  es el radio total de la partícula, incluyendo el cascaron de  $\text{SiO}_2$  que recubre el  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ , tal como se observa en la figura A.3.

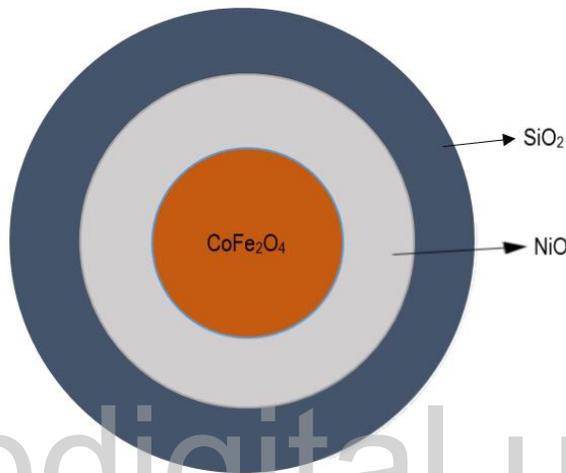


Fig. A.3. Modelo de una partícula esférica de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (de radio  $R_1$ ), recubierta por dos cascarones de  $\text{NiO}$  (de radio  $R_2$ ) y  $\text{SiO}_2$  (de radio  $R_3$ ).

Donde la relación  $R_3$  con  $R_1$  y  $R_2$  es:

$$R_3 = R_2 + \frac{1}{4}R_1$$

$$\text{Si } R_2 = 2R_1$$

$$R_3 = \frac{9}{4}R_1$$

$$R_3 = \frac{9}{4} * (0,178)$$

$$R_3 = 0,400 \text{ cm}$$

Con los valores de  $R_2$  y  $R_3$  se determina el volumen del cascaron de  $\text{NiO}$ :

$$V = \frac{4}{3}\pi(R_3^3 - R_2^3)$$

$$V = \frac{4}{3}\pi[(0,400 \text{ cm})^3 - (0,356 \text{ cm})^3]$$

$$V = 0,079 \text{ cm}^3$$

Con este valor y la respectiva densidad del TEOS ( $\rho_{\text{TEOS}} = 0,934 \text{ g/cm}^3$ ) se obtiene la masa sílice para el recubrimiento:

$$m = \rho V$$

$$m = 0,934 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} * 0,079 \text{ cm}^3$$

$$m = 0,074 \text{ g}$$

De acuerdo a la siguiente reacción química, vemos el número de moles de sílice



El número de moles de sílice es:

$$N_{\text{moles Si}} = \frac{m}{PM}$$

$$N_{\text{moles NiO}} = \frac{0,074 \text{ g}}{60,06 \text{ g/mol}}$$

$$N_{\text{moles}} = 0,0012 \text{ moles de sílice}$$

Con este número de moles determinaremos la masa de TEOS a usar.

$$N_{\text{moles TEOS}} = \frac{m}{PM}$$

$$m_{\text{TEOS}} = PM * N_{\text{moles TEOS}}$$

$$m_{\text{TEOS}} = \frac{208,33g}{\text{mol}} * 0.0012\text{moles}$$

$$m_{\text{TEOS}} = 0,250 \text{ g}$$

Y mediante la ecuación de densidad vemos el volumen de TEOS que usaremos en la síntesis:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$V = \frac{m}{\rho}$$

$$V = \frac{0,250 \text{ g}}{0,934 \text{ g/ml}}$$

$$V = 0,26 \text{ ml}$$

www.bdigital.ula.ve