

USO DE PRECURSORES POLIMÉRICOS EN LA OBTENCIÓN DE MATERIALES MAGNÉTICOS PUROS Y COMPUESTOS A BAJAS TEMPERATURAS

Sagrario M. Montemayor*, L. A. García-Cerda, J. R. Torres-Lubián, O. S. Rodríguez-Fernández

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140, Saltillo, Coahuila, C. P. 25253, MÉXICO. smmontemayor@ciqa.mx

En este trabajo se presenta la síntesis de partículas de ferrita de cobalto pura (CoFe_2O_4) y compuesta ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$), a temperaturas inferiores a las utilizadas en métodos de síntesis tradicionales, mediante el uso de precursores poliméricos. La síntesis de CoFe_2O_4 se logró mediante la calcinación de un precursor polimérico obtenido por las reacciones de acomplejamiento, eterificación y poliesterificación entre: ácido cítrico (AC), etilenglicol (EG), nitrato férrico y nitrato de cobalto. El tratamiento a 400 °C del precursor produjo CoFe_2O_4 pura, con tamaño promedio de ~20 nm, de comportamiento ferrimagnético y con un valor de magnetización de saturación (Ms) de 55.6 emu/g, el aumento en la temperatura de calcinación provoca un aumento en el tamaño de partícula y como consecuencia un incremento en los valores de Ms. Las reacciones de acomplejamiento, eterificación, poliesterificación y sustitución que ocurren entre: AC, EG, nitrato férrico, nitrato de cobalto y tetraóxido de silicio producen un precursor polimérico que permite la obtención de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ desde 400 °C y con el comportamiento ferrimagnético esperado.

Introducción

Existen muchas aplicaciones posibles para los materiales magnéticos sintetizados, ya sea de forma tradicional usando temperaturas muy elevadas¹ o bien por métodos químicos que utilizan temperaturas moderadas². Algunos ejemplos de aplicaciones tecnológicas que proporcionan seguridad o comodidad a los seres humanos, y que por lo tanto son de gran relevancia, son los siguientes³: trenes de alta velocidad, fabricación de prótesis, fluidos magnéticos, liberación controlada y guiada de medicamentos, etc. Por otra parte, se han buscado procedimientos de síntesis, especialmente de óxidos, que estén más favorecidos termodinámicamente y cinéticamente y que como consecuencia consuman una menor cantidad de energía, es decir, que se sinteticen a temperaturas más bajas que las utilizadas de manera tradicional y/o por tiempos más cortos. En este sentido, la síntesis de óxidos magnéticos, como es el caso de las ferritas, se han sintetizado recientemente por métodos de “química suave” como⁴: sol-gel, co-precipitación química, síntesis hidrotermal, síntesis mecano-química, etc.

Un método de síntesis que es frecuentemente utilizado en la obtención de óxidos, conocido como método de Pechini y que utiliza precursores poliméricos formados por reacciones de poliesterificación entre AC y EG, para su obtención a bajas temperaturas⁵, fue el método elegido para realizar este trabajo. Algunos resultados encontrados durante el estudio de la obtención de óxidos magnéticos, puros y compuestos, por un método de Pechini modificado se presentan en este trabajo.

Sección Experimental

El procedimiento seguido durante la síntesis de CoFe_2O_4 pura comenzó por la mezcla de AC y EG (1:2.5 moles) hasta la obtención de una solución transparente. Luego, se añadieron lentamente las sales metálicas de Co y Fe ($1/9$ y $2/9$ mol, respectivamente). Posteriormente, la solución obtenida se colocó en un sistema de destilación, se hizo vacío y

se elevó la temperatura a 130 °C. Después de 2 h de reacción se recolectó el producto (“precursor polimérico”) y se caracterizó mediante FTIR y NMR. El precursor polimérico se trató a 130 °C en un horno con el fin de entrecruzar y obtener un producto sólido que fue pulverizado. El polvo resultante fue tratado térmicamente a diferentes temperaturas por intervalos de 2 h y se caracterizó mediante difracción de rayos-X (XRD) y magnetometría de muestra vibrante (VSM). Durante la síntesis de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ se siguió un procedimiento similar excepto por la adición de TEOS ($\frac{3}{9}$ mol), posterior a la disolución de las sales metálicas de Fe y Co. El precursor polimérico y la ferrita compuesta se caracterizaron por las técnicas ya mencionadas.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra la comparación entre los espectros de infrarrojo obtenidos de: A) un precursor polimérico sintetizado sin iones metálicos, B) el precursor polimérico con Co y Fe y C) el precursor con Co, Fe y TEOS. En los tres espectros aparece una banda entre 3200 y 3400 cm^{-1} asociada al estiramiento por vibración del enlace O-H de los grupos hidroxilo, provenientes de AC y de complejos metal-AC después de su reacción con el EG y además de puentes de hidrógeno intermoleculares⁶. Dos bandas relacionadas a los estiramientos vibracionales de los enlaces C=O y C-O provenientes de grupos éster⁷ aparecen alrededor de 1730 y 1185 cm^{-1} , respectivamente. En los espectros de los incisos B y C aparecen dos señales que pueden ser atribuidas a grupos carboxilato coordinados a iones metálicos alrededor de 1624 y 1385 cm^{-1} . Estas bandas se encuentran en números de onda similares a las reportadas para citratos de Fe(III)⁸, Y(III) y Fe(III)⁶, Li(I) y Co(II)⁹.

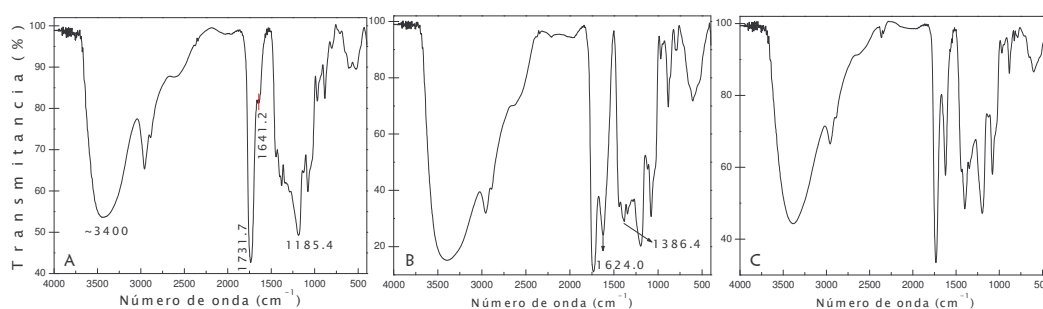


Figura 1. Comparación de los espectros de FTIR de: A) precursor polimérico sin iones metálicos, B) precursor polimérico con Co y Fe y C) precursor polimérico con Co, Fe y TEOS.

Los precursores poliméricos fueron caracterizados además mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono-13 y de hidrógeno (^{13}C , ^1H -NMR). En la Figura 2 se muestra un espectro de NMR de dos dimensiones (HETCOR) del precursor polimérico sin iones metálicos, donde es posible correlacionar los espectros de carbono e hidrógeno de esta muestra. Tanto el espectro de ^{13}C como el de ^1H muestran señales de resonancia que corresponden a núcleos de carbón o protón, respectivamente, provenientes de grupos metilo y metileno de AC, EG y TEOS después de reacciones de eterificación, poliesterificación y sustitución, ésto de acuerdo a los valores de desplazamiento químico¹⁰ y corroborado en esta figura por la correlación entre las señales de carbón e hidrógeno remarcada con líneas punteadas. En esta figura se utilizan letras para indicar cuales señales son asociadas a los núcleos de carbono (minúsculas) o de hidrógeno (mayúsculas) en el esquema presentado junto a la figura. Los precursores con cobalto y hierro muestran

espectros de NMR con las mismas señales de resonancia que el precursor sin iones metálicos, aunque más anchas y la línea base es más ruidosa debido principalmente a la presencia de iones metálicos paramagnéticos.

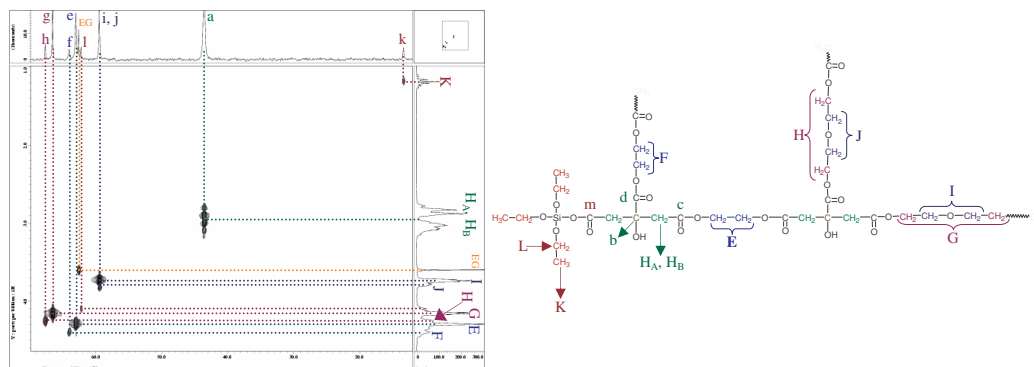


Figura 2. Gráfica HETCOR del precursor sin iones metálicos.

El tratamiento térmico del precursor polimérico con Co y Fe conduce a la obtención de CoFe_2O_4 pura¹¹ a 400 °C (como se muestra en el lado izquierdo de la Figura 3), mientras que por otros métodos de química *suave* se ha sintetizado a 950 °C por 40 h. El aumento en la intensidad y la disminución en el ancho de los picos de difracción demuestran que a medida que se incrementa la temperatura del tratamiento térmico se obtiene CoFe_2O_4 con un mayor grado de cristalinidad. El tamaño promedio de las partículas del óxido, calculado a partir de los difractogramas utilizando la ecuación de Scherrer¹², se presenta junto al pico más intenso en cada difractograma, es posible observar el aumento en el tamaño de las partículas cuando se eleva la temperatura del tratamiento. El lado derecho de la figura presenta la curva de magnetización de la muestra tratada a 800 °C. Este material presenta el comportamiento ferrimagnético característico de la CoFe_2O_4 y un valor de magnetización de saturación de 79.8 emu/g, este valor es muy cercano al teórico (80 emu/g)⁴.

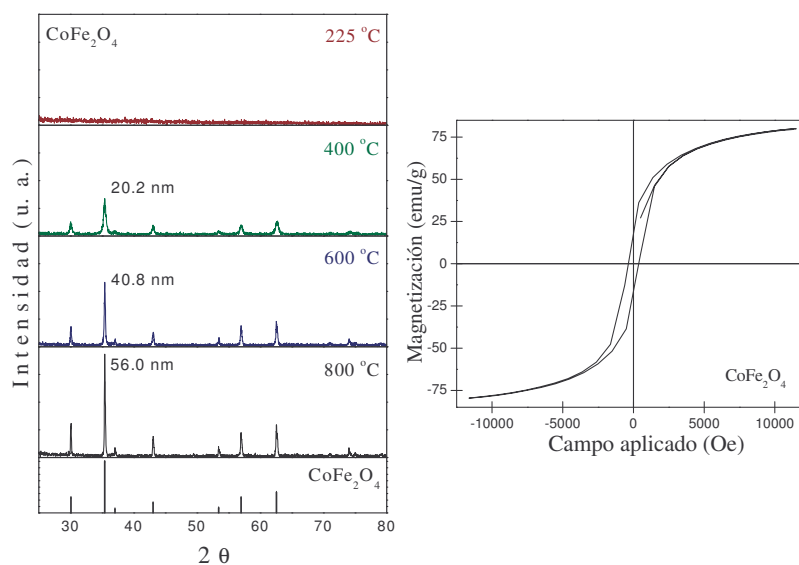


Figura 3. Difractogramas del precursor polimérico con Co y Fe tratado a temperaturas entre 225 y 800 °C durante 2 horas (izq.). Curva de magnetización del precursor con Co y Fe tratado a 800 °C (der.).

Por otra parte, el tratamiento térmico del precursor polimérico con cobalto, hierro y TEOS conduce a la obtención de un nanocompósito formado por CoFe_2O_4 cristalina inmersa en una matriz de SiO_2 (sílice) amorfa como se demuestra por la coincidencia de los espectros de difracción obtenidos en este trabajo con el patrón reportado de la ferrita de cobalto¹¹ y la presencia del pico principal de un polimorfo cristalino de la SiO_2 (cuarzo¹³) cuando el precursor es tratado a 1000 °C, ver lado izquierdo de la Figura 4. El comportamiento de la cristalinidad y del tamaño promedio de las partículas de ferrita de cobalto con respecto a la temperatura del tratamiento térmico fue similar al del precursor con cobalto y hierro sin TEOS hasta los 800 °C. La curva de magnetización de la muestra tratada a 800 °C, que se presenta en el lado derecho de esta figura, muestra el comportamiento ferrimagnético esperado⁴ y un valor de magnetización de saturación de 29.5 emu/g. Es necesario considerar que el valor de magnetización se divide entre el peso de la muestra que se analiza y en el caso de los materiales compuestos este peso es la suma del peso de las partículas magnéticas más el peso de la sílice amorfa (que no tiene una respuesta magnética), la relación en peso entre la parte magnética y la parte no magnética en la muestra analizada es de 50:50 P/P. Al hacer una comparación entre los valores de magnetización de saturación alcanzados por la ferrita de cobalto pura y compuesta obtenidas a 800 °C, 79.8 (100% P) y 29.5 (50% P de material magnético) emu/g, es importante tomar en cuenta, además de la concentración, la diferencia en el tamaño de las partículas magnéticas alcanzado, de 56.0 y 35.1 nm, respectivamente, la disminución en los valores de magnetización de saturación a medida que disminuye el tamaño de las partículas es una tendencia que se ha reportado en otros materiales magnéticos¹⁴. Los resultados encontrados por XRD y VSM demuestran que el uso del precursor polimérico utilizado en este trabajo permite obtener partículas nanométricas de ferrita de cobalto puras y compuestas, con el comportamiento magnético esperado⁴, a temperaturas inferiores a las utilizadas tradicionalmente.

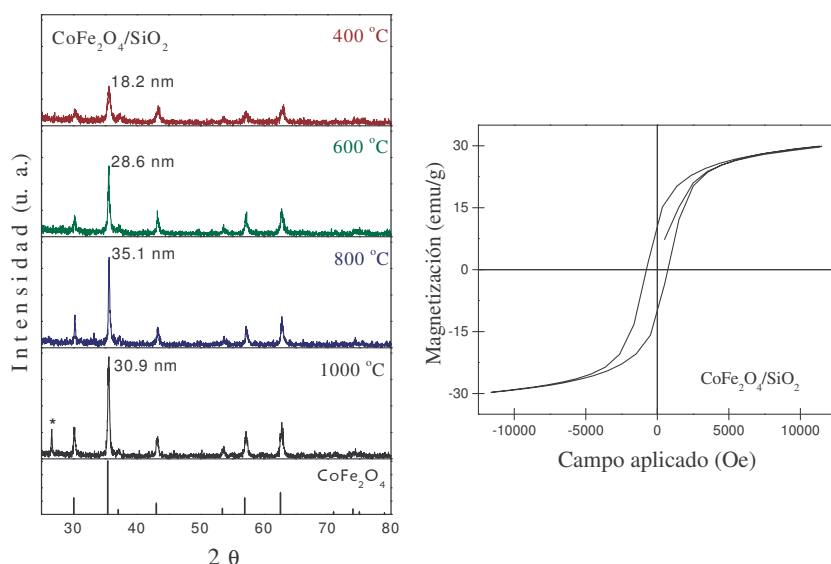


Figura 4. Difractogramas del precursor polimérico con Co, Fe y TEOS tratado a temperaturas entre 400 y 1000 °C durante 2 horas (izq.). Curva de magnetización del precursor con Co, Fe y TEOS tratado a 800 °C (der.).

Conclusiones

Las reacciones de eterificación, poliesterificación y sustitución que ocurren entre AC, EG y TEOS conducen a la obtención del precursor polimérico presentado en este trabajo. En presencia de sales metálicas de cobalto y hierro ocurre la formación de este precursor coordinado a los iones metálicos Co^{2+} y Fe^{3+} . La formación de estos precursores poliméricos permite la obtención de ferrita de cobalto pura y compuesta desde una temperatura tan baja como los 400 °C por 2 horas.

Agradecimientos

Los autores agradecemos al CINVESTAV-IPN unidad Saltillo por permitir el uso del magnetómetro de muestra vibrante. Sagrario M. Montemayor agradece al CONACyT por la beca de doctorado No. 118728. Este trabajo fue apoyado parcialmente por el proyecto No. SEP-2004-CO1-46302.

Referencias

-
- ¹ R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials*, Wiley Interscience, U. S. A., 1999.
 - ² S. M. Montemayor; L. A. García-Cerda; J. R. Torres-Lubián *Materials Letters* 2005, 59, 1056.
 - ³ K. Raj; R. Moskowitz; R. Casciari *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 1995, 149, 174.
 - ⁴ R. Valenzuela *Magnetic Ceramics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
 - ⁵ M. Kakihana *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1996, 6, 7.
 - ⁶ D. S. Todorovsky; D. G. Dumanova; R. V. Todorovska; M. M. Getsova *Croatica Chemica Acta* 2002, 75, 155.
 - ⁷ M. M. Milanova; M. G. Arnaudov; M. M. Getsova; D. S. Todorovsky *Journal of Alloys and Compounds* 1998, 264, 95.
 - ⁸ R. V. Todorovska; S. G. Zotova; D. S. Todorovsky *Materials Letters* 2002, 56, 770.
 - ⁹ E. Zhecheva; R. Stoyanova; M. Gorova; R. Alcántara; J. Morales; J. L. Tirado *Chemistry of Materials* 1996, 8, 1429.
 - ¹⁰ C. J. Pourchet; J. Behnke *The Aldrich Library of ^{13}C and ^1H FT NMR Spectra*, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, 1993, Vol. 1.
 - ¹¹ JCPDS card 22-1086.
 - ¹² B. D. Cullity *Elements of X ray diffraction*, Ed. Adison Wesley, U. S. A., 1978.
 - ¹³ JCPDS card 11-0252.
 - ¹⁴ S. Morup *Europhysics Letters*, 1994, 28, 671.