

Síntesis y caracterización de nanocompuestos de CoM_2O_4 (M= Cr, Fe)

Gerson Márquez* y Vicente Sagredo

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

Recibido: 12-05-11 Aceptado: 20-09-11

Resumen

Nanopartículas de cromita y ferrita de cobalto fueron sintetizadas exitosamente mediante el método de auto-combustión. Las propiedades estructurales y magnéticas fueron especialmente estudiadas. Los polvos obtenidos fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), medidas de área superficial específica y medidas magnéticas en función de la temperatura y del campo magnético aplicado. Ambos nanocompuestos cristalizaron en la estructura cúbica espinela. El tamaño de las partículas es de, aproximadamente, 30 nm para el CoCr_2O_4 y 5 nm para el CoFe_2O_4 . Se logró determinar que la cromita y la ferrita de cobalto tienen un área superficial específica de $18,3 \text{ m}^2/\text{g}$ y $38,5 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. La característica principal de las curvas de magnetización en función de la temperatura para el CoCr_2O_4 es la presencia de una transición magnética aproximadamente a 98K, además de una anomalía, alrededor de 30K. El ordenamiento magnético existente por debajo de 98K se considera que está formado por dos contribuciones: una componente ferrimagnética colineal y una componente en espiral. La ferrita de cobalto presenta una fase ordenada ferrimagnética en todo el rango de temperaturas por debajo de la temperatura ambiente.

Palabras clave: auto-combustión, nanopartículas, espinela, ferrimagnetismo.

Synthesis and characterization of CoM_2O_4 (M= Cr, Fe) nanocompounds

Abstract

Nanoparticles of cobalt ferrite and chromite were successfully synthesized by self-combustion method. Structural and magnetic properties were particularly investigated. The obtained powders were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), measurements of specific surface area and magnetic measurements as a function of temperature and applied magnetic field. Both nanocompounds have crystallized in the cubic spinel structure. The particle size is, approximately, 30 nm for CoCr_2O_4 and 5 nm for CoFe_2O_4 . It was found that the chromite and cobalt ferrite have a specific surface area of $18.3 \text{ m}^2/\text{g}$ and $38.5 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. The main characteristic of the magnetization vs. temperature curves for CoCr_2O_4 is the presence of a magnetic transition at about 98K and an anomaly around 30K; the magnetic ordering below 98K is attributed to two contributions: a ferromag-

* Autor para la correspondencia: gersonmarquez@ula.ve

netic collinear and a spiral components. Cobalt ferrite has an ordered ferrimagnetic phase at all temperatures below room temperature.

Keywords: self-combustion, nanoparticles, spinel, ferrimagnetism.

Introducción

Las nanopartículas de óxidos mixtos tipo espinela, como las ferritas y las cromitas, son de gran importancia científica y tecnológica debido a sus interesantes propiedades y su amplio rango de aplicaciones como: catalizadores químicos, imanes permanentes, dispositivos para almacenamiento de información, absorbentes de microondas, ferrofluidos, sensores, aplicaciones biomédicas, etc. (1,2). Entre las ferritas espinelas, la de cobalto CoFe_2O_4 es especialmente interesante debido a su alta anisotropía magnetocristalina, alta coercitividad, moderada magnetización de saturación y gran estabilidad química (3).

Las ferritas y las cromitas pertenecen a la familia de materiales que cristalizan en la muy conocida estructura cúbica espinela, cuya fórmula general es AB_2O_4 , donde A y B son cationes divalentes y trivalentes, respectivamente. La estructura espinela presenta dos posibles arreglos, el primero de ellos conocido como espinela normal se caracteriza por la ubicación de los cationes A en los sitios tetraédricos y los cationes B en las posiciones octaédricas. La segunda configuración posible es conocida como espinela inversa, en la cual la mitad de los cationes B ocupan los sitios tetraédricos y la otra mitad de los cationes B junto a todos los cationes A se ubican en las posiciones octaédricas. Sin embargo, hay muchas posibles distribuciones intermedias que se pueden representar mediante la fórmula $(\text{A}_{1-\lambda}\text{B}_\lambda)^{\text{T}}(\text{A}_\lambda\text{B}_{2-\lambda})^{\text{O}}\text{O}_4$ donde λ se denomina parámetro de inversión de la estructura (4).

A diferencia de los óxidos simples y sus mezclas, los óxidos espinela presentan una gran estabilidad estructural e interesantes propiedades catalíticas. Las propiedades físicas y sobre todo la actividad catalítica de

espinelas que contienen iones de metales de transición se ve influida no sólo por la naturaleza y el estado de oxidación de los iones, sino por la distribución de éstos entre los sitios octaédricos y tetraédricos en la estructura espinela (5, 6). Se ha determinado que los sitios octaédricos están casi exclusivamente expuestos en la superficie de los cristallitos espinela, es por ello que se establece que la actividad catalítica se debe principalmente a los cationes de los sitios octaédricos (7, 8).

Los catalizadores de óxidos mixtos son importantes debido a su utilidad para la conversión de gases a productos deseados (9). Es bien sabido que varios óxidos espinela son catalizadores eficaces para una serie de procesos industriales, como: la deshidratación oxidativa de hidrocarburos, descomposición de alcoholes, hidrodesulfuración de petróleo, etc. (5, 9-11).

En este trabajo se reporta la estructura, parámetros cristalinos, tamaño de partícula, área específica y las propiedades magnéticas de la cromita CoCr_2O_4 y de la ferrita CoFe_2O_4 , sintetizadas por el método de auto-combustión.

Materiales y métodos

Nanopartículas de cromita de cobalto (CoCr_2O_4) y ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) fueron sintetizadas por el método de auto-combustión, el cual se describe a continuación: Se disolvieron las cantidades necesarias de los nitratos $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada. Como combustible se usó urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, la cual también se disolvió en agua desionizada. Las soluciones de las sales precursoras y del combustible se mezclaron y luego la solución total se dejó agitando a 30°C por aproximadamente 6 horas. Posteriormente se

ajustó el pH en 7 agregándole, gota a gota, hidróxido de amonio NH_4OH a la solución; enseguida se subió la temperatura a $40\text{ }^\circ\text{C}$ y se dejó agitando por 3 horas. Luego se ajustó la temperatura en $60\text{ }^\circ\text{C}$ y se dejó agitar vigorosamente alrededor de 2 horas hasta obtener un gel bastante viscoso. Finalmente, se colocó el gel en un horno precalentado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ y se dejó allí por 12 minutos para garantizar la combustión en la muestra y obtener el material en forma de polvo.

La difracción de rayos-X de las muestras en estudio fue realizada con un difractor D/Max Rigaku provisto de un ánodo rotatorio y un monocromador de grafito para seleccionar la radiación CuK_α . Los patrones de difracción de las muestras fueron tomados en el rango 2θ de 10° a 80° , con un paso de $0,03^\circ$ y un tiempo de conteo de 1s/paso. La identificación de la fase cristalina se realizó comparando los patrones obtenidos con las fichas de los compuestos almacenadas en la base de datos PDF del International Centre for Diffraction Data (ICDD). Los parámetros de la celda unidad se ajustaron mediante el programa NBS-L. Además, se estimó el tamaño de partícula de los compuestos mediante la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [1]$$

donde D es el tamaño de la partícula, λ es la longitud de onda de los rayos-X, β es el ancho medio del pico de máxima intensidad y θ es el ángulo de difracción. Se asume que las nanopartículas son esferas perfectas, por ello $K=0,89$. En general K depende de la forma de los nanocristales (12).

Se usó Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) para tomar micrografías que nos permitieran conocer la forma y determinar el tamaño de las partículas que conforman los nanocompuestos sintetizados.

Las medidas de área superficial específica se hicieron por el método BET de adsorción de nitrógeno N_2 usando un analizador de área superficial, porosidad y microporosidad Micromeritics ASAPTM 2000. Las muestras fueron pretratadas antes del análisis a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por aproximadamente 8 horas.

Las medidas magnéticas de las muestras fueron realizadas utilizando un magnetómetro SQUID modelo MPMS-XL5 de Quantum Design. Las medidas en función de temperatura fueron efectuadas enfriando inicialmente las muestras sin campo magnético (ZFC) y con campo magnético aplicado (FC), en el rango de temperatura de 5K a 300K, aplicando un campo magnético de 100 Oe. Además se usó un magnetómetro de muestra vibrante modelo EV7 de ADE TECHNOLOGIES para registrar ciclos de histéresis a temperatura ambiente aplicando un campo magnético máximo de 20 kOe.

Resultados y discusión

Los patrones de difracción de la cromita CoCr_2O_4 y de la ferrita CoFe_2O_4 se muestran en la figura 1. Comparando los difractogramas obtenidos con los patrones de las fichas cristalográficas de ambos compuestos (JCPDS: 22-1084 y JCPDS: 22-1086) (13,14), se encuentra que la cromita de Co sintetizada presenta dos fases cristalinas: 98% de la muestra cristalizó en la estructura cúbica espinela típica del CoCr_2O_4 y el 2% restante corresponde a la presencia de óxido de cromo Cr_2O_3 con estructura romboédrica (JCPDS: 85-0730) (15). Tanto el indexado de la fase espinela como la identificación de la segunda fase se muestran en la figura 1.

Además, se determinó que la ferrita de Co presenta una sola fase cristalina correspondiente a la estructura cúbica de tipo espinela, ya que todos los máximos de intensidad corresponden con los picos característicos del CoFe_2O_4 . Así, los resultados de Difracción de Rayos-X indican que ambas muestras cristalizaron preferentemente en

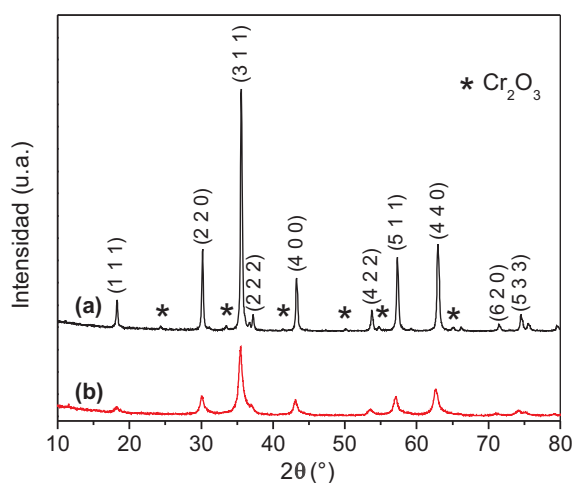


Figura 1. Difractogramas del (a) CoCr_2O_4 y (b) CoFe_2O_4 .

la fase correspondiente a la estructura cúbica de tipo espinela.

Las figuras 2 y 3 muestran imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de la cromita y ferrita en estudio, donde se puede observar que las muestras de ambos óxidos están formadas por nanopartículas de morfología irregular y con un amplio rango de tamaños de partícula que va, aproximadamente, desde 5 hasta 90 nm para el CoCr_2O_4 y desde 2 hasta 15 nm para el CoFe_2O_4 . Además, los tamaños de partícula promedio se estimaron aproximadamente en 30 nm y 5 nm para la cromita y ferrita de cobalto, respectivamente.

La tabla 1 muestra los parámetros de la celda unidad de las principales estructuras

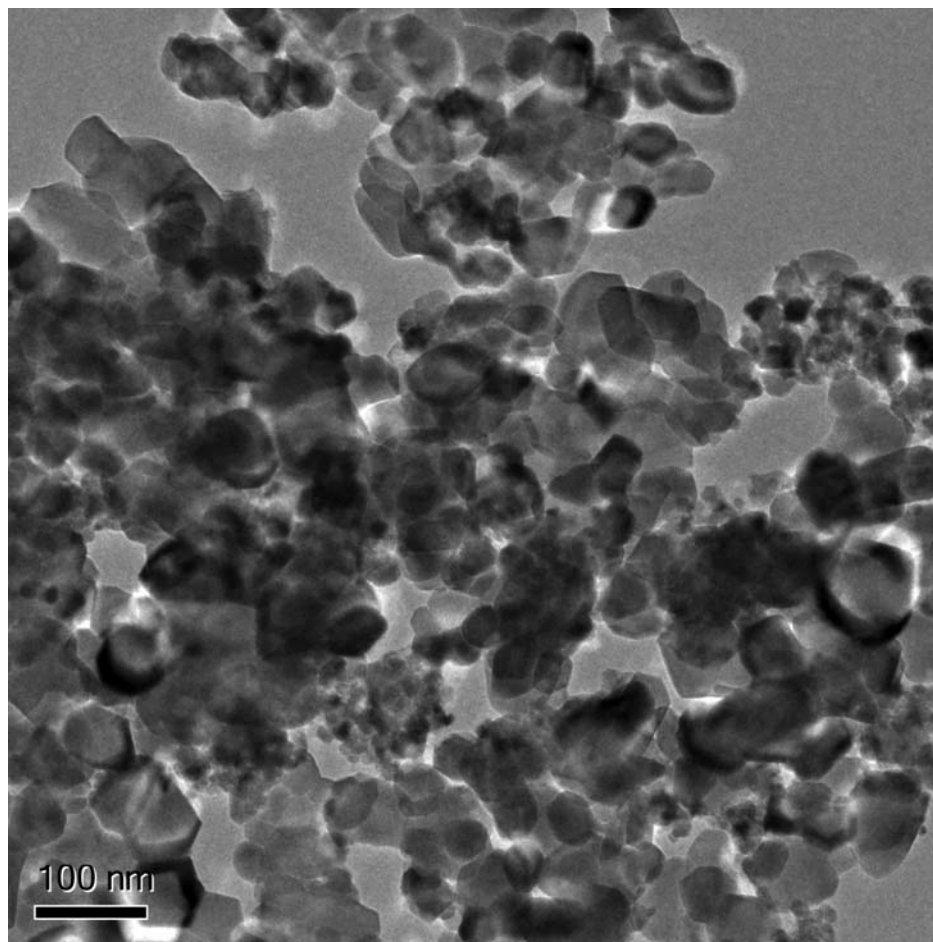


Figura 2. Micrografía del nanocompuesto CoCr_2O_4 (Magnificación: 15000X).

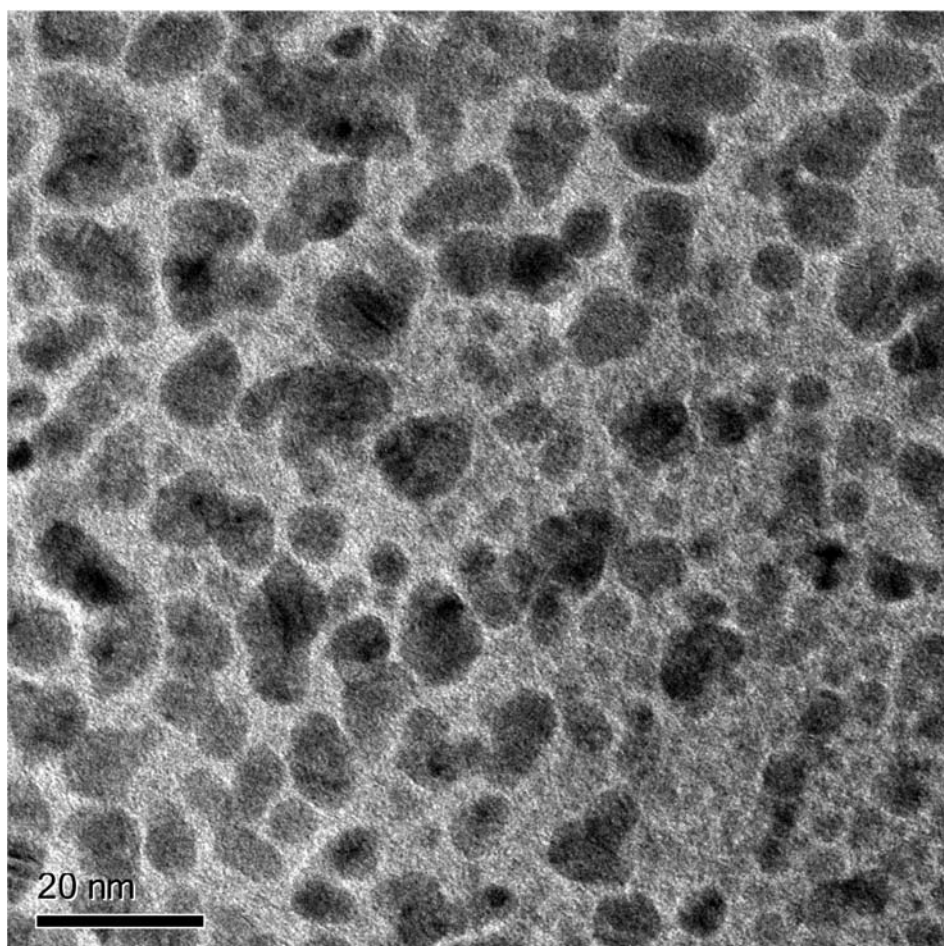


Figura 3. Micrografía del nanocompuesto CoFe_2O_4 (Magnificación: 120000X).

Tabla 1
Parámetros estructurales de los compuestos estudiados

Compuesto	Parámetro Cristalino (Å)	Tamaño de Partícula (nm)*	Tamaño de Partícula (nm)**	Área Superficial Específica (m^2/g)
CoCr_2O_4	8,347 (3)	30	35	18,3
CoFe_2O_4	8,379 (2)	5	15	38,5

*Determinado de las micrografías de MET. **Estimado mediante la ecuación de Scherrer.

crystalinas obtenidas, los tamaños de partícula (estimados de las imágenes de MET y mediante la ecuación de Scherrer) y el área superficial específica de los nanocompuestos en estudio. En esta tabla se puede observar que el parámetro de la celda unidad de la

fase espinela de la cromita de Co es menor que el de la ferrita CoFe_2O_4 , lo que es razonable ya que el radio del ión Cr^{3+} (0,63 Å) es menor que el del Fe^{3+} (0,645 Å) (16). Los valores de los parámetros de la celda unidad son muy próximos a los reportados en las fichas

crystalográficas: 8,3299 Å para la cromita de Co y 8,3919 Å para la ferrita de cobalto. El tamaño de partícula del CoCr_2O_4 es mayor que el del CoFe_2O_4 , mientras que el área superficial de la cromita es menor que el de la ferrita de Co, resultado que era de esperarse ya que el área superficial es inversamente proporcional al tamaño de partícula.

Por otro lado, si comparamos los tamaños de partícula encontramos que para ambos nanocompuestos existe una notable diferencia entre el tamaño estimado mediante la ecuación de Scherrer y el tamaño promedio estimado de las micrografías. Esta diferencia, se sugiere, es consecuencia de la amplia distribución de tamaños de partícula y sobre todo de la morfología irregular que presentan las partículas que conforman ambas muestras, ya que la ecuación de Scherrer sirve para estimar el tamaño de grano de nanopartículas con forma bien definida (12).

En la figura 4 se muestran las medidas de magnetización Field Cooled (FC) y Zero Field Cooled (ZFC) de la cromita de cobalto. Allí se puede observar que existe una transición magnética aproximadamente a 98K, por arriba de esta temperatura el CoCr_2O_4 se encuentra en un estado magnético desordenado (estado paramagnético). A tempera-

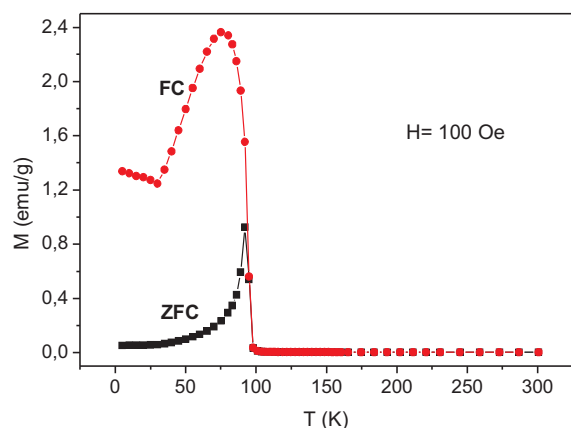


Figura 4. Dependencia de la magnetización con la temperatura en condiciones FC y ZFC del CoCr_2O_4 .

turas menores que 98K, la cromita de Co está magnéticamente ordenada. Por otro lado, en la curva FC se observa una anomalía aproximadamente a 30K. Esta anomalía indica que el ordenamiento magnético existente por debajo de 98K puede estar formado por dos componentes magnéticas: una ferrimagnética colineal y otra en espiral. En el rango de temperaturas entre 30K y 98K la componente magnética en espiral se opone a la componente ferrimagnética colineal lo que produce una disminución de la magnetización del material, a medida que se reduce la temperatura. A 30K los momentos magnéticos que contribuyen a la componente en espiral se reorganizan produciendo el aumento observado en la magnetización cuando se disminuye la temperatura por debajo de 30K (17).

La curva de magnetización FC y ZFC obtenida coincide con los resultados reportados por K. Tomiyasu y col. (18), quienes determinaron en cristales de cromita de cobalto la presencia de una transición magnética alrededor de 95K e igualmente una anomalía a temperaturas cercanas a 30K.

En la figura 5 se muestran las curvas de magnetización en función del campo magnético medidas a 5K, 110K y 300K para la muestra de cromita de Co. Allí se observa

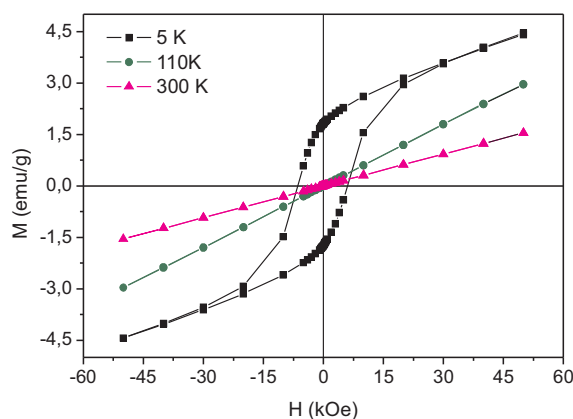


Figura 5. Curvas de histéresis de la muestra de nanopartículas cromita de cobalto CoCr_2O_4 medidas a 5K, 110K y 300K.

que las curvas de M vs. H a 110K y 300K son una línea recta, lo que quiere decir que a temperaturas superiores a 110K la muestra de CoCr_2O_4 se encuentra en estado paramagnético; resultado que es consistente con el obtenido en las medidas de magnetización FC y ZFC. A 5K la cromita de cobalto muestra un claro ciclo de histéresis con un campo coercitivo (H_c) de 6,5 kOe. Aquí también se puede notar que la magnetización no alcanza la saturación con el máximo campo magnético aplicado (50 kOe).

En las figuras 6 y 7 se muestran las curvas de histéresis de la ferrita de cobalto, medidas a 5K y a temperatura ambiente. En ambas curvas isotérmicas se puede ver que la magnetización no alcanza la saturación con el máximo campo magnético aplicado. Además, se puede observar claramente que en las dos temperaturas la ferrita de cobalto presenta un ciclo histéresis bien definido, con un campo coercitivo que disminuye de 12,9 kOe (5K) a 1,2 kOe (temperatura ambiente); lo que indica que en el rango de temperatura entre 5K y 300K la muestra de CoFe_2O_4 se encuentra magnéticamente ordenada, en estado ferrimagnético.

Conclusiones

El método de auto-combustión resultó ser una buena opción para sintetizar nanopartículas de óxidos espinela, pero se considera apropiado hacer algunas modificaciones en el procedimiento de la síntesis ya que los nanocompuestos obtenidos presentaron algunas características que no son favorables como lo es la presencia de segundas fases cristalinas y una distribución de tamaños de partícula muy ancha.

El nanocompuesto de ferrita de cobalto presenta una sola fase cristalina correspondiente a la estructura cúbica de tipo espinela, mientras que el de cromita de cobalto presenta dos fases cristalinas: la espinela y una romboédrica muy pequeña producto de la formación de Cr_2O_3 . El tamaño de partícula promedio es de 30 nm para la cromita

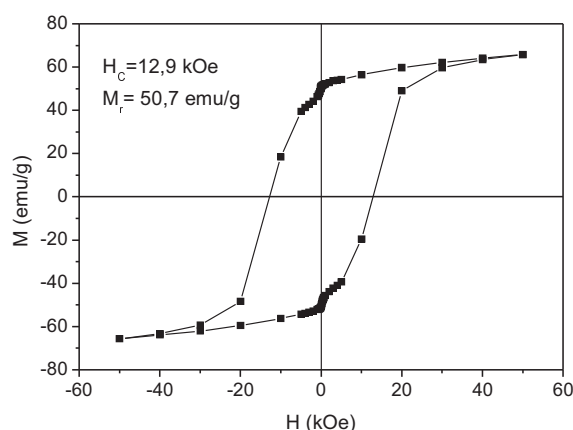


Figura 6. Curva de histéresis de la ferrita de cobalto CoFe_2O_4 medida a 5K.

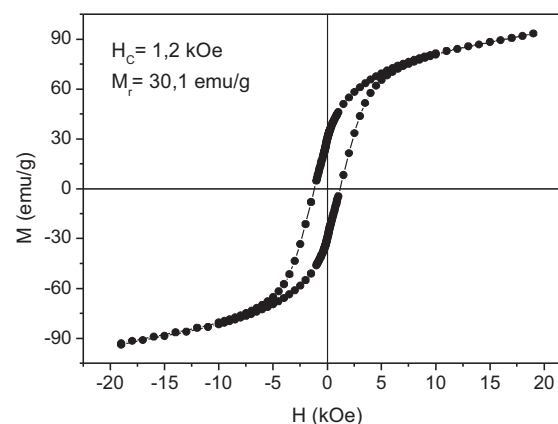


Figura 7. Curva de histéresis de la ferrita de cobalto CoFe_2O_4 medida a temperatura ambiente.

de Co y 5 nm para la ferrita de Co. Del mismo modo que el material masivo, el nanocompuesto de CoCr_2O_4 presenta una transición magnética a 98K aproximadamente; por debajo de ésta temperatura el ordenamiento magnético tiene dos contribuciones: una debida a una componente ferrimagnética colineal y la otra a una componente magnética en espiral.

Por otro lado, la muestra de nanopartículas de ferrita de cobalto se encuentra en estado ferrimagnético en todo el rango de temperaturas inferiores a temperatura ambiente. El nanocompuesto de CoFe_2O_4 tiene

un campo coercitivo de 1,2 kOe a temperatura ambiente, lo que indica que esta ferrita es un material magnético duro.

Agradecimientos

Nuestros agradecimientos a: PDVSA-Intevep y Edgar Cañizales por la colaboración prestada con el servicio de Microscopia Electrónica de Transmisión. Al Instituto de Nanociencia de Aragón, en especial a R. Ibarra, G. Goya, C. Marquina y T. Torres por la colaboración prestada con las medidas magnéticas. Al CDCHA de la Universidad de Los Andes por su apoyo financiero mediante los proyectos C-1641-08-05-ED y C-1658-09-05-A.

Referencias bibliográficas

- GUPTA A., GUPTA M. *Biomaterials* 26(18): 3995-4021. 2005.
- HUANG X., CHEN Z. *Scripta Mater* 54(2): 169-173. 2006.
- MONTEMAYOR S., GARCÍA-CERDA L., TORRES-LUBIÁN J. *Mater Lett* 59(8-9): 1056-1060. 2005.
- MATHEW D., JUANG R. *Chem Eng J* 129 (1-3): 51- 65. 2007.
- MANOVA E., TSONCHEVA T., ESTOURNÈS CI., PANEVA D., TENCHEV K., MITOV I., PETROV L. *Appl Catal A-Gen* 300(2): 170-180. 2006.
- FERREIRA T., WAERENBORGH J., MENDONÇA M., NUNES M., COSTA F. *Solid State Sci* 5(2): 383-392. 2003.
- JACOBS J., MALTHA A., REINTJES J., DRIMAL J., PONEC V., BRONGERSMA H. *J Catal* 147(1): 294-300. 1994.
- ZIÓKOWSKI J., BARBAUX Y. *J Mol Catal* 67(2): 199-215. 1991.
- MIRZAEI A., HABIBPOUR R., KASHI E. *Appl Catal A-Gen* 296(2): 222-231. 2005.
- FINO D., RUSSO N., SARACCO G., SPECCHIA V. *Catal Today* 117(4): 559-563. 2006.
- MATHEW T., RAO B., GOPINATH C. *J Catal* 222(1): 107-116. 2004.
- SCHERRER P. *Nachr Ges Wiss Gött* 2: 98-100. 1918.
- Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) - International Centre for Diffraction Data. PDF # 22-1084. 2001.
- Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) - International Centre for Diffraction Data. PDF # 22-1086. 2001.
- Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) - International Centre for Diffraction Data. PDF # 85-0730. 2001.
- IQBAL M., SIDDIQUAH M. *J Alloy Compd* 453(1-2): 513-518. 2008.
- MENYUK N., DWIGHT K., WOLD A. *J Phys-Paris* 25(5): 528-536. 1964.
- TOMIYASU K., FUKUNAGA J., SUZUKI H. *Phys Rev B* 70(21): 214434. 1-214434. 2004.