


The logo of the Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), consisting of the letters 'U', 'A', and 'B' in a stylized, bold font. The 'A' is white with a blue outline, while 'U' and 'B' are solid blue.

Universitat Autònoma  
de Barcelona

A 3D ball-and-stick model of a crystal lattice structure, likely representing a ferrite. The atoms are represented by purple and green spheres, connected by grey rods. The background is a light blue gradient.

# SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS TIPO $MFe_2O_4$ (M=Fe, Co, Cu) PARA SU APLICACIÓN EN SUPERCONDUCTORES

Máster: *Ciència i Tecnologia Químiques*

Módulo: *Iniciació a la Recerca i Treball Fi de Màster*

**Autor:**

**Solano Minuesa, Eduardo**

**Directores:**

**Ros Badosa, Josep**

**Yáñez López, Ramón**

Departamento de Química, Facultad de Ciencias

Miércoles, 1 de Septiembre de 2010





Universitat Autònoma  
de Barcelona

# SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS TIPO $MFe_2O_4$ (M=Fe, Co, Cu) PARA SU APLICACIÓN EN SUPERCONDUCTORES

*Máster: Ciència i Tecnologia Químiques*

*Módulo: Iniciació a la Recerca i Treball Fi de Màster*

**Autor:**

**Solano Minuesa, Eduardo**

**Directores:**

**Ros Badosa, Josep**

**Yáñez López, Ramón**

Departamento de Química, Facultad de Ciencias

Miércoles, 1 de septiembre de 2010

***Memòria presentada per superar el mòdul d' 'Iniciació a la Recerca i Treball Fi de Màster' corresponent al 'Màster Universitari Ciència i Tecnologia Químiques'.***

*Autor:*

*Solano Minuesa, Eduardo*

*Vist i plau:*

*Ros Badosa, Josep*

*Yáñez López, Ramón*

Bellaterra. Miércoles, 1 de Septiembre de 2010



**"Nuestra mayor gloria no se basa  
en no haber fracasado nunca,  
sino en habernos levantado  
cada vez que caímos."**

- Confucio -

# AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Josep Ros y al Dr. Ramón Yañez de la Universidad Autónoma de Barcelona (UAB); a Susagna Ricart y Alberto Pomar del *Institut de Ciències de Materials de Barcelona* (ICMAB): gracias por los conocimientos transmitidos, por el tiempo dedicado y por haberme dado la oportunidad de trabajar con vosotros.

A Miquel, Leonardo, Fernando y Alba por aguantarme trabajando en el laboratorio. Al resto del grupo y a los profesores del mismo; a los “Bayones” y los “Casabó” de Inorgánica.

A Fernando y Manuela del ICMAB por la introducción a los superconductores.

A los compañeros del máster y también a aquellos de la licenciatura por esas horas de trabajo, estudio y ocio.

A mis amigos y a mi familia.

Y a todos aquellos que de una forma u otra se sientan identificados con este trabajo.

Gracias





## RESUMEN

|                 |    |
|-----------------|----|
| 1. Resumen..... | 21 |
|-----------------|----|

## INTRODUCCIÓN

|  |    |
|--|----|
| 2. Introducción .....                      | 25 |
| 2.1. Nanociencia y Nanotecnología.....     | 25 |
| 2.2. Por qué NanoMateriales .....          | 26 |
| 2.3. Nanopartículas .....                  | 26 |
| 2.3.1. Antecedentes .....                  | 26 |
| 2.3.2. Tipos de Nanopartículas.....        | 27 |
| 2.3.2.1. Metálicas .....                   | 28 |
| 2.3.2.2. Semiconductoras.....              | 29 |
| 2.3.2.3. Óxidos Metálicos .....            | 30 |
| 2.4. Nanopartículas a estudio .....        | 31 |
| 2.4.1. Ferrita de hierro (magnetita) ..... | 31 |
| 2.4.1.1. Coprecipitación .....             | 31 |
| 2.4.1.2. Síntesis restringida .....        | 32 |
| 2.4.1.3. Hidrotérmico .....                | 32 |
| 2.4.1.4. Sol-gel.....                      | 32 |
| 2.4.1.5. Poliol.....                       | 33 |
| 2.4.1.6. Otros métodos.....                | 33 |
| 2.4.2. Ferrita de cobalto .....            | 34 |
| 2.4.3. Ferrita de cobre.....               | 35 |

## OBJETIVOS

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 3. Objetivos .....            | 39 |
| 3.1. Objetivos generales..... | 39 |
| 3.2. Objetivos concretos..... | 40 |

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

|  |    |
|--|----|
| 4. Resultados y discusión .....        | 43 |
| 4.1. Nanopartículas sintetizadas ..... | 43 |
| 4.1.1. Precursores.....                | 43 |
| 4.1.2. Estabilización .....            | 44 |
| 4.1.3. Dispersión.....                 | 44 |
| 4.1.4. Método sintético .....          | 45 |
| 4.2. Caracterización .....             | 46 |

|                                 |  |    |
|---------------------------------|--|----|
| 4.2.1.                          | Espectroscopia Infrarroja (IR).....                            | 47 |
| 4.2.2.                          | Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....              | 47 |
| 4.2.2.1.                        | Magnetita - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....                      | 48 |
| 4.2.2.2.                        | Ferrita de Cobalto - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....           | 49 |
| 4.2.2.3.                        | Ferrita de cobre - $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....             | 50 |
| 4.2.3.                          | Análisis termogravimétrico (TGA y DSC).....                    | 51 |
| 4.2.4.                          | Difracción de Rayos X.....                                     | 52 |
| 4.2.5.                          | Magnetismo.....  | 54 |
| 4.3.                            | Factores Analizados.....                                       | 55 |
| 4.3.1.                          | Rampa de temperatura.....                                      | 56 |
| 4.3.2.                          | Descomposición del precursor.....                              | 57 |
| 4.3.3.                          | Ultrasonidos.....  | 57 |
| 4.3.4.                          | Agitación.....   | 58 |
| 4.3.5.                          | Presencia de $\text{H}_2\text{O}$ en el medio de reacción..... | 58 |
| 4.3.6.                          | Tiempo de reacción.....  | 59 |
| <b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> |  |    |
| 5.                              | Metodología experimental.....                                  | 63 |
| <b>CONCLUSIONES</b>             |  |    |
| 6.                              | Conclusiones.....  | 67 |
| <b>PRÓXIMOS OBJETIVOS</b>       |  |    |
| 7.                              | Próximos objetivos.....  | 71 |
| <b>ANEXOS</b>                   |  |    |
| 8.                              | Anexos.....  | 75 |
| 8.1.                            | Espectroscopia Infrarroja.....                                 | 75 |
| 8.2.                            | Microscopía Electrónica de Transmisión.....                    | 78 |
| 8.3.                            | Termogravimetría (TGA y DSC).....                              | 80 |
| 8.4.                            | Difracción de rayos X.....                                     | 82 |
| 8.5.                            | Caracterización magnética: SQUID.....                          | 84 |





# RESUMEN



# 1. Resumen

La tecnología actual ha permitido que en los últimos años la nanociencia y la nanotecnología sean puntos críticos en el desarrollo del conocimiento. En estos momentos se desarrollan sistemas de dimensiones nanométricas que son interesantes debido a sus potenciales aplicaciones en diferentes ámbitos como en química, física, biología, materiales, medicina, cosmética...

Dentro de estos sistemas nanoscópicos se encuentran las nanopartículas, estructuras con un tamaño inferior a los 100 nm de longitud. En esta clasificación existen a su vez diferentes categorías, como las nanopartículas metálicas, semiconductoras, magnéticas etc. y es exactamente en esta última tipología donde se centra este estudio.

Este proyecto de investigación desarrolla la síntesis de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) y ferrita de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) con la finalidad de utilizarlas como dopante en superconductores.

El método sintético utilizado es del tipo solvotérmico y se lleva a cabo en trietilenglicol, el cual actúa a la vez como disolvente y como estabilizante de las nanopartículas. Las partículas así obtenidas son dispersables en medios polares como el etanol absoluto. Los precursores de este método sintético son los respectivos acetilacetonatos metálicos debido a que el ligando orgánico descompone en productos volátiles.

Existen diferentes factores que afectan a la síntesis, tales como la velocidad de ascenso de la temperatura, la agitación, la presencia de agua, la temperatura de descomposición de los precursores, etc. Algunos de estos factores han sido estudiados con detalle y aplicados con tal de optimizar el método experimental.

Las nanopartículas sintetizadas han sido analizadas mediante diversas técnicas físicas con tal de establecer diferentes parámetros, tales como su composición final, su pureza, su estructura, sus propiedades magnéticas, etc. Estas técnicas son diversas: desde la espectroscopia infrarroja hasta medidas mediante SQUID, pasando por rayos X, microscopía electrónica y termogravimetría.

Los resultados han sido favorables en la síntesis de la magnetita y también en la ferrita de cobalto, ya que las nanopartículas obtenidas son homogéneas, fácilmente dispersables en alcoholes, estables por largos períodos de tiempo, rápidas de sintetizar, etc. El único problema observado ha sido la síntesis de ferrita de cobre la cual se ha de optimizar, ya que el producto final ha resultado ser una mezcla de tres compuestos diferentes.





# INTRODUCCIÓN





## 2.2. Por qué NanoMateriales

La tecnología actual ha permitido desarrollar estructuras nanométricas que poseen propiedades diferentes a los sistemas macroscópicos<sup>3</sup>. Estas diferencias generan un gran interés entorno a sus múltiples aplicaciones, provocando que la tendencia por este tipo de materiales haya crecido en los últimos años.

Las aplicaciones de estos nanomateriales cubren campos muy diversos, como la química, la física, la medicina, la biología, los materiales, la electrónica... Esto implica que actualmente las estructuras “nano” vayan introduciéndose en el día a día en la sociedad mejorándola sin que ni siquiera se perciba.

## 2.3. Nanopartículas

### 2.3.1. Antecedentes<sup>4</sup>

Se han encontrado nanopartículas en elementos decorativos que datan de la época romana.

Un ejemplo de ello es la conocida copa de Lycurgus, que está decorada con un tinte que contiene nanopartículas de Au y Ag, las cuales le otorgan un color u otro según la luz sea reflejada o transmitida a través del material. En la fig. 2 se ve la imagen de la copa: en la izquierda se observa una coloración verde con luz reflejada y en la derecha la coloración es roja con luz transmitida.



Fig. 2. Copa de Lycurgus (año 324 a.C.)

Utilizaciones de las nanopartículas como esta se han dado a lo largo de los últimos siglos, aunque actualmente es cuando realmente aplicamos los nanosistemas con conocimiento de ello; es ahora cuando la tecnología ha permitido comenzar a estudiar, entender y aplicar el mundo de las nanopartículas.

<sup>3</sup> WANG, Z.L. *Characterization of nanophase materials: Technical approaches*. Wiley VCH. 2000

<sup>4</sup> ASBHY, M.F. *Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects*. Elsevier: Estados Unidos, 2009.

### 2.3.2. Tipos de Nanopartículas

Existen diferentes clases de nanopartículas según su composición, clasificándose en cuatro grandes bloques: metálicas, semiconductoras, óxidos metálicos y finalmente otros tipos que no se encuentran en ninguno de los grupos anteriores (como por ejemplo AgCl<sup>5</sup>).

Las propiedades de las nanopartículas difieren de las de un sistema *bulk* (sistema macroscópico). Esta diferencia se debe a que en un sistema nanométrico todas las propiedades son extensivas, es decir, todas las características físicas del sistema dependen de la masa del mismo y por extensión, de su tamaño<sup>6</sup>.

La razón de que esto ocurra así en los nanosistemas es debido a que los efectos de la mecánica cuántica se manifiestan junto a los efectos de la mecánica clásica. La principal diferencia entre estos dos modelos es la denominada densidad de estados: en un sistema macroscópico, ésta es tan alta que hace que los niveles energéticos aparezcan continuos. Sin embargo, en las nanopartículas los efectos cuánticos también son relevantes, provocando que los estados energéticos ya no sean continuos, sino discretos (efecto de cuantización de estados).

Además, existe otra razón importante mediante la cual las propiedades de las nanopartículas se ven modificadas: la relación superficie/volumen. Según disminuimos el tamaño de un sistema esta relación aumenta, haciendo que la tensión superficial crezca, aumentando con ello la tendencia de las nanopartículas a agregarse, coalescer etc., con tal de disminuir esta tensión superficial generada. Como consecuencia de la agregación de las nanopartículas se forma un sistema *bulk* de menor energía y pierden por tanto las propiedades características de los nanomateriales. Esta relación superficie/volumen afecta además a las propiedades tanto químicas como físicas: reactividad superficial, punto de fusión, presión interna...

Con todas estas características podemos establecer que las nanopartículas tienden termodinámicamente a crear un sistema macroscópico de menor energía, y por tanto sólo son estables cinéticamente.

A continuación, se clasifican los diferentes tipos de nanopartículas anteriormente comentadas, explicando brevemente sus principales características.

<sup>5</sup>SUGIMOTO, T. *New approach to the formation mechanism of AgCl nanoparticles in a reverse micelle system*. J. Phys. Chem. Vol. 107, 10753-10759. 2003

<sup>6</sup>SERGEEV, G.B. *Nanochemistry*. Elsevier: Estados Unidos, 2006.

### 2.3.2.1. Metálicas<sup>7</sup>

Las nanopartículas metálicas están formadas por un metal en estado de oxidación cero.

Michael Faraday publicó un estudio sobre oro coloidal ya en 1857<sup>8</sup> describiendo las propiedades de las hoy conocidas como nanopartículas de oro.

Un efecto característico de las nanopartículas metálicas es la resonancia de plasmón superficial<sup>9,10</sup>: cuando sobre la nube electrónica que rodea la nanopartícula incide una radiación electromagnética ésta se polariza, entrando en resonancia con la radiación incidente. Esta resonancia emite radiación electromagnética de una frecuencia determinada dependiendo del tamaño de la nube electrónica. Cuánto más pequeña sea la nanopartícula, menor será el tamaño de la nube electrónica circundante, y en consecuencia la radiación electromagnética absorbida tendrá una energía mayor.

Otro efecto propio de las nanopartículas metálicas es el transporte electrónico: La ley de Ohm en este tipo de sistemas no se cumple, ya que se necesita una gran energía con tal de suministrar un electrón al sistema. Esto hace que la relación entre el potencial eléctrico y la intensidad que circula por el sistema no sea lineal, sino que sea escalonada, produciéndose el denominado bloqueo culómbico<sup>11</sup>, que se trata de un efecto que provoca que una nanopartícula metálica no sea conductora en un rango de potencial determinado próximo a cero voltios.

En la figura 3 se puede observar la gráfica característica del análisis de la conductividad de una nanopartícula metálica, en donde se observa un rango de potencial centrado en los 0 mV dónde se produce el bloqueo culómbico.

Por último, otras de las características más importantes de los metales nanométricos es que puede producirse paso de corriente por efecto túnel entre dos sistemas conductores a través de un aislante nanométrico; además, el

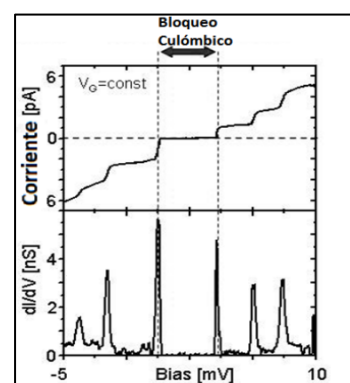


Fig. 3. Gráfica del análisis de la conductividad de una nanopartícula metálica.

<sup>7</sup> FELDHEIM, D.L.; FOSS, C. A. *Metal nanoparticles: Synthesis, characterization and applications*. Marcel Dekker. Estados Unidos, 2002.

<sup>8</sup> FARADAY, M. *Experimental relations of gold (and other metals) to light*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Vol. 147, 147-181. The Royal Society of London: Reino Unido, 1853.

<sup>9</sup> KELLY, K.L.; CORONADO, E.; ZHAO, L.L.; SCHATZ, G. C. *Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*. J. Phys. Chem. Vol. 107, 668-677. 2003

<sup>10</sup> KHLIBTSOV, N. G. *Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles*. J. of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. Vol. 111, 1-35. 2010

<sup>11</sup> HU, S-F. *Coulomb blockade effect in self-assembled gold quantum dots*. China Particuology. Vol. 2, No. 4, 174-176. 2004

transporte electrónico en estas estructuras se produce de manera balística, es decir, sin pérdida energética del electrón.<sup>12</sup>

### 2.3.2.2. Semiconductoras<sup>13</sup>

Las nanopartículas semiconductoras, o también denominadas *Quantum Dots* (QD), están formadas generalmente por dos elementos siendo uno de ellos como mínimo, un metal. Los siguientes compuestos son un ejemplo de nanopartículas semiconductoras: PbS, Ag<sub>2</sub>S, TiO<sub>2</sub><sup>14</sup>...

Este tipo de nanopartículas tienen un sistema electrónico con una estructura de bandas similares al sistema *bulk*, pero a causa de su tamaño, los efectos cuánticos comienzan a mostrarse. Cuando un electrón es excitado a un nivel superior (banda de conducción) se forma a su vez una vacante electrónica de carga positiva en la banda de valencia, generando un par de cargas denominado excitón. La diferencia física entre la vacante y el electrón se llama radio del excitón de Bohr, que tiene normalmente un tamaño inferior al del sistema donde se ha producido. Sin embargo en el caso de las nanopartículas, como sus dimensiones son muy pequeñas, el radio del excitón de Bohr debería ser mayor a la propia nanopartícula, pero como no puede superar al tamaño del sistema, queda retenido en el interior de la nanopartícula, produciendo el denominado confinamiento cuántico<sup>15</sup>.

Esta propiedad es la responsable de la relación que hay entre el tamaño de la nanopartícula y la longitud de onda emitida al relajarse el excitón, provocando un efecto fotoluminiscente. Cuanto más pequeña es la nanopartícula, la relación entre el radio del excitón y su tamaño aumenta, y por tanto la energía emitida al relajarse el sistema también aumenta. Esto quiere decir que cuanto menor es el tamaño de la nanopartícula, la energía emitida será mayor. Este efecto se

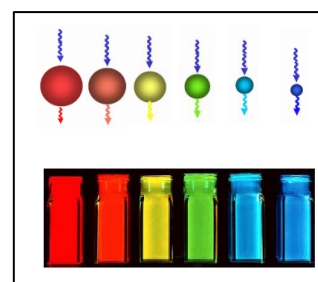


Fig. 4. Representación gráfica de *quantum dots* donde se observa la relación de la longitud de onda con el tamaño de la nanopartícula.

ve en la figura 4, en la que se observa que tipo de emisión de luz se emite cuando la energía incidente es ultravioleta y la emitida se encuentra en el rango del visible. Se identifica que cuanto más pequeña es la nanopartícula más corta es la longitud de onda.

<sup>12</sup>SIMON, U. *Charge Transport in Nanoparticle Arrangements*. Advanced Materials. Vol. 10, 17, 1487-1492. 1998

<sup>13</sup>TRINDADE, T. *Crystalline Semiconductors: Synthesis, Properties and Perspectives*. Chemical Materials. Vol. 13, 3843-3858. 2001

<sup>14</sup>GRIEVE, K., MULVANEY, P., GRIESER, F. *Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles / quantum dots*. Current Opinion in Colloid & Interface Science. Vol. 5, 168-172. 2008

<sup>15</sup>EDWARDS, S.A. *The nanotech pioneers: where are they taking us?*. Wiley-VCH. Estados Unidos. 2006

### 2.3.2.3. Óxidos Metálicos

En esta categoría de nanopartículas se engloban aquellas que están formadas por un óxido metálico, aunque puedan también pertenecer a la categoría de *Quantum Dots* debido a sus características.

Las propiedades pueden ser similares al tipo de los *QD*, pero además tienen características específicas de su tipología, especialmente las mecánicas<sup>16</sup>: bajo límite de elasticidad y dureza, alta plasticidad...

Sin embargo, existe una subclasificación de óxidos metálicos muy importante: los óxidos magnéticos. Aquí podemos encontrar estructuras como el  $MnO$ <sup>17</sup>,  $CoO$ <sup>18</sup>,  $Cr_2O_3$ <sup>19</sup>... pero también se encuentran los compuestos magnéticos más ampliamente estudiados, las ferritas.

Las ferritas, de fórmula general  $MFe_2O_4$  ( $M=Fe, Co, Cu...$ ), tienen una estructura de espinela inversa para el caso del hierro y del cobre, donde los huecos octaédricos están ocupados completamente por  $Fe^{3+}$  (8 huecos por celda), y los tetraédricos por  $Fe^{3+}$  y  $M^{2+}$  (16 huecos por celda). Para el caso de la ferrita de cobalto, la estructura es de espinela parcialmente inversa<sup>20</sup> con una ordenación de los cationes en los huecos no regular. En la figura 5 se puede observar la celda elemental de la espinela.

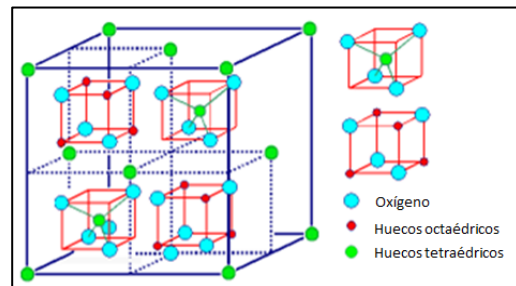


Fig. 5. Celda elemental y subunidades de la estructura cristalina de una espinela.

La ferrita a nivel macroscópico actúa ferrimagnéticamente, es decir, tiene los dominios magnéticos con una orientación predominante en una misma dirección generando un campo magnético permanente. Sin embargo, según reducimos el tamaño del sistema hasta la nanoescala, cada partícula es considerada un dominio magnético único orientado aleatoriamente por la movilidad del sistema, pero que se ordena bajo la influencia de un campo magnético externo. En la nanoescala por tanto se pierde la propiedad ferrimagnética para dar lugar al paramagnetismo. Pero además, estos nuevos

<sup>16</sup>FERNÁNDEZ-GARCÍA, M., RODRÍGUEZ, J.A. *Metal oxide nanoparticles*. Brookhaven national laboratory. Estados Unidos, 2007

<sup>17</sup>TAPAN, C., SU, Y., ILES, G. N., LEE, C-H., KHANDHAR, A. P., KRISHNAN, K. M. *Antiferromagnetic spin correlations in MnO nanoparticles*. J. of Magnetism and Magnetic Materials. Online 2010

<sup>18</sup>YE, Y., YUAN, F., LI, S. *Synthesis of CoO nanoparticles by esterification reaction under solvothermal conditions*. Materials Letters. Vol. 60, 25-26, 3175-3178. 2006

<sup>19</sup>ZHANG, W. S., BRÜK, E., ZHANG, Z. D., TEGUS, O., LI, W. F., SI, P. Z., GENG, D. Y., BUSCHOW, K. H. J. *Structure and magnetic properties of Cr nanoparticles and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles*. Physica B: Condensed Matter. Vol. 358, 1-4, 332-338. 2005

<sup>20</sup>VAINGANKAR, A. S., KHASBARDAR B. D., PATIL R. *X-ray spectroscopic study of cobalt ferrite*. J. of Physics F: Metal Physics. Vol. 10, 1615-1619. 1980



únicos dominios magnéticos tienen una susceptibilidad magnética (medida de la respuesta del sistema ante un campo magnético inducido) muy alta, siendo así estructuras superparamagnéticas<sup>21</sup>.

Es en este último tipo de estructuras en dónde se centra la continuidad de este proyecto.

## 2.4. Nanopartículas a estudio

En este trabajo se desarrolla la síntesis y caracterización de tres tipos de ferritas nanoscópicas: ferrita de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) o magnetita, ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) y ferrita de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ). A continuación se describen brevemente, diferentes métodos sintéticos ya descritos previamente de este tipo de nanopartículas:

### 2.4.1. Ferrita de hierro (magnetita)<sup>22</sup>

#### 2.4.1.1. Coprecipitación<sup>23</sup>

Es el más estudiado y está basado en la adición de una mezcla estequiométrica de una sal de hierro (II) y otra sal de hierro (III) sobre una matriz básica (normalmente de NaOH). La principal ventaja de este método es que se puede conseguir la síntesis de una gran cantidad de nanopartículas de magnetita con gran facilidad. Pero existen diversos problemas: uno de ellos es que la distribución del tamaños de las nanopartículas es muy amplio, es decir, existe una gran heterogeneidad de tamaño en las nanopartículas sintetizadas. Por lo tanto es difícil lograr una reproducibilidad alta con este método ya que existen diversos factores a controlar: temperatura, pH, fuerza iónica, concentraciones de los reactivos, relaciones molares entre reactivos, velocidad de adición sobre la matriz básica... También se puede añadir al sistema un estabilizante como citrato sódico, polietilenglicol, etc. con tal de mejorar la estabilidad de las nanopartículas. En un principio las nanopartículas sólo están estabilizadas mediante

---

<sup>21</sup> KLABUNDE, K.J. *Nanoscale materials in chemistry*. Wiley-Interscience. Estados Unidos, 2001.

<sup>22</sup> LAURENT, S., FORGE, D., PORT, M., ROCH, A., ROBIC, C., ELST, L. V., MULLER, R. N. *Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications*. Chemical Reviews. Vol. 108, 2064-2110. 2008

<sup>23</sup> ZHU, Y. *Synthesis of magnetite nanoparticles by precipitation with forced mixing*. J. of Nanoparticle Research. Vol. 1 393-396. 1999

carga y con el tiempo tienden a agregarse, ya que existe una gran fuerza iónica en el medio debido a los contraiones de las sales de hierro de partida.

### 2.4.1.2. Síntesis restringida

Este método se utiliza con tal de conseguir homogeneidad y control de la distribución de tamaños en las nanopartículas sintetizadas. Para ello se pueden utilizar por ejemplo disolventes orgánicos con autoensamblaje<sup>24</sup>, micelas<sup>25</sup>... El tamaño puede controlarse según sean las características del agente limitante del crecimiento, por ejemplo el tamaño de las micelas. Con esto tenemos una ventaja respecto al método de la coprecipitación, ya que de esta manera sí que es posible controlar el tamaño.

Aunque este tipo de sistemas producen nanopartículas con un coste económico bajo, el proceso de recuperación y separación de las nanopartículas del sistema no siempre resulta sencillo, dificultando y encareciendo el proceso.

### 2.4.1.3. Hidrotérmico<sup>26</sup>

Este proceso consiste en elevar la presión del sistema de una disolución acuosa de sales de hierro por encima de 14 atm. y/o su temperatura por encima de los 200 °C. Con este sistema se obtienen unas nanopartículas homogéneas y monodispersas. Pero existe un gran problema, y es que a altas presiones y temperaturas se puede producir la oxidación de una parte de la magnetita obteniéndose una mezcla de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Además, es necesaria la adición de un estabilizante en el medio de reacción con tal de conseguir la posterior dispersión de las nanopartículas.

### 2.4.1.4. Sol-gel<sup>27</sup>

Proceso mediante el cual se lleva a cabo una condensación de los precursores de la síntesis (el llamado *sol*) para después tratarlo térmicamente a más de 400 °C con tal de formar las nanopartículas. Con este proceso se consiguen nanopartículas heterogéneas

---

<sup>24</sup> WANG, C.Y., HONG, J. M., CHEN, G., ZHANG, Y., GU, N. *Facile method to synthesize oleic acid-capped magnetite nanoparticles*. Chinese Chemical Letters. Vol. 21-2, 179-182. 2010

<sup>25</sup> IIDA, H., NAJANISHI, T., TAKADA, H., OSAKA, T. *Preparation of magnetic iron-oxide nanoparticles by successive reduction-oxidation in reverse micelles: Effects of reducing agent and atmosphere*. Electrochimica Acta. Vol. 52, 292-296. 2006

<sup>26</sup> CHEN, F. *Synthesis and characterization of magnetite dodecahedron nanostructure by hydrothermal method*. J. of Magnetism and Magnetic Materials. Vol. 320, 1775-1780. 2008

<sup>27</sup> XU, J., YANG, H., FU, W., DU, K., SUI, Y., CHEN, J., ZENG, Y., LI, M., ZOU, G. *Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method*. J. of magnetism and magnetic materials. Vol. 309, 307-311. 2007

en tamaño, además éstas, debido a la alta temperatura suelen fusionarse en micropartículas.

#### **2.4.1.5. Poliol<sup>28</sup>**

Es un procedimiento en donde las sales de hierro que actúan como precursores se solubilizan en un polietilenglicol de cadena corta (como el mono-, di-, tri- o tetraetilenglicol), posteriormente se lleva la mezcla a alta temperatura para que se formen las nanopartículas. El inconveniente principal es que como se alcanzan altas temperaturas (hasta 300 °C con el trietilenglicol) se produce una pequeña degradación del disolvente, pero esta alta temperatura también tiene sus ventajas y es que las nanopartículas formadas son altamente cristalinas. Además, al realizar la síntesis en un medio de un polietilenglicol las nanopartículas obtenidas se encuentran recubiertas del polímero, el cual las estabiliza en un disolvente polar (como agua o alcoholes). Finalmente, la distribución de tamaños de las nanopartículas es muy homogénea, consiguiéndose nanopartículas con un tamaño muy determinado.

Cabe decir que este último método es el que se ha utilizado como referencia en el presente estudio.

#### **2.4.1.6. Otros métodos**

Por último comentar brevemente otros métodos sintéticos de nanopartículas de magnetita: en el método electroquímico<sup>29</sup> se utiliza un ánodo de sacrificio, el cual genera Fe (II) en medio acuoso. Este catión se oxidará en parte para formar hierro (III) y ambos formarán la magnetita. El problema es que no se puede controlar adecuadamente la cantidad de hierro (II) que se oxida a hierro (III), y por ello se pueden formar sistemas de diferente composición, como por ejemplo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, etc.

La metodología de aerosol/vapor<sup>30</sup> consiste en la rápida evaporación del disolvente en de una disolución de una sal de hierro (II) y (III) mediante la combustión del aerosol. La formación de nanopartículas generadas es de un amplio rango de tamaños ya que no

---

<sup>28</sup> CAI, W., WAN, J. *Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols*. J. of colloid and interface science. Vol. 305, 366-370. 2007

<sup>29</sup> CABRERA, L. *Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization*. Electrochimica Acta. Vol. 53, 3436-3441. 2008

<sup>30</sup> STROBEL, R., PRATSINIS, S. E. *Direct synthesis of maghemite, magnetite and wursite nanoparticles by flame spray pyrolysis*. Advanced Powder Technology. Vol. 20, 190-194. 2009

es posible introducir un estabilizante en el sistema. Además, debido a las altas temperaturas también se forman otros sistemas como en el caso anterior.

Para finalizar, el método de sonólisis<sup>31</sup>, en el cual se utilizan ultrasonidos con tal de producir grandes presiones y temperaturas justo cuando colapsan las pequeñas burbujas de gas generadas dentro del sistema. Esta alta presión y temperatura consigue que en presencia de una sal de hierro (II) y (III) se formen nanopartículas aunque con una distribución de tamaños muy grande y sin forma definida.

## 2.4.2. Ferrita de cobalto

Para las nanopartículas de ferrita de cobalto también existen diversos estudios, pero son muy pocos comparados con la magnetita.

Estos métodos están basados en los principios de la síntesis de la magnetita. Principalmente la variación del proceso consiste en cambiar la sal de hierro (II) por una de cobalto (II) y continuar con el proceso de igual manera. Por ejemplo, se ha descrito el método de coprecipitación<sup>32</sup>, síntesis restringida en medio micelar<sup>33</sup>, hidrotérmico<sup>34</sup>, solvotérmico<sup>35,36</sup> (el cual es similar al hidrotérmico pero con un disolvente orgánico), etc.

---

<sup>31</sup> DANG, F. et al. *Sonochemical synthesis of monodispersed magnetite nanoparticles by using an ethanol–water mixed solvent*. Ultrasonic Chemistry. Vol. 16, 649-654. 2009

<sup>32</sup> ZI, Z., SUN, Y., ZHU, X., YANG, Z., DAI, J., SONG, W. *Synthesis and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles*. J. of Magnetism and Magnetic Materials. Vol. 321, 1251–1255. 2009

<sup>33</sup> CALERO-D. del C., V., RINALDI, C. *Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite (Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles*. J. of Magnetism and Magnetic Materials. Vol. 314, 60–67. 2007

<sup>34</sup> MAAZ, K., MUMTAZ, A., HASANAIN, S.K., CEYLAN, A. *Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles prepared by wet chemical route*. J. of magnetism and magnetic materials. Vol. 328-2, 289-295. 2007

<sup>35</sup> SHINA, N. C., LEEA, Y. H., SHINA, Y., H., KIMB, J., LEEA, Y. W. *Synthesis of cobalt nanoparticles in supercritical methanol*. On line: Materials Chemistry and Physics. 2010

<sup>36</sup> AJROUDI, L., VILLAIN, S., MADIGOU, V., MLIKI, N., LEROUX, C. *Synthesis and microstructure of cobalt ferrite nanoparticles*. On line: J. of crystal growth. 2010

### 2.4.3. Ferrita de cobre

En este caso podemos observar como para la síntesis de nanopartículas no existen fuentes bibliográficas. Las únicas menciones que se hacen de ferrita de cobre nanométrico son para sistemas agregados de nanopartículas preparados mediante coprecipitación<sup>37</sup>, nanobarras y nanodiscos sintetizados mediante micelas inversas<sup>38</sup>, nanohilos<sup>39</sup> mediante la síntesis hidrotérmica... pero no se encuentran publicaciones que describan la síntesis de nanopartículas esféricas monodispersas.

---

<sup>37</sup>SUN, Z., LIU, L., JIA, D. Z. PAN, W. *Simple synthesis of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as gas-sensing materials*. Sensors and Actuators. Vol. 125, 144–148. 2007

<sup>38</sup>DU, K., LIU, Z., WU, W., LI, Z., HAN, B., HUANG, Y. *Preparation of single-crystal copper ferrite nanorods and nanodisks*. Materials Research Bulletin. Vol. 40, 928–935. 2005

<sup>39</sup>HUANG, Z., YIN, G., LIAO, X., YAO, Y., HANG, Y. *Preparation and magnetic properties of Cu-ferrite nanorods and nanowires*. J. of Colloid and Interface Science. Vol. 317, 530–535. 2008



# OBJETIVOS





## 3. Objetivos

### 3.1. Objetivos generales

El objetivo de este estudio es realizar la síntesis de magnetita, ferrita de cobalto y ferrita de cobre tomando como referencia la síntesis por el método del poliol<sup>40</sup>.

La importancia de este tipo de nanopartículas viene dada por sus múltiples aplicaciones<sup>41</sup>. Las nanopartículas sintetizadas en esta investigación son utilizadas como aditivos depositados en la matriz de un superconductor de tipo óxido metálico y de aquí la importancia de que las nanopartículas magnéticas hayan de ser también óxidos metálicos para poderse integrarse correctamente en la matriz del superconductor.

El superconductor en el cual se depositan las nanopartículas es el óxido mixto de itrio, cobre y bario  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , escrito YBCO (y pronunciado “Ibacuo”). La estructura cristalina del compuesto es del tipo perovskita ( $\text{ABO}_3$ , fig. 6) con defectos de vacantes aniónicas.

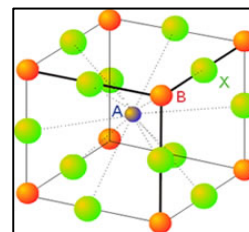


Fig. 6. Celda elemental tipo perovskita.

El porqué se utilizan nanopartículas magnéticas en un superconductor se debe a que cuando por un superconductor de tipo II a una temperatura cercana a la temperatura crítica pasa una corriente eléctrica se generan unos vórtices magnéticos móviles que aumentan la resistividad del superconductor. La función de estas nanopartículas consiste en anclar estos vórtices en un espacio físico disminuyendo su movilidad y por tanto evitando que éstos disminuyan la conductividad del superconductor<sup>42</sup>. Por todo esto nos interesa la generación de unas nanopartículas homogéneas y estructuralmente compatibles con la síntesis del YBCO. Además, para poder integrar las nanopartículas en el superconductor, éstas han de ser dispersables en etanol absoluto, el mismo disolvente que se utiliza en la síntesis del YBCO.

<sup>40</sup> CAI, W., WAN, J. *Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols*. J. of colloid and interface science. Vol. 305, 366-370. 2007

<sup>41</sup> LAURENT, S., FORGE, D., PORT, M., ROCH, A., ROBIC, C., ELST, L. V., MULLER, R. N. *Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and biological Applications*. Chemical Reviews. Vol. 108, 2064-2110. 2008

<sup>42</sup> LLORDES I GIL, A. PhD. Tesis. *Superconducting nanocomposite films grown by chemical solution deposition: synthesis, microstructure and properties*. Universidad Autónoma de Barcelona. 2010

## 3.2. Objetivos concretos

Las nanopartículas sintetizadas de magnetita y de los diferentes tipos de ferrita deberán ser estables durante un tiempo mínimo de un mes, han de ser dispersables en un medio polar (como en etanol absoluto) con la posibilidad de poder controlar su tamaño fácilmente y obteniéndose una distribución homogénea del mismo, el método experimental ha de ser una síntesis sencilla y en un único paso, es decir, una síntesis *one-pot*, y por último, el método sintético ha de tener una alta reproducibilidad.

Otro objetivo paralelo al anterior es la caracterización y análisis de las nanopartículas con tal de verificar si la síntesis ha sido correcta, y en caso afirmativo, analizar diversos factores que influyen en la misma.

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Nanopartículas sintetizadas

Los diferentes tipos de nanopartículas sintetizadas han sido: magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) y ferrita de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ).

Las síntesis realizadas se han llevado a cabo mediante un proceso solvotérmico, tomando como referencia el método del poliol<sup>43</sup> (nombrado anteriormente) utilizando el trietilenglicol (TREG) como estabilizante y a su vez como disolvente en el proceso de reacción.

#### 4.1.1. Precursores

Para realizar la síntesis de las nanopartículas magnéticas se utilizan diferentes precursores orgánicos de cationes metálicos. Los diferentes compuestos utilizados han sido:

- Acetilacetonato de hierro (III)
- Acetilacetonato de cobalto (II)
- Acetilacetonato de cobre (II)

La estructura química de los acetilacetonatos metálicos (abreviado 'M(acac)<sub>n</sub>') se puede observar en la figura 7. Por lo tanto, las fórmulas moleculares de los tres reactivos de partida son:  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_2$  y  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ .

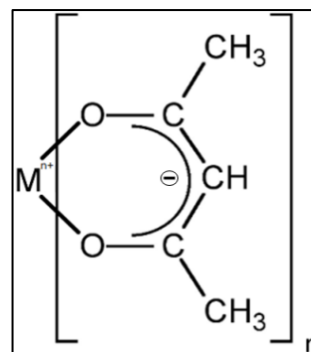


Fig. 7. Estructura química del acetilacetonato metálico.

Una de las ventajas en la utilización de este precursor es que a las altas temperaturas de reacción (280-300 °C) el ligando orgánico se descoordina del centro metálico liberando el metal, ya que se descompone en  $\text{CO}_2$  y acetona<sup>44</sup>. Este proceso evita la contaminación final de las nanopartículas con el reactivo de partida y elimina la utilización de sales metálicas, las cuales dan lugar a la contaminación con iones ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc.) difíciles de separar de la dispersión final.

<sup>43</sup> CAI, W., WAN, J. *Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols*. J. of colloid and interface science. Vol. 305, 366-370. 2007

<sup>44</sup> HOENE, J.V., CHARLES, R.G., HICKAM, W.M. *Thermal decomposition of metal acetylacetonates mass spectrometer studies*. J. Phys. Chem. Vol. 62. 1098-1101. 1958

### 4.1.2. Estabilización

La estabilización de las ferritas sintetizadas se realiza mediante trietilenglicol (TREG) el cual se adsorbe en la superficie de la nanopartícula.

Se supone que esta interacción se debe a dos efectos: En primer lugar, el establecimiento de enlaces de hidrógeno ya que la superficie de la nanopartícula contiene grupos óxido e hidroxilo que interaccionan con los grupos  $-OH$  y éter del TREG y, en segundo lugar, la posible coordinación de los iones metálicos con el TREG. En la figura 8 se puede observar esquemáticamente la nanopartícula rodeada de cadenas de TREG adheridas mediante enlaces de hidrógeno a la superficie.

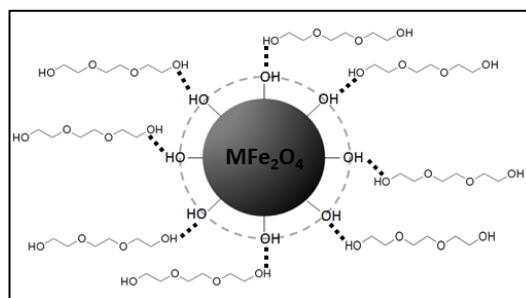


Fig. 8. Representación esquemática de una nanopartícula estabilizada con TREG.

Al estar presente una gran cantidad de TREG en el medio de reacción actuando como disolvente, existe una alta competitividad entre las diferentes cadenas por interaccionar con la superficie de la nanopartícula. Por todo ello se cree que no es favorable que existan cadenas de TREG que interaccionan con dos nanopartículas, así como que una misma cadena de TREG actúe como un sistema quelato.

### 4.1.3. Dispersión

Una dispersión de nanopartículas consta de un sistema coloidal donde las nanopartículas se encuentran suspendidas en una matriz líquida<sup>45</sup>.

Éstas se encuentran en suspensión por efecto del agente estabilizante, en el caso de este estudio gracias al TREG. El tipo de matriz en el cual pueden ser dispersables las nanopartículas sintetizadas está relacionado con el tipo de estabilizante. Como el TREG posee a la vez grupos hidroxilo y grupos éter polares, y como se han de producir interacciones con la matriz con tal de mantener la estabilidad de la dispersión, ésta debe de ser también polar.

Por tanto, el dispersante (o matriz) puede ser un disolvente con alta polaridad como el agua, diferentes tipos de alcoholes, etc. En este caso en concreto el dispersante escogido es el etanol absoluto.

<sup>45</sup> POOLE, C.H. Jr., OWENS, F.J. *Introducción a la nanotecnología*. Reverté. Barcelona, 2007

Si generamos un sistema coloidal de nanopartículas de ferrita en etanol absoluto pueden suceder principalmente dos cosas: la primera y a la que se desea llegar es que se obtenga una dispersión homogénea en la matriz o por el contrario, que la dispersión no sea correcta y como consecuencia las nanopartículas precipiten.

El hecho de que las nanopartículas precipiten puede suceder por varios motivos: Por una parte, si el estabilizante no realiza correctamente su función, ya sea debido a que no hay suficiente estabilizante en la superficie de la nanopartícula, a consecuencia de que las interacciones con el dispersante son débiles, o porque haya efectos de competitividad sobre la superficie de la nanopartícula del estabilizante con el disolvente el cual no tiene capacidad de estabilización, etc., las nanopartículas no serán estables y por tanto se agregarán y precipitarán. Por otra parte, si las nanopartículas obtenidas tienen un tamaño grande, la fuerza de la gravedad que actúa sobre ellas es mayor a la fuerza de sustentación de la matriz y las nanopartículas también precipitarán.

Siempre se busca que la dispersión del sistema sea lo más homogénea y estable posible buscando la mejor relación entre el tamaño de la nanopartícula, el estabilizante y el dispersante.

#### **4.1.4. Método sintético**

La síntesis de las nanopartículas de ferrita se realiza mediante un proceso solvotérmico. Los precursores son acetilacetonatos, los cuales se escogen según el tipo de ferrita que se desea obtener: para la ferrita de cobalto se añaden en proporciones estequiométricas los acetilacetonatos de hierro (III) y cobalto (II); para la ferrita de cobre, los de hierro (III) y cobre (II); pero para la magnetita únicamente se utiliza el acetilacetonato de hierro (III) ya que el TREG es capaz de reducir parte de los iones de hierro (III) para finalmente formar la magnetita.

Como ya se ha comentado antes, el disolvente utilizado en la reacción es el trietilenglicol (TREG) el cual posee un punto de ebullición de 285 °C. Para poder alcanzar esta temperatura sin pérdida de disolvente se trabaja en un sistema de reflujo. Alcanzar esta temperatura es interesante con tal de aumentar la velocidad de la reacción (favoreciendo la descomposición de los acetilacetonatos metálicos) y además para obtener unas nanopartículas lo más cristalinas posibles.

Una vez se ha procedido con el reflujo durante un tiempo determinado a continuación se deben aislar las nanopartículas del medio con tal de finalmente

redispersarlas en etanol absoluto. Para ello existen dos procedimientos básicos, la centrifugación y la separación bajo campo magnético.

Si centrifugamos las nanopartículas, éstas sedimentan y a continuación se decantan con tal de obtener el sólido. Por otra parte, si aplicamos un campo magnético, ya que nuestras nanopartículas son superparamagnéticas, serán atraídas por este campo magnético concentrándose en el fondo del recipiente en contacto con el imán permanentemente, la cual al igual que con la centrifugación será decantada (decantación magnética). El problema de estos dos procedimientos es el disolvente (el TREG), ya que posee una viscosidad muy alta desfavoreciendo la movilidad de las nanopartículas en el medio, y por tanto dificultando su sedimentación o movilidad hacia el campo magnético. Es por ello que es necesario añadir un disolvente que actúe de precipitante a la disolución, que disminuya la viscosidad del TREG y que además elimine el disolvente en exceso pero sin extraer la capa estabilizante que se encuentra sobre las nanopartículas. Por ello la separación se realiza con una mezcla de dos disolventes: acetato de etilo y etanol con una relación de cuatro partes de acetato de etilo por cada una de etanol. La función del acetato de etilo es la de precipitar las nanopartículas ya que disminuye la polaridad y viscosidad del medio mientras que la función del etanol es diversa: por una parte hace miscible el TREG con el acetato de etilo y por otra parte disuelve el TREG que no está adherido a las nanopartículas. Este último procedimiento de lavado y separación de las nanopartículas se repite con tal de asegurar la limpieza completa del sistema.

Por último se lleva a cabo la redispersión en etanol absoluto. Para ello se realiza un procedimiento sencillo: la adición de una cantidad determinada de etanol absoluto a la muestra y ultrasonicar un tiempo con tal de ayudar a la eliminación de posibles agregados y facilitar con ello la dispersión de las nanopartículas en etanol absoluto.

## **4.2. Caracterización**

Para realizar el análisis de las nanopartículas sintetizadas se utilizan diferentes técnicas con tal de determinar por ejemplo la pureza, la estructura, el magnetismo... Así pues, a continuación se detallan más profundamente los análisis realizados para la caracterización de las nanopartículas magnéticas.



### **4.2.1. Espectroscopia Infrarroja (IR)**

El análisis mediante espectroscopia infrarroja se realiza con el fin de poder comprobar la presencia de reactivos de partida en las nanopartículas y la existencia del TREG como estabilizante sobre las mismas. Por tanto, se han de comparar los espectros IR de los precursores de partida y de las nanopartículas resultantes.

En los resultados obtenidos (analizados en el anexo 8.1) se puede observar la presencia de TREG en la muestra, ya que todos los tipos de ferrita presentan unas señales a  $1060\text{ cm}^{-1}$  (tensión del enlace C-O), en  $2870\text{ cm}^{-1}$  (tensión C-H) además de la banda a  $3300\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la tensión de los grupos O-H del trietilenglicol. Con esto se concluye que existe TREG recubriendo las nanopartículas sintetizadas.

Por otra parte, también se deduce la ausencia de reactivo de partida. Los diferentes acetilacetatos que se utilizan como reactivos en la síntesis de las nanopartículas tienen unas señales características en  $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  (propias de la tensión del grupo carbonilo y del doble enlace entre carbonos), pero estas señales no se observan en las nanopartículas sintetizadas. Esto significa que no existe contaminación en el producto final con los reactivos de partida.

### **4.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

El análisis realizado mediante esta técnica da a lugar imágenes que una vez analizadas dan información sobre la distribución del tamaño de las nanopartículas mediante un histograma. Además, con el mismo instrumental podemos realizar un análisis de difracción de electrones con tal de poder tener una visión previa de la cristalinidad de las muestras.

A continuación se detalla un análisis representativo de cada uno de las clases de ferrita sintetizadas.

Se ha de tener en cuenta que el aspecto borroso de algunas de las imágenes obtenidas es debido al hecho que las partículas magnéticas son capaces de desviar el flujo de electrones a través de la muestra observada, que se traduce en la presencia de astigmatismo en las fotos.

#### 4.2.2.1. Magnetita - $\text{Fe}_3\text{O}_4$

El análisis aquí presentado hace referencia a la muestra 1005-15 de magnetita. De esta muestra se analizan la dispersión, el tamaño medio y la difracción de electrones.

Como se puede ver en la figura 9, las nanopartículas tienen un diámetro inferior a los 100 nm. Se puede observar que existen regiones con una alta densidad de nanopartículas mientras que hay otras zonas donde hay una distribución más homogénea y dispersa de las mismas. Si ampliamos el número de aumentos se llega a observar nanopartículas bien definidas, con un diámetro de unos 10 nm, como se puede ver en la ampliación de la figura 9.

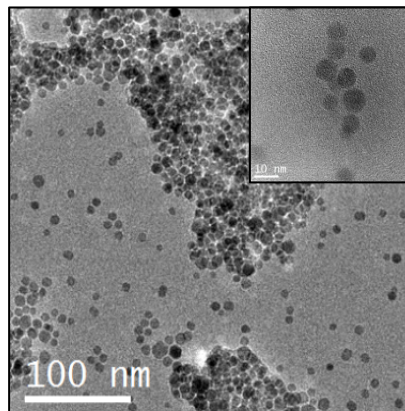


Fig. 9. Fotografía TEM de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . En la esquina superior derecha se observa un grupo de nanopartículas ampliadas.

Las zonas con alta densidad son probablemente debidas a la alta concentración de nanopartículas en la muestra a la hora de prepararla para el análisis TEM ya que no es sencillo conocer de antemano la concentración de la muestra.

Si se analiza esta imagen y otras similares se puede obtener un perfil de distribución de tamaños (histograma) según el diámetro de la nanopartícula. En el anexo 8.2 se puede observar esta distribución: la media del tamaño de las nanopartículas junto a su intervalo de confianza resulta ser  $8 \pm 2$  nm.

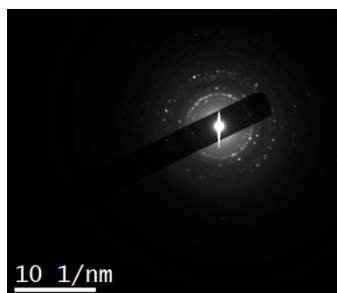


Fig. 10. Difracción de electrones de las nanopartículas de magnetita.

A continuación se presenta la figura 10 obtenida mediante difracción de electrones. En ella se observa el patrón circular de una difracción de cristales orientados en diferentes direcciones. Esto significa que las nanopartículas sintetizadas aunque tienen diferente orientación son cristalinas y no amorfas.

#### 4.2.2.2. Ferrita de Cobalto - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Esta parte del análisis hace referencia a la síntesis 1005-16 de ferrita de cobalto.

La imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión (figura 11) se observa la dispersión de las nanopartículas. Al igual que en el caso de la magnetita, los cúmulos de nanopartículas son debidos a la alta concentración de la muestra a la hora de prepararla para el análisis. En la imagen ampliada se puede observar que el diámetro es aproximadamente una cuarta parte de los 20 nm de referencia.

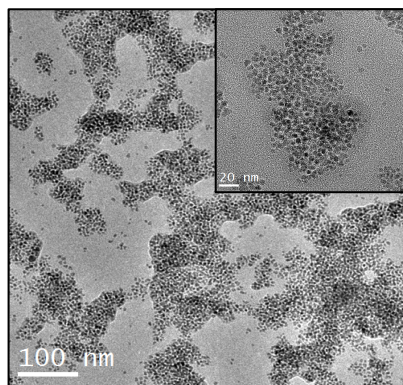


Fig. 11. Fotografía TEM de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . En la esquina superior derecha se observa un grupo de nanopartículas ampliadas.

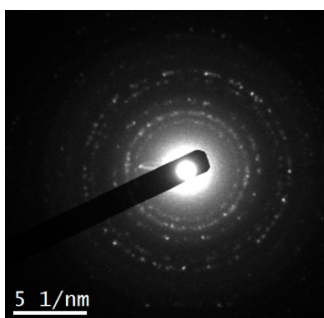


Fig. 12. Difracción de electrones de las nanopartículas de ferrita de cobalto.

Si se realiza el análisis de tamaños y se genera un histograma (anexo 8.2), se puede observar que el diámetro medio es de  $5 \pm 1$  nm.

Al igual que en el caso de la magnetita, si se analiza la imagen de la difracción de electrones (figura 12) se concluye que la muestra es altamente cristalina.

Así pues, para la síntesis de ferrita de cobalto podemos ver cómo se obtienen nanopartículas cristalinas de unos cinco nanómetros de tamaño.

### 4.2.2.3. Ferrita de cobre - $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

En este último caso de análisis por microscopía electrónica de transmisión se estudia la ferrita de cobre obtenida. Los datos hacen referencia a la muestra 1006-01.

En la figura 13 se observa un conjunto de nanopartículas sintetizadas con un tamaño aproximado de 10 nm. Si se analiza el histograma (anexo 8.2) se obtiene un diámetro de nanopartícula de  $11 \pm 4$  nm. Por tanto se obtienen unas nanopartículas con un rango de tamaños muy superior respecto a la magnetita y a la ferrita de cobalto. Además el perfil de distribución es muy heterogéneo, pudiéndose explicar por la existencia de dos tipos de nanopartículas: ferrita de cobre y cobre metálico) como se ha confirmado mediante análisis posteriores).

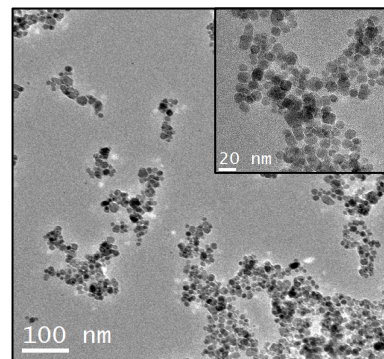


Fig. 13. Fotografía TEM de nanopartículas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . En la esquina superior derecha se observa un grupo de nanopartículas ampliadas.

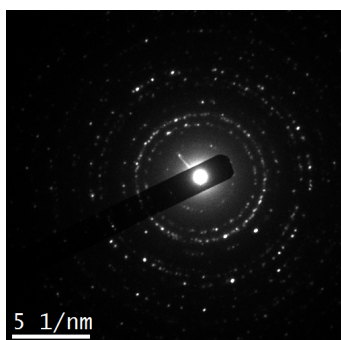


Fig. 14. Difracción de electrones de las nanopartículas de ferrita de cobalto.

De la misma manera que en los casos anteriores, a partir de la imagen de difracción de electrones (figura 14) se puede determinar que las nanopartículas sintetizadas son cristalinas.

Una vez analizados los diferentes tipos de ferrita sintetizados podemos observar cómo para una síntesis típica de magnetita se obtienen unas nanopartículas dispersas de 9 nm aprox., mientras que para la ferrita de cobalto su tamaño es de 5 nm y para la de cobre de 11 nm aprox. para todas ellas con un mismo tiempo de reacción, el cual, en este caso, es de dos horas y treinta minutos. Más adelante se estudiará la influencia del tiempo de síntesis en el tamaño de las nanopartículas con tal de poder obtener la relación entre el tiempo de síntesis y el tamaño final obtenido.

### 4.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA y DSC)

Las nanopartículas sintetizadas se encuentran envueltas de TREG que actúa como estabilizante. Pero es necesario conocer exactamente qué porcentaje en peso de éste contiene el producto final. En otras palabras, se ha de discernir entre el peso de las nanopartículas (masa residual) y el peso global de la muestra. Para ello se realiza un análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) con tal de conocer la cantidad de materia orgánica presente en la muestra y se compara con los resultados procedentes de un estudio mediante *Induced Coupled Plasma* (ICP).

| Muestra  | % masa residual (TGA) | % masa residual (ICP) |
|--|-----------------------|-----------------------|
| <b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1005-15)</b>   | 92                    | 82                    |
| <b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1005-16)</b> | 79                    | 69                    |
| <b>CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1006-01)</b> | 92                    | 70                    |

Tabla 1. Comparativa de los resultados del porcentaje en masa de las nanopartículas vía TGA y ICP.

Se observa claramente una diferencia entre el porcentaje en peso calculado por el TGA y por el ICP. Existe la consideración de que el análisis por ICP tiene una mayor fiabilidad ya que tiene una mayor precisión. Respecto al caso del hierro y del cobalto se observa que la diferencia entre resultados resulta ser en ambos casos del 10 %, diferencia aceptable debido al error del método termogravimétrico.

Sin embargo el resultado para la ferrita de cobre es totalmente discordante debido a que al aumentar la temperatura el cobre metálico presente en la muestra se oxida a CuO, ganando masa y haciendo que el análisis termogravimétrico de erróneo. Sin embargo el ICP da como resultado un porcentaje de masa residual más fiable.

Por otra parte, en el análisis termogravimétrico se observa la variación de la energía térmica del sistema (calorimetría diferencial de barrido, DSC, por sus siglas en inglés) es decir, si el sistema libera calor o lo absorbe (anexo 8.3). De aquí se deduce que la eliminación de la materia orgánica que recubre las nanopartículas es un proceso exotérmico en todos los casos, que ocurre entre 200 y 350 °C aproximadamente dependiendo de la muestra.

Sin embargo en la magnetita se observa sobre 550-600°C otro punto donde el sistema libera calor. Esto se debe a la oxidación de la magnetita a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), la cual no es magnética. Este proceso no ocurre en las ferritas y por tanto no ha de observarse en el TGA. Pero en la ferrita de cobre sí que se observa ligeramente un pequeño desprendimiento de energía llegando a la conclusión de que existe una proporción de magnetita en la muestra junto a la ferrita de cobre.

#### 4.2.4. Difracción de Rayos X

En el análisis de rayos X se analiza la estructura cristalina de las nanopartículas mediante difracción de rayos X en polvo. Sabiendo que las estructuras de las ferritas de cobre y cobalto y la magnetita están basadas en la espinela, podemos prever con anterioridad el ángulo de difracción de los planos de la muestra.

En la tabla 2 se reflejan los datos de la difracción en polvo de rayos X. En la primera columna de cada tipo de ferrita se observa el ángulo  $2\Theta$  donde existe el máximo de difracción con la intensidad reflejada en la segunda columna.

| <b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> |                   | <b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> |                   | <b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> |                   |
|------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------|
| <b>2<math>\Theta</math></b>        | <b>Intensidad</b> | <b>2<math>\Theta</math></b>          | <b>Intensidad</b> | <b>2<math>\Theta</math></b>          | <b>Intensidad</b> |
| <b>18,20</b>                       | 249               | <b>17,70</b>                         | 253               | <b>18,04</b>                         | 548               |
| <b>30,00</b>                       | 566               | <b>29,96</b>                         | 386               | <b>30,12</b>                         | 1101              |
| <b>35,52</b>                       | 1323              | <b>35,28</b>                         | 1114              | <b>35,48</b>                         | 2282              |
| <b>36,78</b>                       | 247               | <b>37,12</b>                         | 238               | <b>36,66</b>                         | 549               |
| <b>43,12</b>                       | 405               | <b>42,94</b>                         | 369               | <b>43,25</b>                         | 1397              |
| <b>53,34</b>                       | 256               | <b>53,40</b>                         | 189               | <b>50,42</b>                         | 538               |
| <b>57,02</b>                       | 487               | <b>56,58</b>                         | 356               | <b>53,12</b>                         | 382               |
| <b>62,68</b>                       | 617               | <b>62,44</b>                         | 502               | <b>56,94</b>                         | 673               |
| <b>70,78</b>                       | 194               | <b>70,34</b>                         | 127               | <b>62,60</b>                         | 812               |
| <b>74,08</b>                       | 232               | <b>73,88</b>                         | 176               | <b>70,58</b>                         | 297               |
|                                    |                   |                                      |                   | <b>74,04</b>                         | 392               |

Tabla 2. Ángulo e intensidad de las señales de difracción de rayos X en polvo de la magnetita, ferrita de cobalto y ferrita de cobre.

Se observa que para todos los tipos de ferrita sintetizadas los ángulos de difracción son similares excepto para la ferrita de cobre donde existe una señal a 50,42° que no se encuentra en los otros análisis.

Si momentáneamente se estudian las señales que están en común en todos los tipos de ferrita se puede observar que corresponden a los diferentes planos cristalinos presentes en la espinela (más información en el anexo 8.4 donde se encuentran los espectros de difracción de rayos X con la asignación de planos cristalinos). Con esto se puede deducir que las nanopartículas de ferrita sintetizadas tienen la estructura de espinela y por tanto tienen la morfología deseada.

Por otra parte se encuentra la señal de la ferrita de cobre en un ángulo  $2\Theta$  de  $50,42^\circ$  que no corresponde a la estructura de espinela. Esto se debe según el análisis anterior a la presencia de cobre metálico en la muestra. La señal que se encuentra en este ángulo es la única que identifica el cobre metálico ya que las otras señales significativas de éste se encuentran en un ángulo  $2\Theta$  de  $43$  y  $75^\circ$  aproximadamente<sup>46</sup>, las cuales están solapadas bajo las señales significativas de la estructura de espinela. Esta deducción lleva a la consecuencia de que posiblemente las nanopartículas sintetizadas están compuestas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ferrita de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) y cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ).

---

<sup>46</sup>SALAVATI-NIASARI, M., DAVAR, F., MIR, N. *Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition*. Polyhedron. Vol. 27 3514-3518. 2008

## 4.2.5. Magnetismo

En este punto se estudian las propiedades magnéticas de los diferentes tipos de nanopartículas sintetizadas. Para ello se evaluará la magnetización de saturación ( $M_s$ ), el campo coercitivo ( $H_c$ ) y la temperatura de bloqueo ( $T_B$ ) mediante la utilización de un dispositivo superconductor de interferencia cuántica o SQUID (por sus siglas en inglés). En la tabla 3 se reflejan los resultados de estas medidas, encontrándose las gráficas en el anexo 8.5.

|                              | <b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1005-15)</b> | <b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1005-16)</b> | <b>CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1006-01)</b> |
|------------------------------|--|--|--|
| <b>M<sub>s</sub> (emu/g)</b> | 92,2   | 80,7   | 125,5  |
| <b>H<sub>c</sub>(G)</b>      | 0  | 3475,9   | 465,4  |
| <b>T<sub>B</sub> (K)</b>     | 162  | 194  | 196  |

Tabla 3. Resumen de las propiedades magnéticas de las muestras de magnetita, ferrita de cobalto y ferrita de cobre analizadas.

La magnetización de saturación se define como la máxima magnetización alcanzada por unidad de masa del sistema. En este caso se observa como la magnetización para la magnetita y la ferrita de cobalto es 92,2 y 80,7 emu/g respectivamente, mientras que el valor para la ferrita de cobre es muy superior (125,5 emu/g).

El campo coercitivo es el campo magnético necesario para eliminar la magnetización del sistema adquirida al haberle aplicado anteriormente un campo magnético externo. Podemos ver como para el caso de la magnetita es cero, esperable en un caso de superparamagnetismo, ya que al eliminar el campo magnético externo el material no debe permanecer magnetizado.

Sin embargo para la ferrita de cobalto se observa que queda magnetización residual concluyendo que tiene un comportamiento más ferrimagnético y no tan superparamagnético.



En la ferrita de cobre también se observa una pequeña magnetización (aunque no tan grande como la de la ferrita de cobalto). Este efecto proviene de la presencia de ferrita de cobre de la muestra ya que ésta está compuesta además por magnetita (que como en el caso anterior su campo coercitivo es nulo) y por cobre, el cual es antiferromagnético. Por lo tanto la magnetización residual es únicamente debida a la ferrita de cobre de la muestra.

Respecto a la temperatura de bloqueo, la cual se define como la temperatura donde la energía térmica es capaz de desordenar los dipolos magnéticos bajo un campo magnético externo constante, se observa que para la magnetita la temperatura de bloqueo es inferior (162 K a 50 gauss) respecto a la ferrita de cobre y la ferrita de cobalto (194 y 196 K respectivamente a 50 gauss).

En resumen, la magnetita tiene un régimen superparamagnético más cercano al ideal (en la figura 15 se puede ver el ciclo de histéresis) y además tiene una temperatura de bloqueo baja.

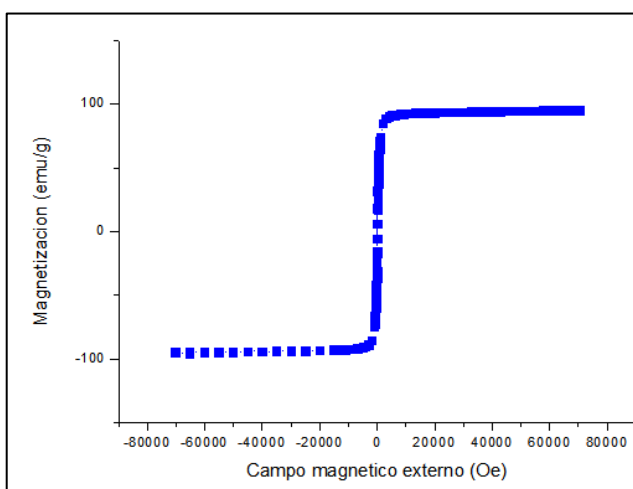


Fig. 15. Ciclo de histéresis de la magnetita (muestra 1005-15).

La ferrita de cobalto tiene un comportamiento ferrimagnético ya que existe la presencia de campo coercitivo, lo que significa que el material permanece magnetizado al eliminar el campo magnético externo.

Por último, está la ferrita de cobre, la cual tiene un comportamiento medio entre la magnetita y la ferrita de cobalto, ya que como se ha comentado anteriormente, la muestra tiene una composición mixta de ferrita de cobre, magnetita y cobre metálico.

### 4.3. Factores Analizados

Existen diversos factores que afectan al proceso de síntesis de las nanopartículas. Varios de estos factores han sido estudiados para optimizar el método sintético con tal

de alcanzar los objetivos propuestos, como la homogeneidad de tamaño, la dispersión, etc.

### **4.3.1. Rampa de temperatura**

Cuando se realiza la síntesis de la magnetita y de la ferrita, se han de alcanzar los 280 °C con tal de aumentar la velocidad de síntesis y la cristalinidad de las nanopartículas.

Si la temperatura aumenta bruscamente hasta los 280 °C se obtienen unas nanopartículas heterogéneas en tamaño, es decir, las nanopartículas sintetizadas tienen una distribución de tamaños muy grande.

Sin embargo, si este ascenso de la temperatura se realiza de manera lenta se observa que la homogeneidad de las nanopartículas sintetizadas asciende. La velocidad óptima estudiada ha sido un aumento de temperatura escalonado de 10 °C cada 10 minutos hasta la temperatura de descomposición del precursor, para posteriormente seguir aumentando la temperatura a la misma velocidad, excepto para la ferrita de cobre, ya que se asciende bruscamente hasta los 280 °C. Esta diferencia es debida a la temperatura de descomposición del acetilacetonato de cobre que ocurre a 280 °C y que si no se alcanza rápidamente comienza a formarse magnetita y no ferrita de cobre.

La influencia de la velocidad del aumento de la temperatura se debe a la solubilidad de los acetilacetonatos metálicos de partida. Éstos son solubles en trietilenglicol, pero lo son a altas temperaturas, y además su velocidad de solubilización es muy lenta. Por ello, si se alcanzan los 280 °C rápidamente no todo el acetilacetonato de partida se ha solubilizado y por tanto aquel que sí que lo está comenzará a reaccionar para formar el óxido metálico, mientras que otra parte del precursor todavía se está disolviendo y descomponiendo. Esto hace que unos núcleos de cristalización se formen antes y otros un tiempo más tarde, generando después del crecimiento unas nanopartículas de diferentes tamaños.

Pero si se realiza el ascenso de temperatura lentamente todo el acetilacetonato de partida estará solubilizado cuando empieza a descomponer y por tanto comienza a reaccionar conjuntamente, obteniéndose muchos núcleos de cristalización al mismo tiempo para finalmente dar lugar a una distribución de tamaños más homogénea.

### **4.3.2. Descomposición del precursor**

Para la reacción en TREG, cuando el precursor está disuelto la disolución tiene un color rojo oscuro, pero cuando el acetilacetato comienza a descomponer el color varía rápidamente a negro oscuro. Este cambio de color se observa a una temperatura aproximada al punto de fusión del acetilacetato sólido (180 °C para el acetilacetato de hierro, 165 °C para el de cobalto y 280 °C para el de cobre), siempre y cuando se encuentre en TREG y no en otro disolvente, donde la temperatura de descomposición puede ser diferente.

Esta temperatura se ha de mantener durante 30 minutos con tal de asegurar la total descomposición del acetilacetato. En el caso de la síntesis de magnetita esta estabilización térmica se realiza a 180 °C, mientras que para la ferrita de cobalto, ya que se introducen dos tipos de acetilacetatos diferentes con un punto de descomposición próximo, se realiza a 170 °C. Sin embargo, para el caso de la ferrita de cobre donde la descomposición del acetilacetato de cobre y el de hierro difieren en 100 °C, se realiza una estabilización térmica a 180 °C durante 30 minutos y posteriormente un rápido ascenso a 280 °C con tal de evitar que se empiece a formar magnetita ya que el acetilacetato de cobre todavía no ha descompuesto.

### **4.3.3. Ultrasonidos**

La utilización de los ultrasonidos es importante tanto en la parte sintética como en la parte de dispersión.

Respecto al primer punto, tiene influencia en el hecho de aumentar la disgregación de los cúmulos de precursor de partida con tal de que su solubilización posterior sea más rápida. Por tanto, se debe introducir la disolución inicial durante 10 min en un baño de ultrasonidos con tal de homogeneizar la mezcla inicial antes de empezar con la reacción.

Por otra parte, la utilización de los ultrasonidos también influye en la dispersión de las nanopartículas en el etanol absoluto, ya que disgrega cúmulos de agregados de nanopartículas que se pueden haber producido durante las etapas de lavado de las mismas. Así pues, la utilización de estos ultrasonidos es importante con tal de facilitar la correcta dispersión de las nanopartículas en la matriz dispersante, y para ello se deben ultrasonificar las nanopartículas en dispersión durante 10 minutos al finalizar la síntesis.

Si se comparan dos replicados de una síntesis (uno de ellos sin ultrasonicar en ningún momento) se observa una mayor heterogeneidad de tamaños en la reacción que no ha sido tratada mediante ultrasonidos. Sin embargo, para la reacción que sí lo ha sido, la homogeneidad tanto en tamaño como en forma de las nanopartículas aumenta.

#### **4.3.4. Agitación**

Se ha estudiado la influencia de la agitación magnética frente a la no agitación. Este estudio se debe a que las nanopartículas sintetizadas son superparamagnéticas y por tanto pueden verse afectadas sus propiedades magnéticas al estar sintetizadas bajo un campo magnético proveniente del agitador. El resultado de este punto ha sido que una agitación magnética favorece la síntesis de las nanopartículas.

Esta conclusión viene de que cuando la síntesis se realiza sin agitación alguna se forman más agregados de nanopartículas e incluso la distribución de tamaño es superior, debido a la heterogeneidad de la disolución. Sin embargo, bajo agitación magnética a 1000 rpm la disolución es más homogénea y por tanto las nanopartículas sintetizadas son similares en tamaño y más estables en la dispersión. Además sus propiedades magnéticas no se ven afectadas ya que las nanopartículas idealmente son superparamagnéticas, y por tanto no se encuentran magnetizadas cuando eliminamos el campo magnético externo, en este caso, el agitador magnético.

Como conclusión se obtiene que una agitación magnética a 1000 rpm favorece la síntesis de las nanopartículas.

#### **4.3.5. Presencia de H<sub>2</sub>O en el medio de reacción**

Para formar las nanopartículas del óxido metálico es importante la fuente de O<sup>2-</sup> necesaria para la formación de la estructura iónica de las nanopartículas. Aunque no se conoce con total certeza de dónde proviene el anión una fuente posible es el agua presente en el disolvente.

En un principio las reacciones se realizaban en TREG anhidro en un sistema abierto a la atmósfera. Se realizaron síntesis donde se añadía agua en cantidad estequiométrica, respecto a los moles de óxido necesarios con tal de comprobar si había influencia en el tipo de productos obtenidos. Viendo que la síntesis se realizaba con éxito se realizaron más experimentos con TREG no anhidro. El resultado final, observado en las

nanopartículas de magnetita, es una mejor homogeneidad y dispersión de las nanopartículas debido probablemente a que la presencia de agua favorece la reacción.

### 4.3.6. Tiempo de reacción

Si se controla este parámetro indirectamente se controla el tamaño de las nanopartículas ya que el tiempo está directamente relacionado con el tiempo de crecimiento del cristal de la nanopartícula formada. Esto se puede ver en la tabla 4, donde se reflejan los tamaños de nanopartículas para el tiempo predeterminado de dos horas y treinta minutos y el de la prueba 1004-15 donde el tiempo se redujo en una hora, dando lugar a nanopartículas de un tamaño de 3 nm inferior a las anteriores.

| Código muestra Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | Tiempo de reacción | Tamaño medio |
|---|--------------------|--------------|
| 1004-11                                       | 2h 30 min          | 9 ± 3        |
| 1004-12                                       | 2h 30 min          | 9 ± 2        |
| 1004-14                                       | 2h 30 min          | 9 ± 2        |
| 1004-16                                       | 2h 30 min          | 9 ± 3        |
| 1004-17                                       | 2h 30 min          | 9 ± 2        |
| 1005-15                                       | 2h 30 min          | 8 ± 2        |
| 1004-15                                       | 1h 30 min          | 6 ± 1        |

Tabla. 4. Tamaño medio de las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de diferentes síntesis en comparación con el tiempo de reacción.

Por tanto se puede deducir que a mayor tiempo de reacción las nanopartículas finalmente obtenidas tendrán un tamaño mayor.



# **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**





## 5. Metodología experimental

El método sintético es similar para la síntesis de la magnetita y los dos tipos de ferrita. A continuación se explica el procedimiento haciendo referencia a los pesos de los acetilacetato/s y la temperatura de descomposición de la tabla 5:

Se añaden el peso determinado del acetilacetato/s en un balón de reacción de 50 ml. A continuación se agregan 25 ml de TREG y la mezcla se coloca en un baño de ultrasonidos durante 10 min con tal de homogeneizar la disolución. Pasado el tiempo, se coloca el sistema en un reflujo y se agita magnéticamente a 1000 rpm.

Se realiza una rampa de temperatura de 10 °C cada 10 minutos hasta llegar a la temperatura de descomposición del acetilacetato/s donde se estaciona la temperatura durante 30 minutos. Seguidamente se sigue con la rampa de temperatura anterior hasta 280 °C (excepto para la ferrita de cobre donde se aumenta la temperatura bruscamente hasta los 280 °C) donde el sistema se deja reaccionar durante 2 horas 30 minutos.

Una vez ha pasado el tiempo, se deja enfriar a temperatura ambiente bajo agitación magnética y se procede al lavado y redispersión de las nanopartículas formadas.

La mezcla de reacción se divide en dos partes iguales y a ambas se les añade 20 ml de una mezcla de acetato de etilo y etanol con una relación 4:1. Se agita enérgicamente y se separan las nanopartículas bajo un campo magnético. Una vez separadas, se decanta la disolución y se repite la adición de la mezcla de acetato de etilo-etanol y la decantación 2 veces más.

Después de la última decantación se procede a la redispersión del sistema añadiendo a cada una de las dos partes obtenidas 25 ml de etanol absoluto. A continuación se coloca el producto final en un baño de ultrasonidos durante 10 min con tal de facilitar la redispersión de las nanopartículas.

| Tipo de Nanopartículas           | Peso de reactivo (g)  |                       |                       | Temperatura de descomposición de los acetilacetatos (°C) |
|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--|
|                                  | Fe(acac) <sub>3</sub> | Co(acac) <sub>2</sub> | Cu(acac) <sub>2</sub> |  |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | 0,700                 | -                     | -                     | 180  |
| CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0,466                 | 0,169                 | -                     | 170  |
| CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0,466                 | -                     | 0,172                 | 180  |

Tabla. 5. Referencias de peso y temperatura de descomposición para el método sintético de la magnetita y de las ferritas.



# CONCLUSIONES



## 6. Conclusiones

El estudio de la síntesis en trietilenglicol de las nanopartículas magnéticas de magnetita y ferrita de cobalto ha obtenido resultados positivos ya que la síntesis consigue unas nanopartículas homogéneas, estables y dispersables en etanol absoluto. Sin embargo, la ferrita de cobre no ha podido ser sintetizada correctamente, debido a que al aplicar el método el producto final es una mezcla de tres tipos de nanopartículas: ferrita de cobre, magnetita y cobre metálico.

Los análisis realizados determinan que la estabilidad de las nanopartículas en etanol absoluto se debe a la presencia de trietilenglicol como estabilizante. Además también especifican la estructura cristalina de los productos, la cual está basada en la espinela. Por otra parte, las medidas magnéticas indican un comportamiento superparamagnético únicamente para la magnetita, siendo la ferrita de cobalto y cobre ferrimagnéticas.

Los diferentes factores estudiados que influyen en la reacción son vitales con tal de obtener unas nanopartículas homogéneas y monodispersas en la matriz dispersante. Además estos factores son complementarios entre ellos, esto es, que se pueden aplicar todos conjuntamente con tal de obtener una mejor síntesis de las nanopartículas deseadas.

Resumiendo, el método desarrollado sintetiza nanopartículas de magnetita y de ferrita de cobalto de manera rápida y sencilla. Sin embargo, la síntesis para las nanopartículas de ferrita de cobre ha de ser optimizada.



# **PRÓXIMOS OBJETIVOS**





## 7. Próximos objetivos

Los objetivos propuestos para la continuación de este estudio han sido los siguientes:

- Optimización del método sintético de nanopartículas de ferrita de cobre modificando por ejemplo los precursores, la rampa, el punto final de la temperatura, etc.
- Adaptar y optimizar la síntesis de magnetita y ferrita de cobalto para su realización en microondas.
- Adaptación del método para la síntesis de otros tipos de ferrita: manganeso (en proceso), níquel...
- Control de la forma de las nanopartículas sintetizadas.
- Dispersión de estas nanopartículas en matrices de polaridad diversa mediante el intercambio *a posteriori* del estabilizante.



# **ANEXOS**

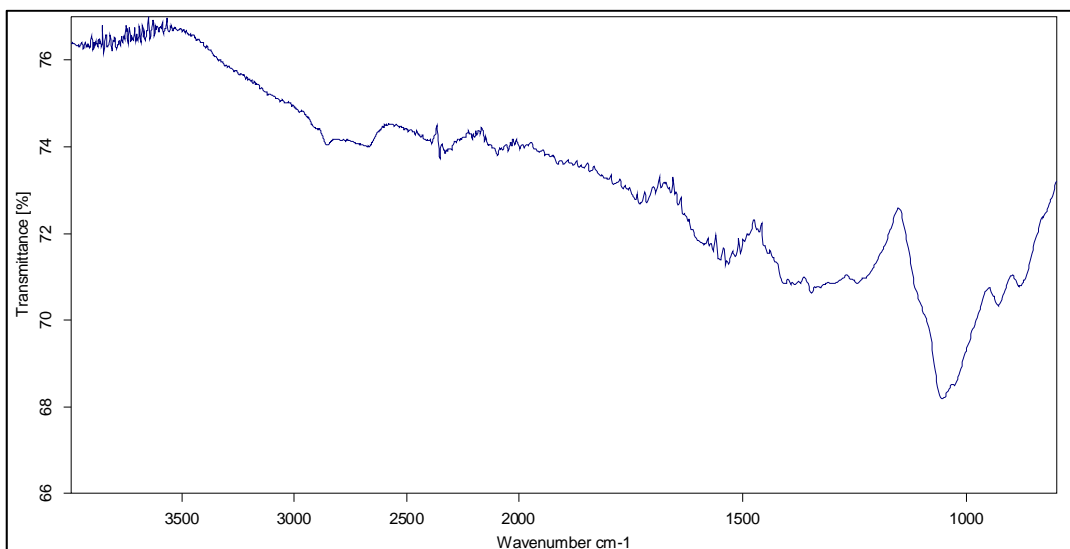


## 8. Anexos

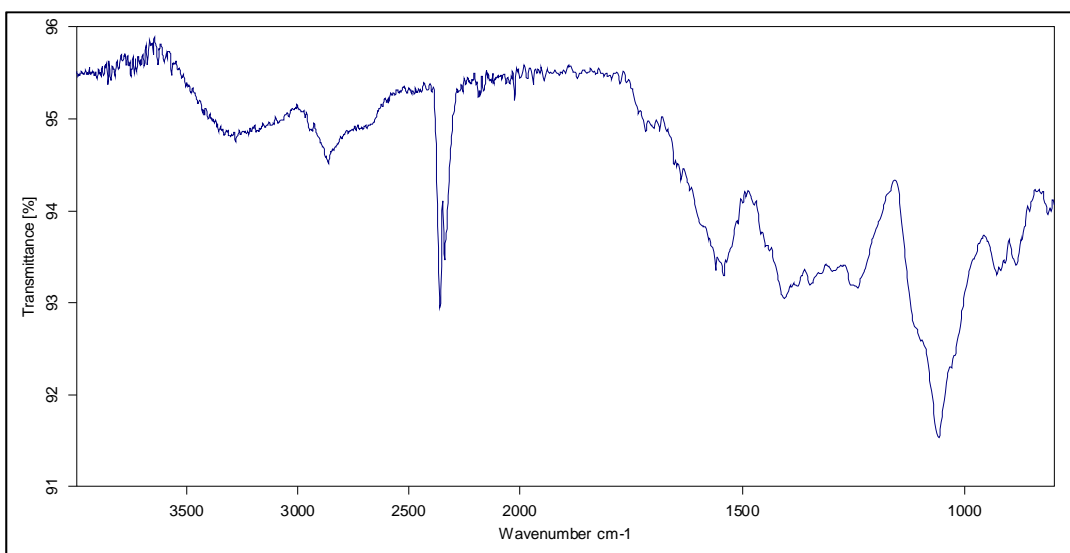
### 8.1. Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja se ha realizado en el Servicio de Análisis Químico de la Universidad Autónoma de Barcelona mediante el instrumental *Tensor 27 de Bruker*.

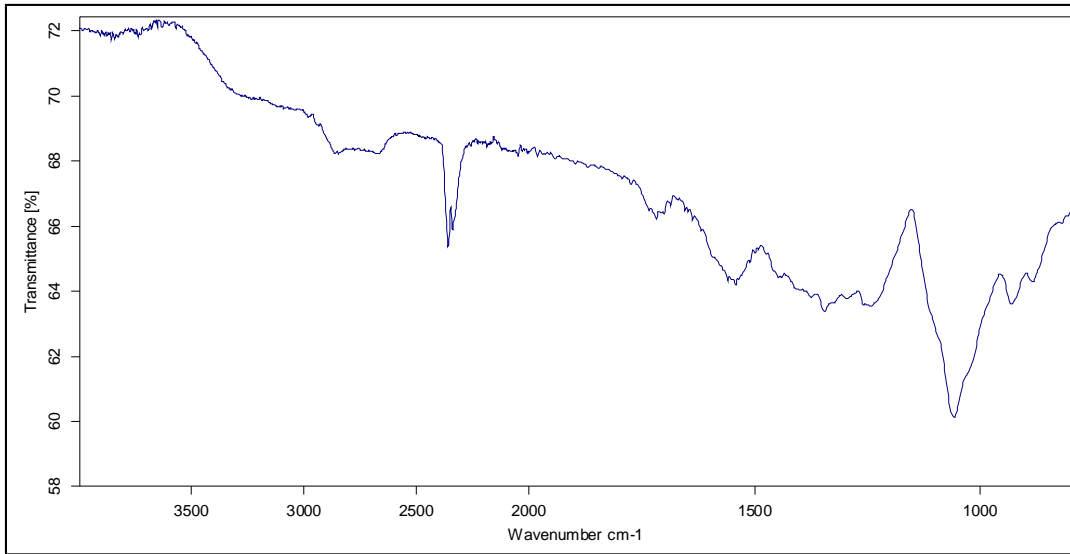
$\text{Fe}_3\text{O}_4$  [1005-15]



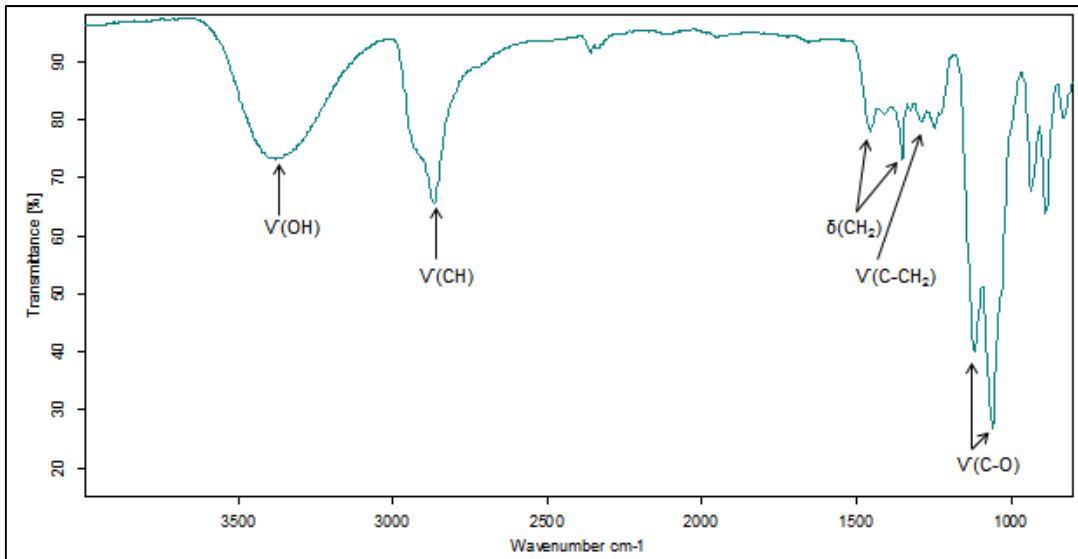
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [1005-16]



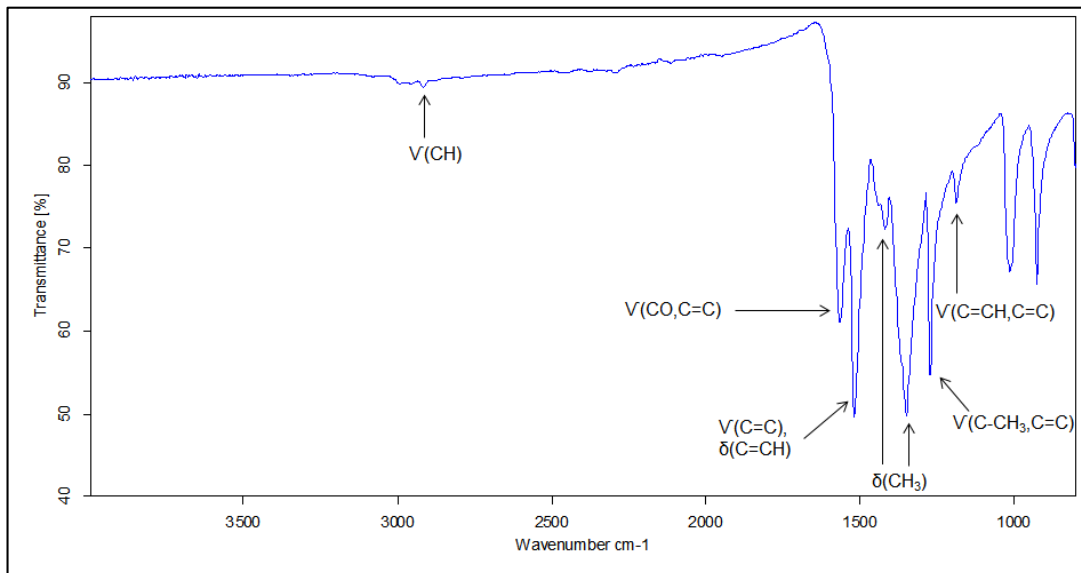
CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [1006-01]



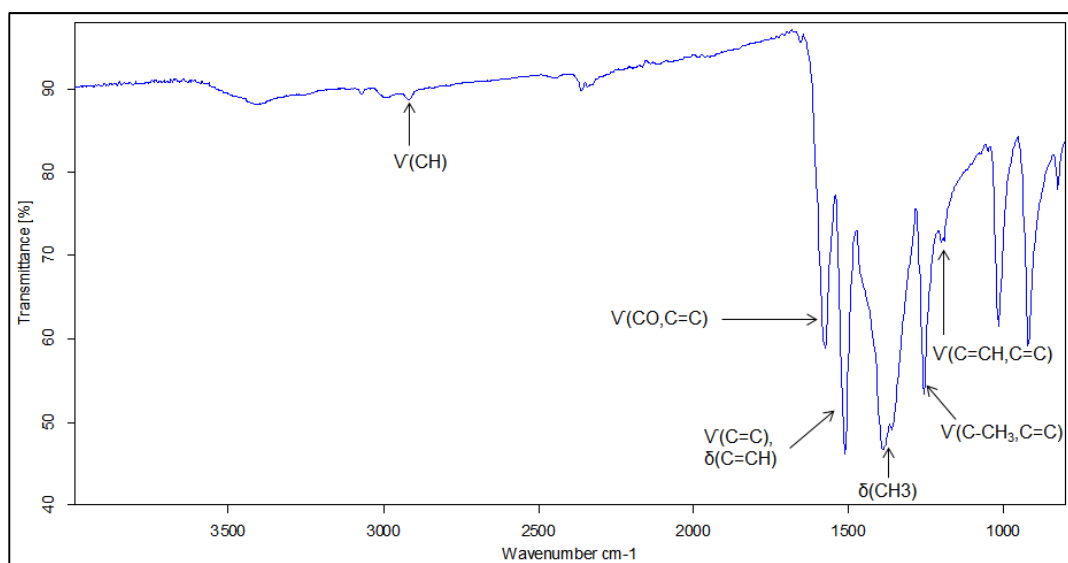
TREG



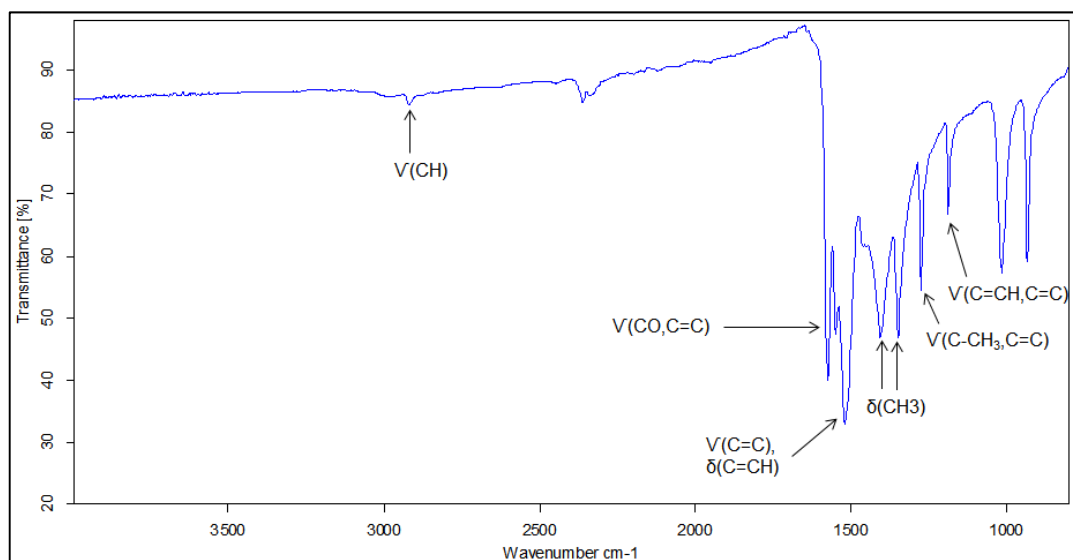
Acetilacetonato de hierro (III)



### Acetilacetato de cobalto (II)



### Acetilacetato de cobre (II)

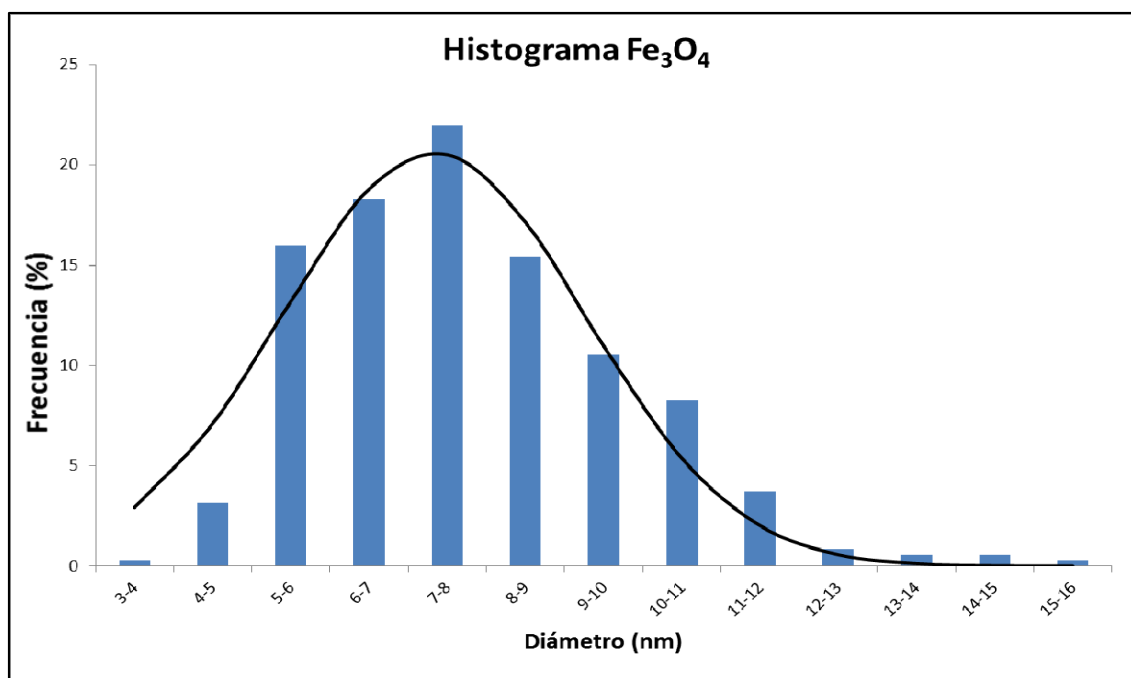


## 8.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

La caracterización de las nanopartículas sintetizadas mediante microscopía electrónica de transmisión o, por sus siglas en inglés TEM, se realiza mediante un microscopio de alta resolución *JEOL JEM-2011* en el Servicio de Microscopía de la Universidad Autónoma de Barcelona.

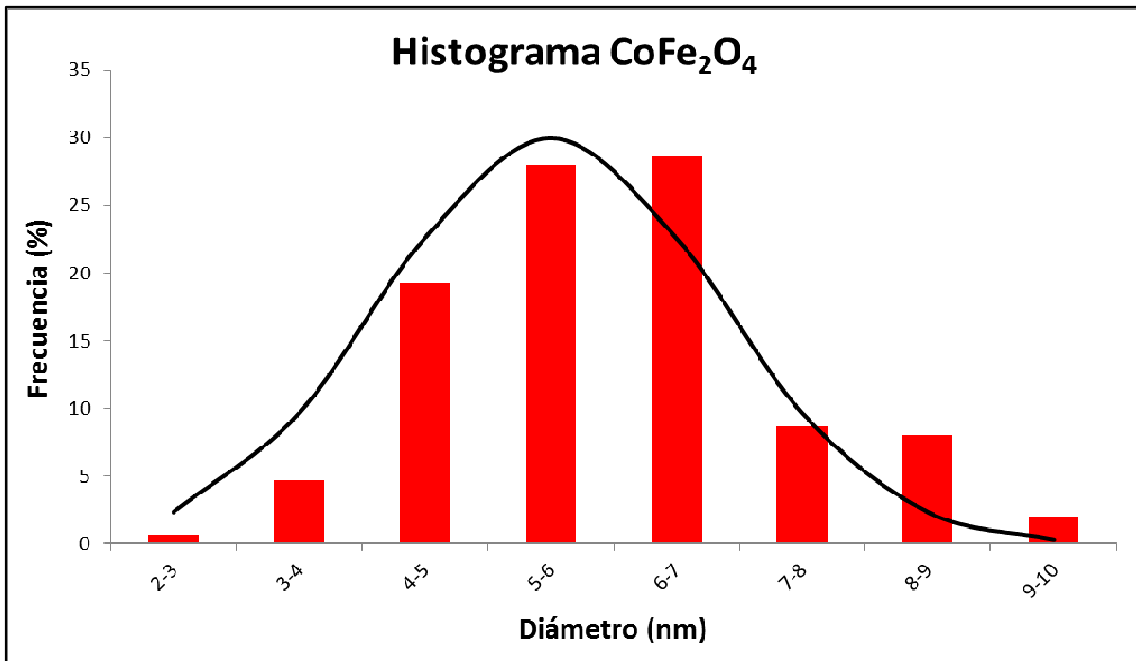
La preparación de las muestras se ha realizado mediante la adición de 5  $\mu\text{l}$  de muestra con un factor de dilución de diez sobre una rejilla portamuestras de cobre.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ [1005-15]

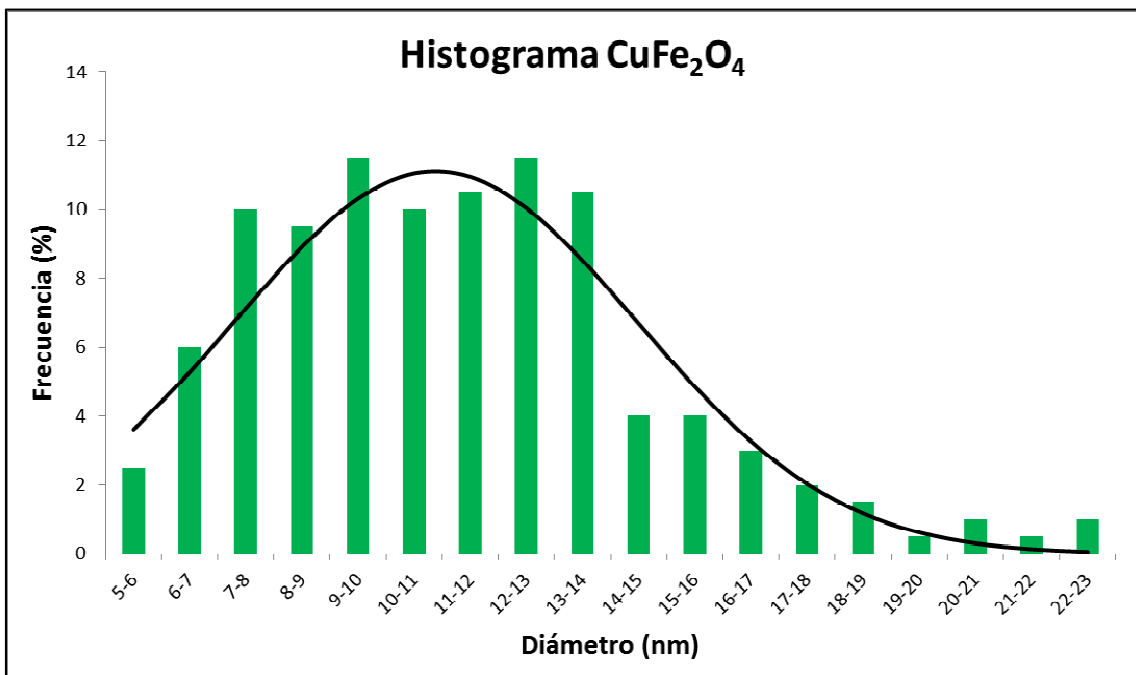




CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[1005-16]



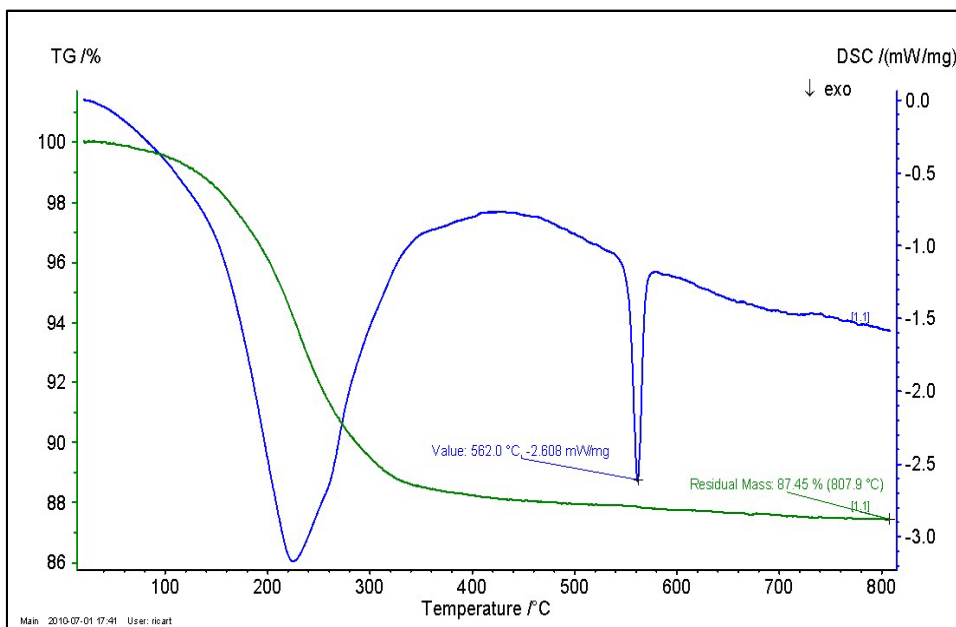
CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[1006-01]



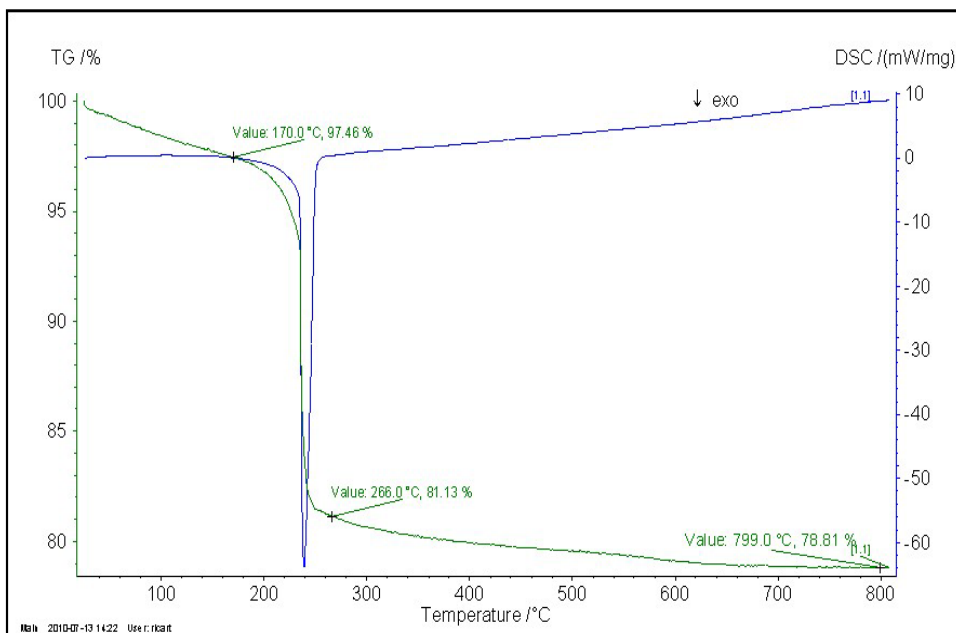
### 8.3. Termogravimetría (TGA y DSC)

El análisis termogravimétrico se ha llevado a cabo con el instrumental *NETZSCH STA 4491* del *Institut de Ciències de Materials de Barcelona (ICMAB)*.

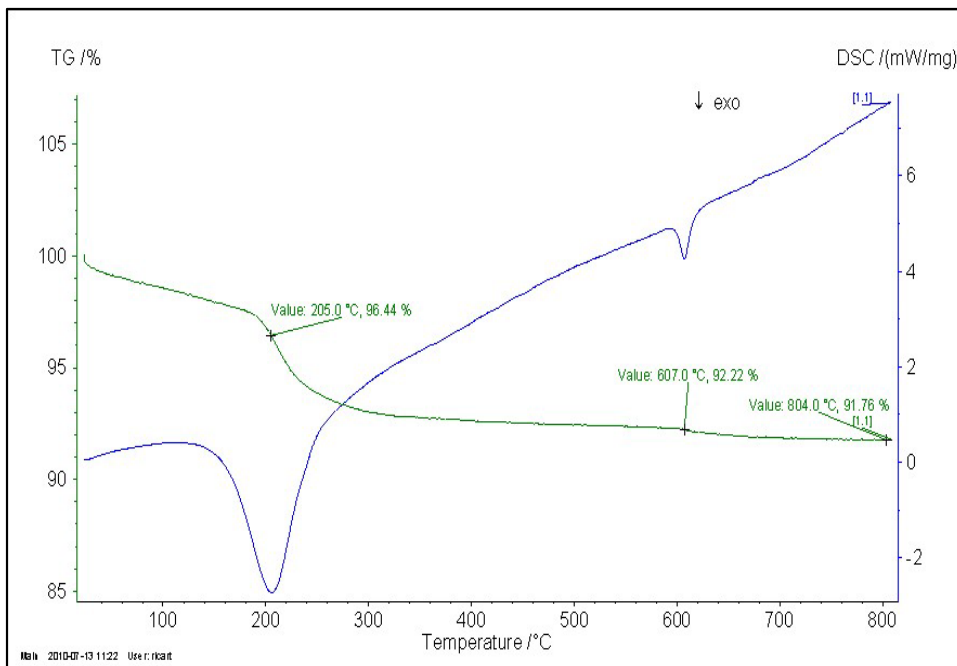
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ [1005-15]



$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [1005-16]



CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[1006-01]

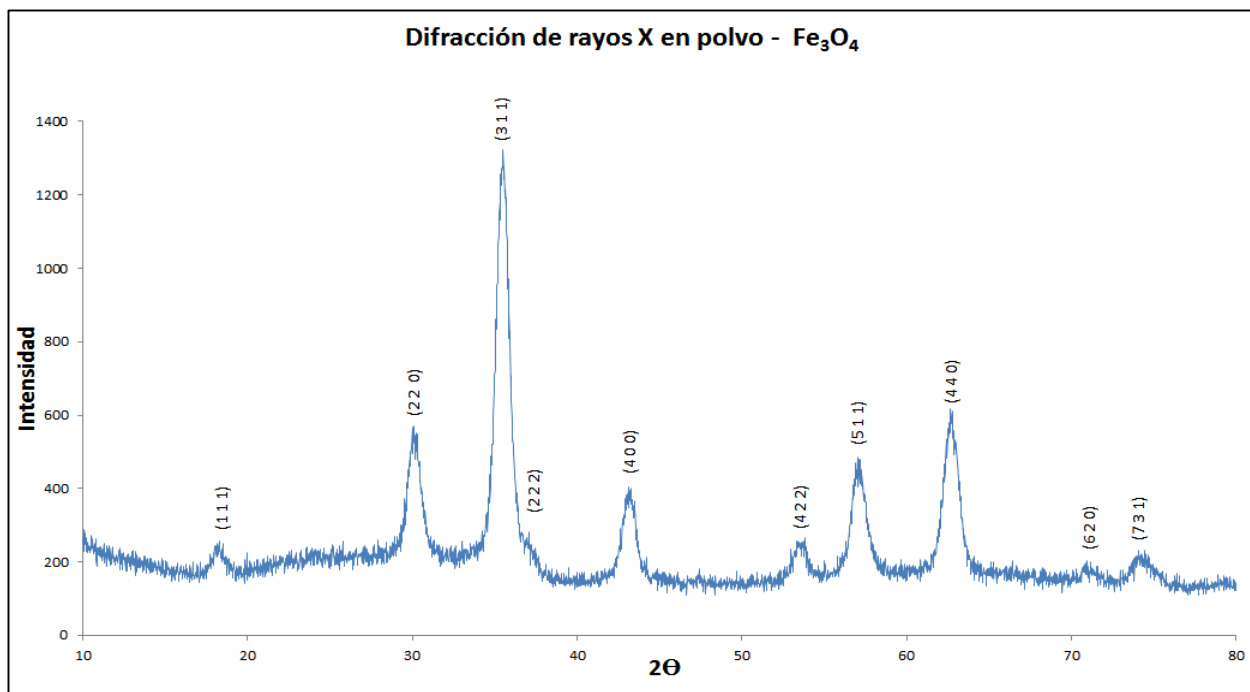


## 8.4. Difracción de rayos X

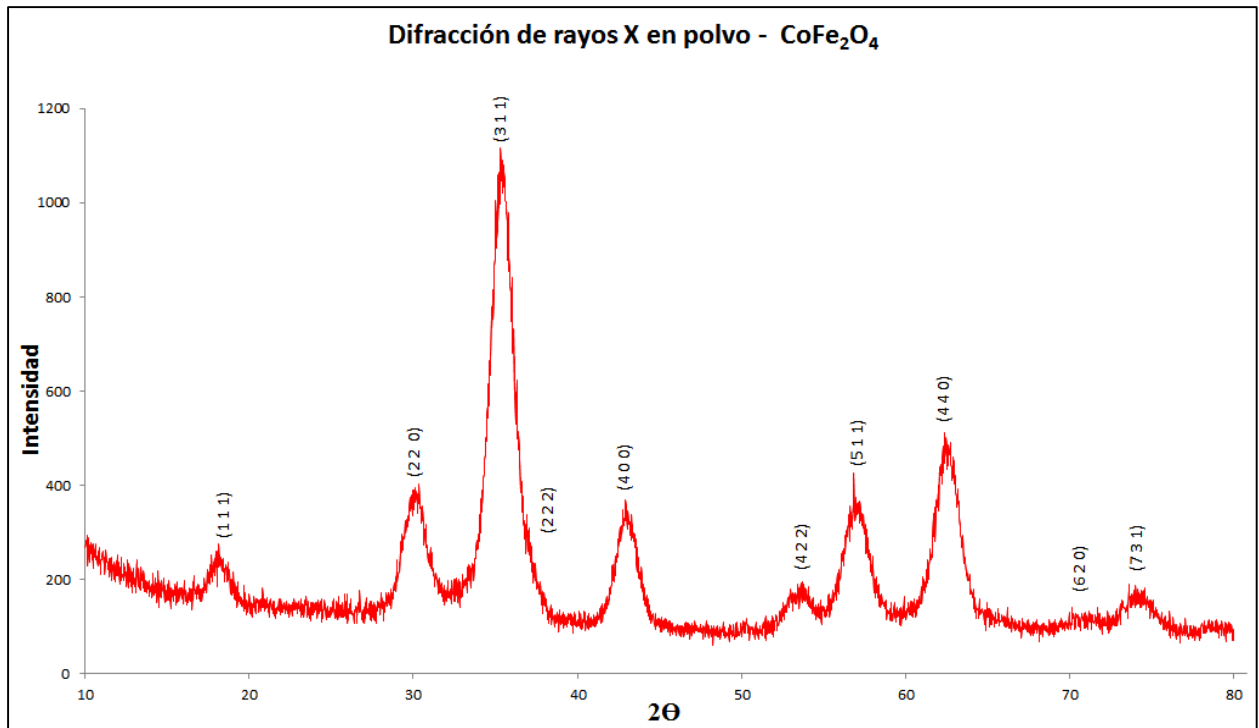
La difracción de rayos X ha sido realizada con el instrumental *Rigaku RU-200B* con una radiación  $\text{Cu K}\alpha$  (1,54 Å) desde un ángulo  $2\theta$  de 10 a  $80^\circ$  a una velocidad de  $1^\circ$  cada minuto en el Laboratorio de difracción de Rayos X en polvo del *Institut de Ciències de Materials de Barcelona* (ICMAB).

La preparación de las nanopartículas para ser analizadas se basa en la adición de la muestra sobre un portamuestras de vidrio a elevada temperatura ( $120^\circ\text{C}$  aproximadamente) con tal de evaporar el disolvente, en este caso el etanol absoluto, de manera instantánea. Con ello lo que conseguimos es una deposición uniforme de estas nanopartículas sobre el portamuestras. La difracción de rayos X en polvo se realiza con unas características de un ángulo  $2\theta$  de 10 a  $80^\circ$  y una velocidad de barrido de un grado cada minuto.

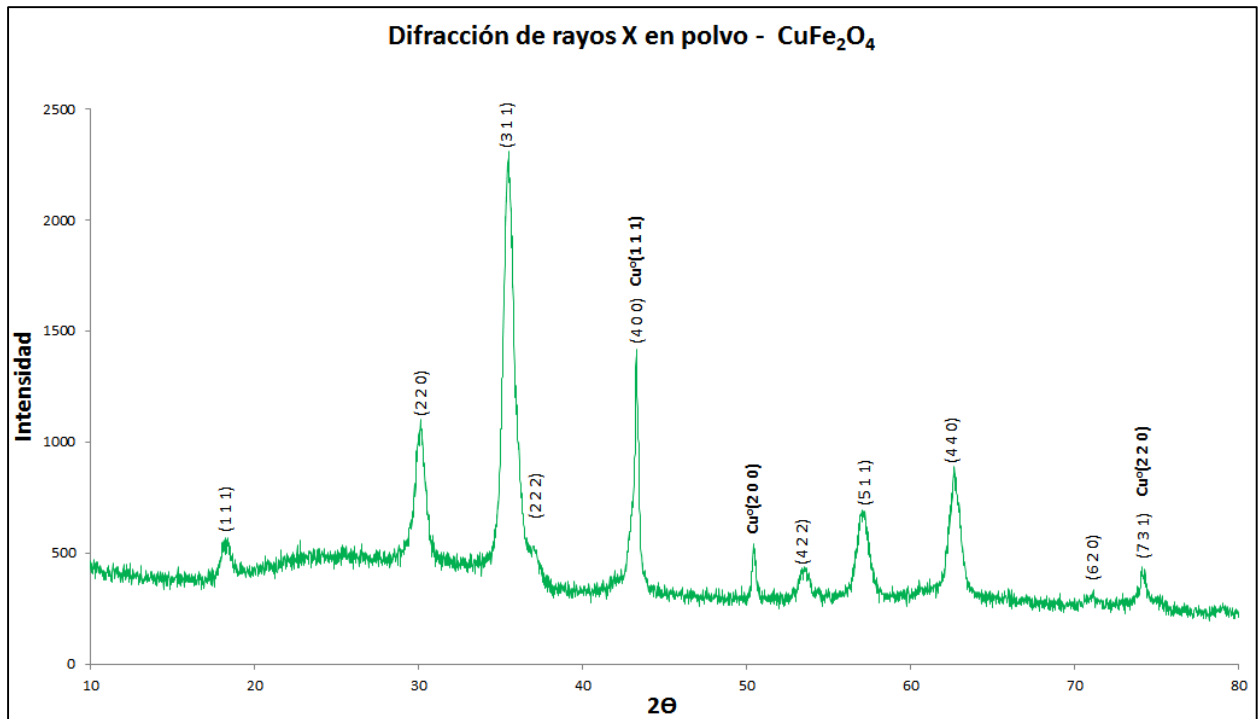
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ [1005-15]



CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[1005-16]



CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[1006-01]



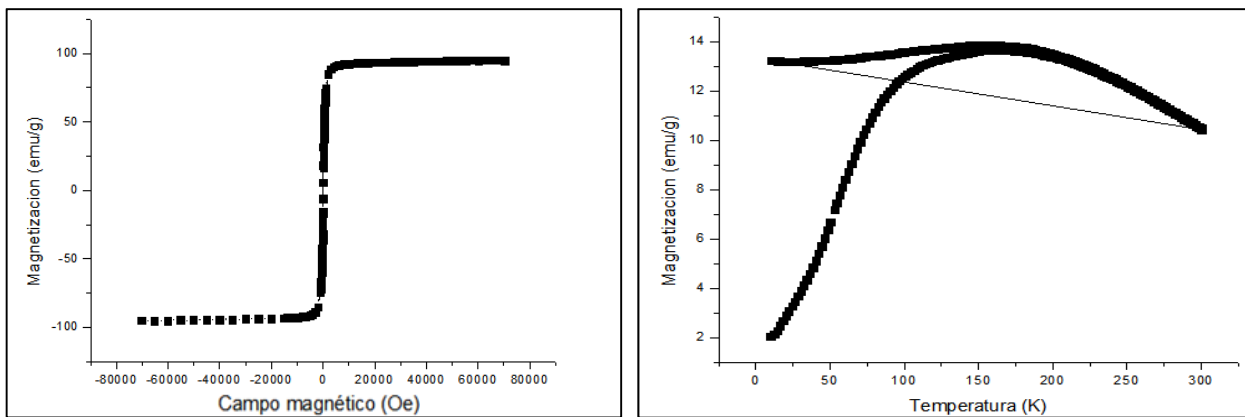
## 8.5. Caracterización magnética: SQUID

Las mediciones magnéticas se realizaron con un SQUID: *Quantum Design MPMS XL* en el Laboratorio de Magnetismo del *Institut de Ciències de Materials de Barcelona* (ICMAB).

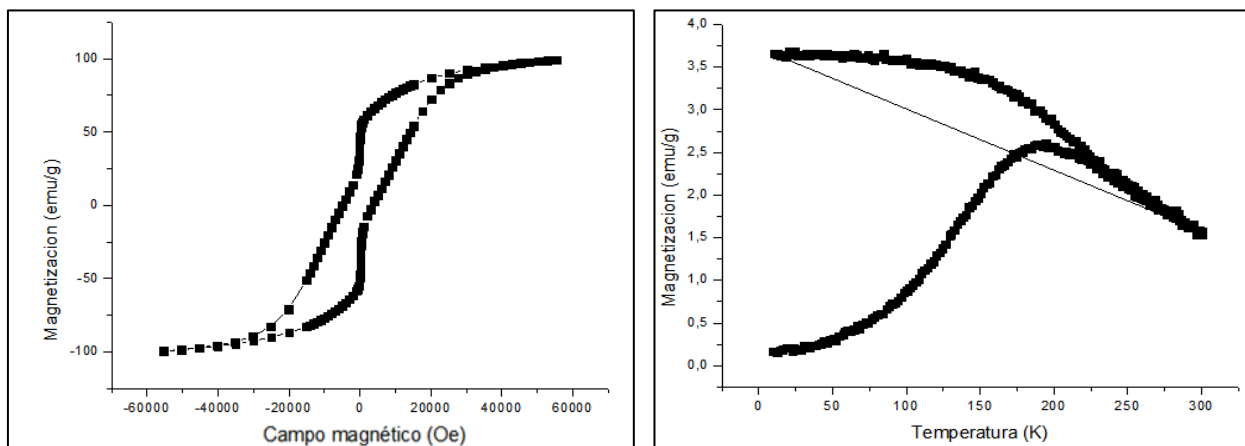
Las condiciones del análisis son:

- M (H) 10 K: ciclo de histéresis para calcular  $M_H$  y  $H_c$
- ZFC-FC 50 Oe: régimen superparamagnético para calcular  $T_B$

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ [1005-15]



$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [1005-16]



CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[1006-01]

