

## Uso de una resina polimérica en la formación de nanopartículas magnéticas dentro de una matriz de sílice

S. M. Montemayor, L. A. García-Cerda, J. R. Torres-Lubián  
Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna No.140  
C.P. 25100. Saltillo, Coahuila, México

(Recibido: 3 de noviembre de 2003; Aceptado: 20 de mayo de 2004)

El propósito de este trabajo fue la síntesis de nanopartículas magnéticas dentro de una matriz de sílice mediante el método de los precursores poliméricos. Mediante difracción de rayos-X se identificaron las partículas sintetizadas como ferrita de cobalto. Mediante microscopía electrónica de transmisión se observó la presencia de partículas con distinta morfología y diferentes tamaños a escala nanométrica. Las temperaturas de calcinación para la formación de las partículas magnéticas dentro de la sílice permitieron la obtención de muestras con un intervalo de magnetización de saturación de 3.70 a 43.82 emu/g.

*Palabras clave:* Sol-gel; Materiales magnéticos; Ferrita de cobalto; Magnetometría; Materiales híbridos

The propose of this work was the synthesis of magnetic nanoparticles inside a silica matrix using the polymeric precursor method. Using X-ray diffraction the nanoparticles were identified as cobalt ferrite. By electron transmission microscopy particles with different morphology and nanometric sizes were observed. The calcination temperatures necessary to form the magnetic particles inside the silica allowed the obtaintion of samples with saturation magnetization between 3.70 and 43.82 emu/g.

*Keywords:* Sol-gel; Magnetic materials; Cobalt ferrite; Magnetometry; Hybrid materials

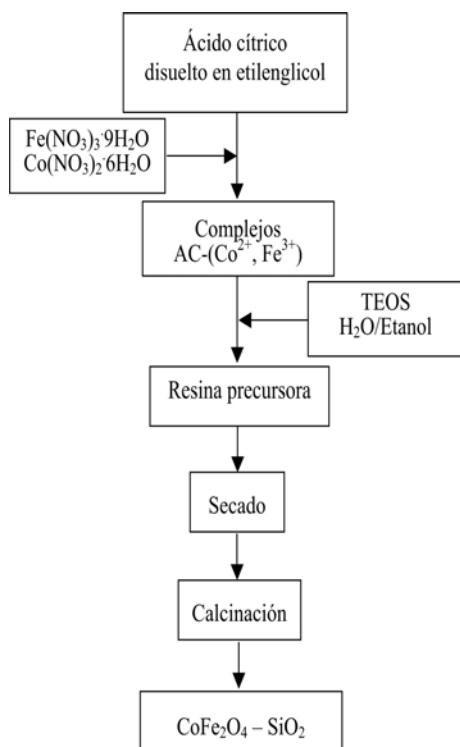
### 1. Introducción

El proceso sol-gel ha sido usado para la preparación de vidrios y cerámicos por años [1-3]. Hay varios métodos de preparación en la tecnología de sol-gel, los cuales dependen de los precursores empleados: precursores inorgánicos y precursores alcóxidos [4]. Algunos métodos son más versátiles que otros e involucran la disolución de compuestos organometálicos en determinados disolventes, seguida por una serie de reacciones químicas de hidrólisis, condensación y polimerización para producir un gel formado por una red inorgánica continua [5]. El paso más importante en esta ruta es la formación de un polímero inorgánico mediante reacciones de hidrólisis. La hidrólisis de una solución de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) en un disolvente como el etanol permite la formación de silanoles, los cuales forman un sol mediante la polimerización por condensación para después obtener un gel [6]. Esta área ha progresado en las últimas décadas a través de la preparación de polímeros inorgánicos modificados mediante el uso de moléculas orgánicas, para obtener geles híbridos [7]. Los materiales híbridos tienen las propiedades de una matriz inorgánica y la funcionalidad del componente orgánico. El TEOS puede ser usado para enlazarse a monómeros orgánicos y dependiendo de la composición y la cantidad de los componentes orgánicos e inorgánicos se pueden preparar nuevas familias de materiales.

Una manera de combinar el método de sol gel que utiliza alcóxidos, el cual produce típicamente una red inorgánica, con precursores poliméricos para producir un gel híbrido es utilizar el método de Pechini [8], el cual está basado en la formación de complejos metálicos entre ácidos  $\alpha$ -

hidroxicarboxílicos que contienen al menos un grupo hidroxílico, por ejemplo el ácido cítrico, y cationes metálicos. Cuando los quelatos son mezclados con un alcohol polifuncional, como el etilenglicol, una reacción de poliesterificación lleva a la formación de una resina polimérica [4]. Algunas de las ventajas de este método de síntesis con respecto al método tradicional que involucra reacciones en estado sólido son: la habilidad para preparar composiciones complejas, la alta homogeneidad y elevada pureza obtenida a través de un mezclado a nivel molecular en solución, el control exacto de la estequiometría [8, 9], así como también la posibilidad de obtener películas delgadas, fibras y polvos de tamaño nanométrico. Aunque la principal desventaja de este método de síntesis es la falta de información relacionada con las reacciones químicas involucradas durante la formación de los complejos polimerizados esto no ha impedido que el método sea ampliamente utilizado para la síntesis de diversos óxidos multicomponentes para diversas aplicaciones [5].

El objetivo de este trabajo es la síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto dentro de una matriz de sílice mediante un método de sol gel modificado con precursores poliméricos. Los reactivos utilizados en la preparación del material fueron: ácido cítrico (AC), nitrato férrico noahidratado, nitrato de cobalto hexahidratado, etilenglicol (EG), TEOS, etanol y agua. El AC participó al inicio del proceso como agente acomplejante de los metales de transición y posteriormente como monómero en la reacción de poliesterificación con el EG, el TEOS, el etanol y el agua se utilizaron en la formación de la matriz de SiO<sub>2</sub>. La caracterización del producto obtenido se llevó a cabo mediante difracción de rayos-X, microscopía



**Figura 1.** Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

electrónica de transmisión y magnetometría de muestra vibrante.

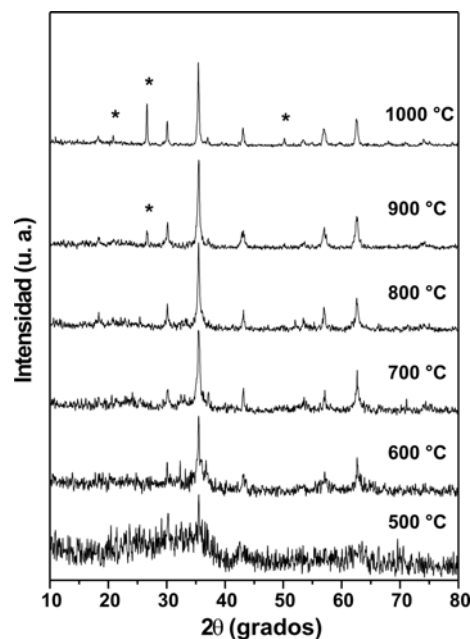
## 2. Desarrollo experimental

### 2.1 Preparación de los materiales

La síntesis de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dentro de una matriz de  $\text{SiO}_2$  se llevó a cabo disolviendo el ácido cítrico en etilenglicol en una relación molar de 1:4 respectivamente, posteriormente se añadieron a la mezcla las dos sales metálicas utilizadas [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] y se agitaron para homogeneizar la solución. Por otra parte, se preparó una mezcla con TEOS, etanol y agua e inmediatamente se incorporó a la solución anterior, posteriormente se dejó gelatinizar a temperatura ambiente. El exceso de disolvente en el gel obtenido fue evaporado en una estufa de secado a  $100^\circ\text{C}$  durante 2 h. La resina polimérica obtenida se calcinó a temperaturas entre  $500$  y  $1000^\circ\text{C}$  durante 2 h. La Figura 1 muestra un diagrama de flujo del procedimiento experimental.

### 2.2 Caracterización

La estructura de las nanopartículas magnéticas fue identificada por medio de difracción de rayos X en un difractómetro Siemens D-5000 usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  (25 mA, 35 kV), en un intervalo de medición de  $10$ - $80^\circ$  en la escala de  $2\theta$ , con una velocidad de barrido de  $0.02^\circ/\text{s}$ . El tamaño y morfología de las partículas dentro de la sílice se determinaron mediante microscopía electrónica de



**Figura 2.** Espectros de difracción de los materiales preparados a diferentes temperaturas de calcinación.

transmisión en un microscopio Jeol JEM 1200EXII. Las propiedades magnéticas fueron medidas en un magnetómetro de muestra vibrante Lake Shore 7300 aplicando un campo máximo de  $15 \text{ KOe}$ , con el que se obtuvieron los ciclos de histéresis.

### 2.3 Medición del tamaño de partícula

El tamaño de partícula fue determinado del ancho medio del pico más intenso del patrón de difracción, el (311), usando la ecuación de Scherrer [10]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

donde  $D$  es el tamaño promedio de partícula,  $k$  es una función de forma la cual tiene un valor de 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación ( $\text{CuK}\alpha = 0.154178 \text{ nm}$ ) y  $\theta$  es el ángulo de incidencia. El valor de  $\beta$  fue determinado de la integración del ancho del pico experimental (FWHM).

## 3. Resultados y discusión

En la Figura 2 se presentan los espectros de difracción de las muestras tratadas a diferentes temperaturas entre  $500$  y  $1000^\circ\text{C}$  por 2 h. A  $500^\circ\text{C}$  se observa que el material es amorfo, al incrementarse la temperatura de calcinación empiezan a aparecer picos de difracción como consecuencia de la cristalización del material, cuando la temperatura alcanza los  $800^\circ\text{C}$  se observa claramente que los picos corresponden con las barras del estándar

reportado para la ferrita de cobalto [11] obtenido de una base de datos. A partir de 900 °C aparece una segunda fase cristalina, señalada con un asterisco, que corresponde a uno de los polimorfos del SiO<sub>2</sub> identificado como cuarzo [12]. El tamaño promedio de las partículas de ferrita de cobalto calculados a partir del ancho medio del pico de difracción (311) para las muestras calcinadas a diferentes temperaturas se presentan en la Figura 3. El tamaño promedio de las partículas calculado para la muestra tratada a 600 °C fue de 10 nm, luego este valor se incrementó rápidamente hasta 36.5 nm para la muestra a 1000 °C.

Los ciclos de histéresis en función de la temperatura para las muestras obtenidas se presentan en la Figura 4. Éstas presentan un cambio drástico en la forma de la curva, a 500 °C el material presenta un comportamiento paramagnético, mientras que a partir de 600 °C es claramente superparamagnético. Además, se observa un incremento gradual del valor de magnetización de saturación con respecto a la temperatura como consecuencia del aumento en el grado de cristalinidad y en el tamaño promedio de las nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Este tipo de comportamiento es consistente con un modelo de crecimiento de partícula en el cual los diferentes parámetros magnéticos están asociados a cambios en el tamaño de partícula [16].

La Figura 5 presenta los valores de magnetización de saturación y coercitividad de las muestras, obtenidos en función de la temperatura de calcinación. A la temperatura de 500 °C la muestra tiene una magnetización máxima de aproximadamente 3.70 emu/g, conforme aumenta la temperatura de calcinación el material se vuelve más cristalino como se observó en los espectros de rayos-X (ver Figura 2), debido a esto y al aumento en el tamaño promedio de las partículas se incrementa el valor de magnetización hasta alcanzar un máximo de 43.82 emu/g. Los valores de magnetización para todas las muestras están lejos del valor reportado para la CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en volumen (80 emu/g) [13], sin embargo, son muy similares a los valores obtenidos para partículas de tamaño parecido [14]. Se ha reportado que los efectos del tamaño de partícula a niveles nanométricos son responsables de la disminución en el valor de los parámetros magnéticos de los materiales [15]. El valor de la coercitividad de las muestras aumenta cuando la temperatura de calcinación está en el intervalo de 600 a 1000 °C como consecuencia del incremento en el tamaño de partícula [16]. El valor máximo obtenido de coercitividad fue de 1400 Oe.

Por medio de microscopía electrónica de transmisión se observaron nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con una morfología irregular dentro de la matriz de sílice. Estos resultados se presentan en la Figura 6 y corresponden a la muestra calcinada a 900 °C por 2 h.

## Conclusiones

El método de síntesis utilizado en este trabajo permitió la obtención de partículas magnéticas de tamaño nanométrico

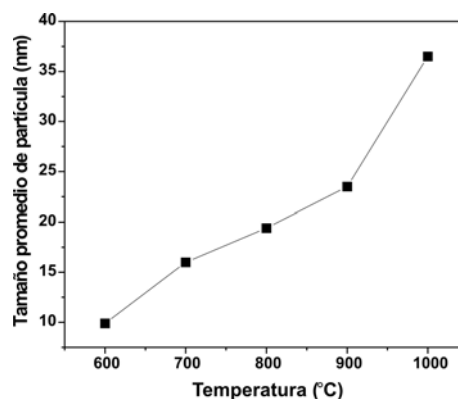


Figura 3. Tamaño promedio de las partículas calculado mediante la ecuación de Scherrer en función de la temperatura de calcinación.

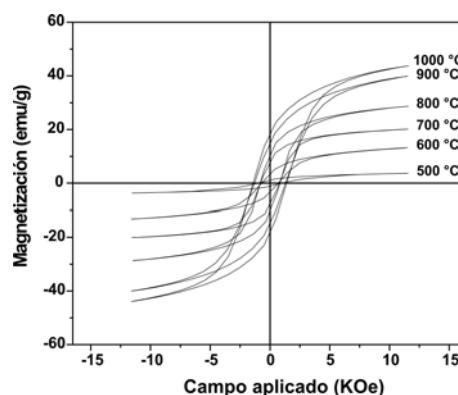


Figura 4. Ciclos de histéresis para las muestras preparadas a diferentes temperaturas de calcinación.

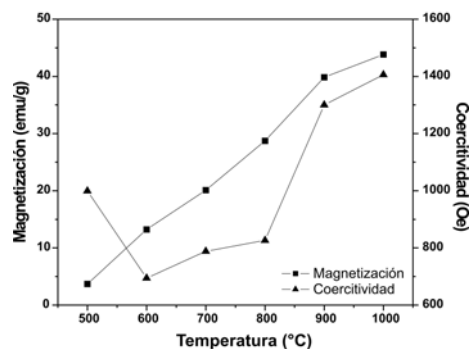


Figura 5. Valores de magnetización de saturación y coercitividad en función de la temperatura de calcinación.

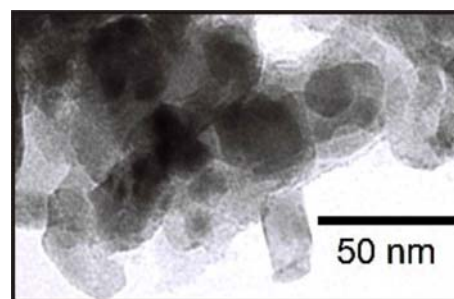


Figura 6. Micrografía de TEM para la muestra tratada a 900 °C por 2 h.

dentro de una matriz de sílice. A 800 °C fue posible la formación de una fase cristalina identificada como ferrita de cobalto. El tamaño promedio de las partículas calculado a partir de los espectros de difracción varió entre 10 y 36 nm en función de la temperatura de calcinación. Los valores de magnetización de saturación y coercitividad dependen de la temperatura de calcinación, del grado de cristalinidad y del tamaño de las partículas magnéticas, los valores máximos obtenidos para estos parámetros fueron de 43.82 emu/g y 1400 Oe respectivamente. Las partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dentro de la matriz de sílice mostraron formas irregulares. Los materiales obtenidos en este trabajo pueden ser utilizados en la elaboración de dispositivos de almacenamiento de información y medios de grabación magnética.

#### Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por medio del proyecto interno F80345. Los autores agradecen a Q. en A. Martín Adelaido Hernández-Landaverde del Cinvestav-Qro. por las mediciones del tamaño de partícula.

#### Referencias

- [1] D. Avnir, Acc. Chem. Res. **28**, 328 (1995).
- [2] S.K. Lee, I. Okura, Analyst. **122**, 81 (1997).
- [3] J. Livage, Mater. Sci. Forum. **152&153**, 43 (1994).
- [4] D. Segal, J. Mater. Chem. **7**, 1297 (1997).
- [5] M. Kakihama, J. Sol-Gel Sci. Tech. **6**, 7 (1996).
- [6] R.J. Corriu, D. Leclercq, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **35**, 1420 (1996).
- [7] S.J.L. Ribeiro, K. Dahmouche, C.A. Ribeiro, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, J. Sol-Gel Sci. Tech. **13**, 427 (1998).
- [8] M.P. Pechini, US Patent. **3**, 697 (1967).
- [9] W. Liu, G.C. Farrington, F. Chaput, B. Dunn, J. Electrochem. Soc. **143**, 879 (1996).
- [10] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [11] JCPDS, International Center for Powder Diffraction Data: Swarthmore, PA, 1989; Card No. 22-1086.
- [12] JCPDS, International Center for Powder Diffraction Data: Swarthmore, PA, 1989; Card No. 11-0252. Jae Gwang Lee, Hi Min Lee, Chul Sung Kim, Young Jei Oh. J. Appl. Phys. **84**, 900 (1998).
- [14] M. Ranjendran, R.C. Pullar, A.K. Bhattacharya, D. Das, S.N. Chintalapudi, C.K. Majumdar. J. Magn. Magn. Mater. **232**, 71 (2001).
- [15] B. Martínez, A. Roig, X. Obradors, E. Mollins, A. Rouanet, C. Monty. J. Appl. Phys. **79**, 2580 (1996).
- [16] A.E. Berkowitz, W.J. Schuele, P.J. Flanders, J. Appl. Phys. **39**, 1261 (1968).