

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO OBTENIDAS EN UNA PLANTILLA DE ALÚMINA POROSA BAJO CONDICIONES DE CONFINAMIENTO

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COBALT FERRITE NANOPARTICLES OBTAINED IN POROUS ALUMINA TEMPLATE UNDER CONFINEMENT CONDITIONS

César L. Londoño-Calderón¹, Sandra Menchaca-Nal¹, Laura G. Pampillo², Ricardo Martínez-García³

(1) Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, ITPN-CONICET, Av. Las Heras 2214, Ciudad Autónoma de Buenos Aires - Argentina

(2) Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, INTECIN-CONICET, Av. Paseo Colón 850, Ciudad Autónoma de Buenos Aires - Argentina

(3) Universidad Nacional de Formosa, Facultad de Recursos Naturales, CONICET, Av. Gutnisky 3200, Formosa - Argentina
(e-mail: clondono@fi.uba.ar)

Recibido: 30/12/2015 - Evaluado: 19/02/2016 - Aceptado: 23/03/2016

RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 que crecen en condiciones de confinamiento. Estas condiciones se logran al infiltrar una solución acuosa con los iones precursores de interés en una plantilla de alúmina anódica nanoporosa. Se estudian la morfología, composición química, estructura cristalina y las propiedades magnéticas del material sintetizado. Los resultados obtenidos revelan la formación de nanopartículas magnéticas aglomeradas con forma elipsoidal dentro y en la superficie del sustrato poroso. Debido al efecto de confinamiento, las fases sintetizadas dentro de los poros son diferentes de aquellas obtenidas en condiciones ambiente. Una comparación cuantitativa entre las anisotropías magnetocristalina y la de forma permite entender la invariancia de las curvas de histéresis respecto a la dirección como se aplica el campo magnético. El comportamiento superparamagnético de los aglomerados de nanopartículas se analiza por medio de curvas M vs. T a diferentes campos aplicados.

ABSTRACT

In this paper the synthesis and characterization of magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles growing under confinement conditions is reported. These conditions are achieved by infiltrating an aqueous solution with the precursor ions of interest in a nanoporous anodic alumina template. Morphology, chemical composition, crystal structure and magnetic properties of the synthesized material are studied. The results show the formation of agglomerated magnetic nanoparticles with ellipsoidal shape within and on the surface of the porous substrate. Due to the confinement effect, the phases synthesized into the pores are different of those obtained at room conditions. A quantitative comparison between magnetocrystalline and shape anisotropies allow to understand the invariance of the hysteresis curves to the direction as the magnetic field is applied. The superparamagnetic behavior of the agglomerates of nanoparticles is analyzed by curve M vs. T applied to different fields.

Palabras clave: alúmina anódica; nanoreactor; anisotropía; superparamagnetismo
Keywords: anodic alumina; nanoreactor; anisotropy; superparamagnetism

INTRODUCCIÓN

Desde hace varios años la ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) genera un gran interés debido a sus propiedades magnéticas, eléctricas, químicas, térmicas y mecánicas (Valenzuela, 1994). Estas propiedades las convierten en un candidato ideal en aplicaciones médicas, de saneamiento ambiental y en catálisis (Frey *et al.*, 2009; Sharma *et al.*, 2009; Kooti & Afshari, 2012). Las nanopartículas (Nps) de CoFe_2O_4 presentan una fuerte dependencia entre los métodos de obtención y las propiedades magnéticas (Maaz *et al.*, 2007; Sharifi *et al.*, 2012; Briceño *et al.*, 2012). Entre los métodos tradicionales para la síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto (coprecipitación, hidrotermal, micela normal e inversa, entre otras), los métodos asistidos por plantillas presentan algunas ventajas. Estas ventajas se limitan a aquellas aplicaciones donde sea necesario mantener las Nps sobre sustratos o embebidas dentro de una matriz. Al respecto, las principales aplicaciones reportadas están enfocadas hacia la fabricación de aglomerados de nanopartículas con forma de nanohilos o nanotubos de CoFe_2O_4 (Kanamadi *et al.*, 2009; Pirouzfard & Seyyed Ebrahimi, 2014; El-Sheikh *et al.*, 2010; Yuan *et al.*, 2009; Jingyi *et al.*, 2013; Jung *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2008; Menchaca-Nal *et al.*, 2016). Mediante las condiciones de síntesis es posible controlar la proximidad entre partículas (aglomerados) y sus interacciones magnéticas (Casu *et al.*, 2007; Antonel *et al.*, 2015). Otro aspecto interesante que se estudia son los efectos de confinamiento, pues, bajo esas condiciones, los sustratos porosos pueden actuar como nanoreactores. Las características de los nanoreactores influyen en la morfología de las Nps, sus propiedades físicas, y en la composición de la fase resultante (Lukatskaya *et al.*, 2011; Martín *et al.*, 2012; Keller *et al.*, 2004; Krutyeva *et al.*, 2015; Huber, 2015; Gross *et al.*, 2003). Por ejemplo, en un trabajo previo, los autores del presente artículo demostraron cómo la reacción de autocombustión del precursor químico contenido en nanoporos de 60 nm favorece la formación de oxihidróxidos de hierro en lugar de óxidos de hierro (Londoño-Calderón *et al.*, 2013). Lo que ocurre por una baja concentración de oxígeno producto de las condiciones de confinamiento en el nanoreactor.

En este trabajo se estudian los aglomerados de nanopartículas de ferrita de cobalto obtenidos en un molde de Alúmina Anódica Nanoporosa (AAN). En este caso, a diferencia de los métodos tradicionales, se usan materias primas más económicas: CoCl_2 en lugar de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y aluminio de baja pureza (99.5 %) reemplazando el aluminio de alta pureza (99.995%). Cuando se emplean los métodos tradicionales se obtienen nanohilos magnéticos compuestos por aglomerados de Nps de CoFe_2O_4 (Kanamadi *et al.*, 2009; Pirouzfard & Seyyed Ebrahimi, 2014; El-Sheikh *et al.*, 2010; Yuan *et al.*, 2009; Jingyi *et al.*, 2013). Por otro lado, cuando se reporta en la literatura la infiltración de soluciones acuosas en poros pequeños e inhomogéneos, se produce un llenado parcial de la estructura porosa (Kanamadi *et al.*, 2009; Martín *et al.*, 2012). En el caso del presente estudio, se aprovecha la estructura porosa irregular de moldes AAN fabricados en aluminio comercial. Además, bajo las condiciones de anodizado de este estudio se obtienen poros pequeños (18 nm). Todas estas condiciones son aprovechadas para estudiar la morfología y estructura de aglomerados de Nps de ferrita de cobalto obtenidas en condiciones de confinamiento. Por último, se estudian las propiedades magnéticas de los aglomerados. Para ello, se tiene en cuenta las comparaciones existentes entre la anisotropía magnetocristalina (K) y de forma (K_s) que se reportan en la literatura para nanohilos de ferrita de cobalto (Kanamadi *et al.*, 2009; Pirouzfard & Seyyed Ebrahimi, 2014; El-Sheikh *et al.*, 2010; Yuan *et al.*, 2009; Jingyi *et al.*, 2013). A diferencia de estos autores, la comparación entre K y K_s se realiza en función de la temperatura y para partículas de CoFe_2O_4 con forma de esferoides prolatos. Las dimensiones consideradas son de 24 y 13 nm para la longitud del eje largo y corto respectivamente y son compatibles con las determinadas a partir de microscopía electrónica. Se presenta también, una discusión sobre el carácter superparamagnético de los aglomerados de nanopartículas de ferrita de cobalto.

MATERIALES Y METODOS

Preparación de la plantilla de alúmina nanoporosa

Para fabricar la plantilla de alúmina nanoporosa se realiza un proceso de doble anodizado en una lámina de aluminio comercial (99.5 %). Previo al proceso de anodizado, la lámina se lava, desengrasa, trata térmicamente y se pule electroquímicamente. Todo esto con el fin de generar las condiciones superficiales apropiadas para obtener poros. Tanto el electropulido como el anodizado se realizan con una diferencia de potencial de 20 V entre el

aluminio (ánodo) y un electrodo de una aleación de platino titanio (cátodo). Ambos procesos se ejecutan a temperaturas menores a 15 °C. Para ello, se emplea un set experimental que consiste en un envase de poliestireno con hielo como baño frío. Adicionalmente, se usa como celda electroquímica un vaso de precipitado de vidrio. Todo el sistema está soportado sobre una placa calefactora que provee agitación magnética constante durante los procesos de electropulido y anodizado. Las diferencias entre los procesos de electropulido y anodizado son el electrolito empleado y el tiempo de duración de ambos procesos. Para el primero se usa una mezcla de ácido perclórico y etanol y, para el segundo una solución acuosa de ácido sulfúrico. Por otro lado, el tiempo de duración del electropulido es de un minuto, el del primer anodizado de una hora y dos horas para el segundo. Entre los dos procesos de anodizado se realiza un ataque químico superficial para remover la capa porosa previamente fabricada. Para más detalles sobre la preparación del molde poroso de alúmina ver Pardo-Saavedra *et al.* (2013).

Preparación de los aglomerados de nanopartículas magnéticas en el molde AAN

Los nanoporos de óxido de aluminio se llenan con una solución acuosa de sales de hierro y cobalto. Tal solución se forma al diluir 10 g de nitrato de hierro nohidratado en 4 ml de agua. Con el fin de deshidratar la sal precursora se calienta a 100 °C. Para determinar la concentración exacta de iones hierro (III) en la solución resultante, 2.71 moles/litro, se realiza una valoración complexométrica con EDTA. Posteriormente, se toman 5 ml de la solución valorada, y se mezclan con 0.68 g de cloruro de cobalto (que corresponde a una relación molar Fe/Co de 2.59). Para acercarse al punto de saturación, la solución acuosa con las sales de hierro y cobalto se calentó a 80 °C. La plantilla AAN es impregnada en esta solución para favorecer la penetración del líquido en los poros por medio de un vacío mecánico. El procedimiento consiste en realizar un vacío de aproximadamente 10^{-2} Torr durante 15 minutos con el fin de evacuar el aire de las nanocavidades y que la solución pueda entrar en los poros. La plantilla porosa de óxido de aluminio se deja inmersa en la solución con el fin de favorecer el llenado. Por último, la plantilla impregnada en el líquido se trata en dos procesos isotérmicos, primero a 80 °C por 12 h con una rampa de calentamiento de 5 °C/min y el segundo, a 600 °C durante 10 h con una rampa de 1 °C/min. Una porción de la solución precursora se deposita en un crisol de alúmina y se trata térmicamente bajo las mismas condiciones que la plantilla AAN impregnada. El polvo resultante se analiza estructuralmente con el fin de estudiar el efecto de las condiciones de confinamiento sobre la fase finalmente obtenida.

Caracterización morfológica, estructural y magnética de las nanopartículas

La morfología de los sustratos porosos vacíos y con nanopartículas magnéticas en su interior, se estudia con un Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo (FE-SEM, Zeiss Supra 40). Para determinar las principales características morfológicas de las plantillas, se usa el procesador de imágenes "ImageJ-1.46r" en la escala de grises (Schneider *et al.*, 2012). El análisis estadístico de la morfología del molde AAN se realiza al medir más de 400 poros. Adicionalmente, la transformada rápida de Fourier se emplea para determinar la distancia entre los primeros vecinos (Sulka, 2008). Por otro lado, la composición elemental de las muestras de trabajo se analiza por medio de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).

La estructura cristalina de la fase obtenida se determina por medio de difracción de rayos-X (DRX) en el rango 2θ entre 20° y 75° con radiación del tipo Cu-K α usando un difractor Rigaku. Las propiedades magnéticas se miden usando un magnetómetro SQUID (7 Teslas Quantum Design SQUID Magnetometer). Para estudiar los aglomerados de Nps mediante microscopía electrónica de transmisión es necesario liberarlos del sustrato. Para ello, la lámina de alúmina porosa se disuelve en hidróxido de sodio. Una vez disuelto el sustrato, la solución resultante se lava y centrifuga varias veces con el objetivo de recuperar la muestra objeto de estudio. Estas nanopartículas se analizan en un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, marca JEOL JEM-1010).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra una micrografía FE-SEM antes (vista superficial, Figura 1a) y después (vista lateral, Figura 1b) de que el molde AAN se impregnara con las sales precursoras y fuera tratado térmicamente. A partir del

análisis, se determina que el molde poroso fabricado posee un diámetro promedio de poros de (18 ± 4) nm. La distancia entre poros vecinos varía entre 28-70 nm (ver inset de la Figura 1a). Mientras que el ancho en la distribución de tamaños de poro oscila entre 7 y 30 nm (Figura 1c). Por otro lado, la Figura 1d presenta la distribución de frecuencias del tamaño de un poro escogido al azar, a lo largo del eje de simetría. La amplitud del histograma (entre 4-18 nm) indica una falta de homogeneidad a lo largo del eje del poro.

Las imágenes FE-SEM correspondientes a la muestra impregnada y tratada térmicamente confirman la presencia de aglomerados de nanopartículas en el interior de los poros. Estos aglomerados también están presentes en la superficie del sustrato.

El método de impregnación por vacío que tradicionalmente se reporta en la literatura, usa como materias primas sales de nitrato de hierro y de cobalto (Kanamadi *et al.*, 2009; Pirouzfard & Seyyed Ebrahimi, 2014; El-Sheikh *et al.*, 2010; Yuan *et al.*, 2009; Jingyi *et al.*, 2013). Como en este caso se usa cloruro de cobalto en lugar del tradicional nitrato, es necesario un análisis composicional elemental. La Figura 1e presenta los resultados obtenidos a partir de EDS sobre la plantilla AAN impregnada al vacío y tratada térmicamente. Los resultados sugieren que la relación aluminio/oxígeno es consistente con el crecimiento de una capa de alúmina amorfa en la superficie de la lámina de aluminio que fue anodizada. El azufre detectado puede aparecer como contaminación aportada por el electrolito a base de ácido sulfúrico (Sulka, 2008). La presencia de un pequeño porcentaje de carbono está asociada a condiciones propias de la manipulación de la muestra. La aparición de Fe y Co corresponde con las sales químicas precursoras. La ausencia de iones nitrógeno y cloruro reflejan que la autocombustión fue completa en este caso. Se realizaron varios escaneos sobre diferentes regiones obteniéndose los mismos resultados. A través de las medidas de EDS se determinó la composición elemental $\left(\frac{Co}{Co+Fe}\right)$ que oscila entre 0.20 y 0.25. Esto es un indicativo de que la relación Fe/Co del compuesto finalmente obtenido es de aproximadamente 77/23.

Para profundizar en el estudio de la fase obtenida en condiciones ambiente y de confinamiento se realiza un análisis por difracción de rayos X (Figura 2). Las partículas que crecen en condiciones ambiente (Figura 2a) son una mezcla de fases ferrita de cobalto y hematita, de acuerdo con las tarjetas estándar JCPDS 22-1086 y JCPDS 33-664 respectivamente. Esto resulta coherente con los resultados de composición elemental obtenidos por EDS y del diagrama de fases del sistema Fe-Co-O a presión atmosférica y a 600 °C (In-Ho *et al.*, 2004; Roiter & Paladino, 1962; Smiltens, 1957). También es coherente con reportes recientes del sistema $Co_xFe_{3-x}O_4$ (condiciones de exceso de hierro), donde se reporta la misma composición de fases cristalinas (Dippong *et al.*, 2015; Stefanescu *et al.*, 2009).

El patrón de DRX correspondiente a las Nps que crecen en la plantilla AAN (ver Figura 2b) muestra picos asociados al sustrato de Al, a la fase $CoFe_2O_4$ y al óxido de cobalto (Co_3O_4 , JCPDS 80-1545). El hecho de que las fases obtenidas bajo condiciones ambientes y de confinamiento sean diferentes puede ser explicado por las condiciones de presión parcial de oxígeno. La autocombustión se produce en poros pequeños y a altas temperaturas lo cual genera una presión nanoscópica (Stein *et al.*, 2014). Dicha presión modifica las condiciones de síntesis y nucleación, permitiendo la transformación de $CoCl_2$ en Co_3O_4 . Estos sistemas de óxidos bimetalicos son interesantes en la actualidad debido a su alta actividad catalítica para la oxidación de CO a bajas temperaturas, buen desempeño para la remoción de contaminantes y su uso como ánodo para la separación fotoelectroquímica en agua (Biabani-Ravandi *et al.*, 2013; Fu *et al.*, 2015; Carraro *et al.*, 2016).

A partir del procesamiento de los patrones DRX se puede estimar el tamaño de cristalita y la presencia de microtensiones en la red cristalina de las fases obtenidas. El tamaño de cristalita se calcula mediante la ecuación de Scherrer asumiendo un perfil de pico Lorentziano (FWHM) y que la muestra está libre de tensiones (Akbari *et al.*, 2011). El tamaño de cristalita para la muestra obtenida en el sustrato varía entre 11 y 24 nm para el $CoFe_2O_4$, y entre 8 y 11 nm para el Co_3O_4 . En el caso de la muestra obtenida en condiciones ambientes los tamaños de partícula oscilan entre los 16 y 37 nm para la ferrita de cobalto y entre los 13 y 42 nm para la

hematita. Estos resultados están en concordancia con lo reportado para la síntesis por descomposición termal de sales de Fe y Co a altas temperaturas y presión atmosférica (Dippong *et al.*, 2015).

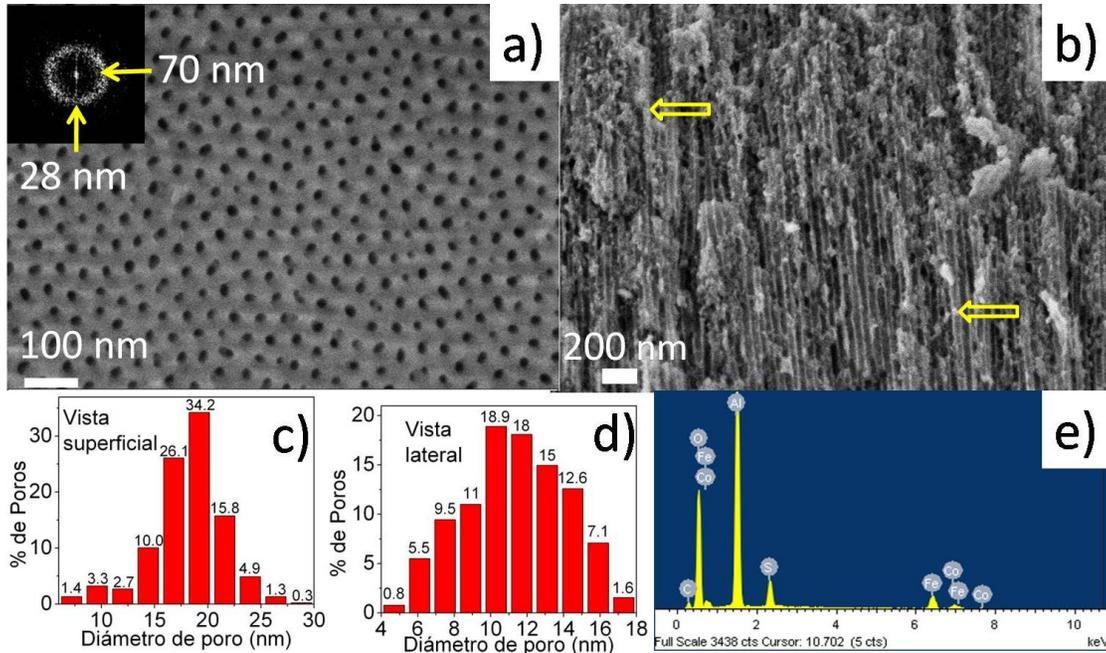


Fig. 1: Imagen FE-SEM que muestra la estructura porosa en una vista superior antes de la obtención de los aglomerados de Nps (a) y en una vista lateral después de dicha obtención (b). Las flechas son una ayuda visual para identificar los aglomerados. A partir del procesamiento de diferentes imágenes se obtuvo la distancia entre poros vecinos (inset Figura 1a) y los histogramas de la distribución de tamaños de poro (vista superior (c) y lateral (d)). También se reporta el patrón EDS de los aglomerados obtenidos en el molde AAN (e).

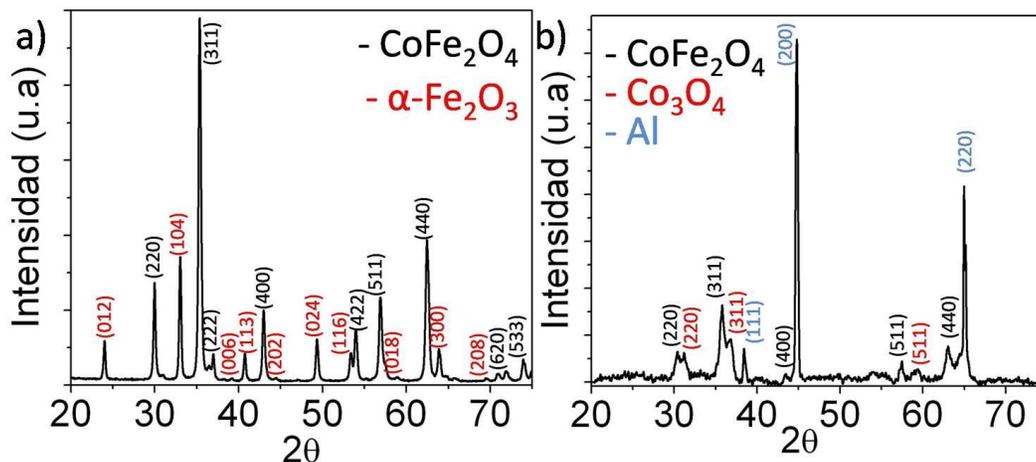


Fig. 2: Patrones de Difracción de rayos-X correspondientes a los aglomerados de Nps que crecen a presión atmosférica (a) y los que crecen en condiciones de confinamiento, tanto en el interior como en la superficie del molde AAN (b).

El detalle sobre las propiedades morfológicas de los aglomerados de nanopartículas son estudiadas por Microscopía Electrónica de Transmisión (Figura 3a). Los resultados obtenidos sugieren que el sistema está compuesto

principalmente por aglomerados de nanopartículas con forma elipsoidal (inset Figura 3a). La longitud promedio del eje largo y corto del elipsoide es de 24 y 15 nm, respectivamente. Estos resultados están de acuerdo con el tamaño de partícula calculado por DRX y el diámetro de los poros de las plantillas AAN. Los histogramas de frecuencias del tamaño de nanopartícula son mostrados en la Figura 3b y se obtienen a partir de más de 400 medidas realizadas.

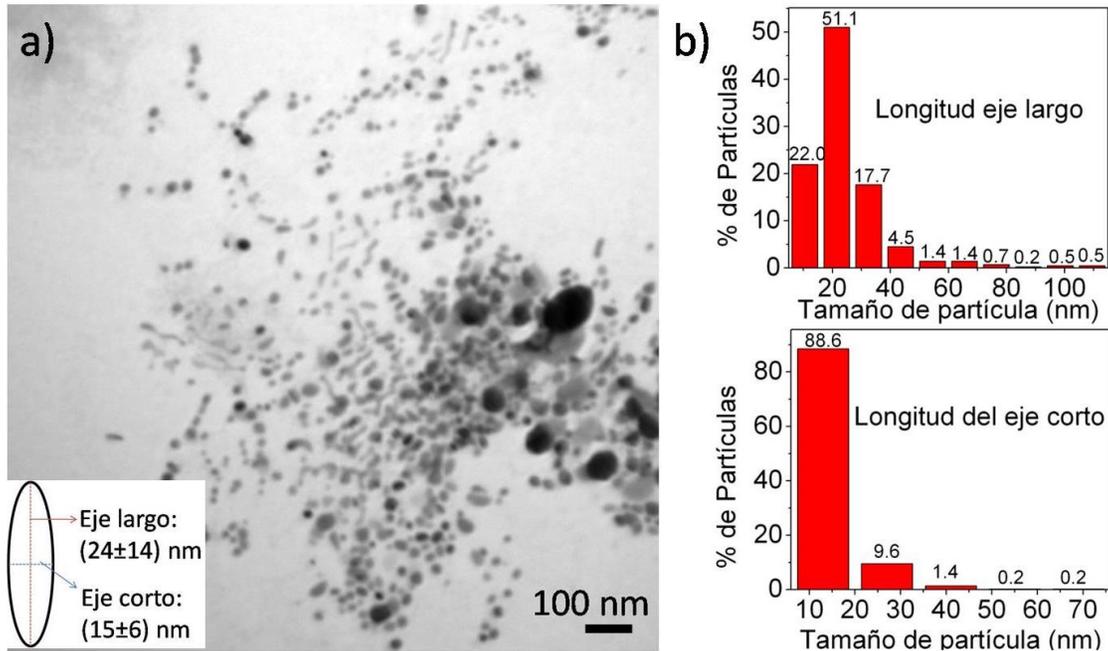


Fig. 3: a) Imagen obtenida a partir de Microscopía Electrónica de Transmisión donde se observan los aglomerados de Nps, después de ser liberados. El inset es un esquema ilustrativo de la forma de los aglomerados con valores medios de longitud de eje largo y corto. b) Distribución de tamaños respecto al eje largo y el eje corto de los aglomerados de Nps.

Con el fin de caracterizar desde el punto de vista magnético el sistema se realizaron diversas medidas (ver Figura 4). Según se observa en la Figura 4a, el sistema no presenta una dependencia significativa de la coercitividad y la remanencia reducida (M_R/M_{max}) con la dirección en la cual se aplica el campo magnético externo. Este resultado está en completo acuerdo con el hecho que la constante de anisotropía magnetocristalina es mayor que la de forma para sistemas uniaxiales de ferrita de cobalto. En nanohilos por ejemplo, K se estima en un valor de $2.7 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, mientras que K_s se calcula ser de $0.5 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ (Yuan *et al.*, 2009).

Se realiza una comparación cuantitativa entre la constante de anisotropía magnetocristalina y la de forma. Para ello, se tiene en cuenta que el sistema en estudio está constituido por aglomerados de Nps de CoFe_2O_4 de forma elipsoidal. La primera constante de anisotropía magnetocristalina de la ferrita de cobalto puede ser expresada por la relación empírica (Shenker, 1957):

$$K = 19.6 \times 10^5 e^{(-1.90 \times 10^{-5} T^2)} \frac{J}{m^3} \quad (1)$$

donde T es la temperatura absoluta.

Por otro lado, la constante de anisotropía de forma está dada por (Cullity & Graham, 2009):

$$K_s = \frac{1}{2} \mu_0 (N_a - N_c) M_s^2 \frac{J}{m^3} \quad (2)$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío, N_a y N_c son los factores demagnetizantes a lo largo de los ejes fáciles y difíciles de magnetización, y M_s es la magnetización de saturación. Los valores de los factores demagnetizantes se calculan empleando las longitudes promedio de los ejes largo y corto de los aglomerados (Figura 3d). Para ello, se asume que las partículas poseen una forma del tipo esferoide prolato (Cullity & Graham, 2009).

Para el CoFe_2O_4 la magnetización de saturación puede ser expresada como (Grigorova *et al.*, 1998):

$$M_s = 497 \times 10^3 (1 - 1.576 \times 10^{-6} T^2) \frac{A}{m} \quad (3)$$

La Figura 4b muestra las constantes K y K_s , obtenidas a partir de las ecuaciones (1), (2) y (3), en función de la temperatura. Los resultados evidencian una disminución de la anisotropía magnetocristalina más abrupta (respecto a la temperatura) comparada con la anisotropía de forma. Sin embargo, en todo el rango de temperaturas calculado, K es al menos un orden de magnitud más grande que K_s . Estos resultados explicarían por que las propiedades magnéticas (coercitividad y remanencia) no dependen de la dirección del campo aplicado, tal como ha sido observado para sistemas 1-D (Carlierz & Ansermet, 2006; Xua *et al.*, 2009; Yuan *et al.*, 2009; Ji *et al.*, 2003).

El ciclo de histéresis mostrado en la Figura 4a presenta un pequeño salto cerca de $H = 0$ T. En general esta particularidad es típica de sistemas con más de una fase magnética. Esta segunda contribución magnética podría atribuirse al óxido de cobalto que corresponde a la otra fase detectada por difracción de rayos-X. El Co_3O_4 en estado masivo (en bloque) es antiferromagnético (AF) con una temperatura de Néel de 40 K (Benitez *et al.*, 2011). Cuando un sistema cuyo ordenamiento es del tipo AF es reducido en tamaño a unos cuantos nanómetros, se reporta un comportamiento del tipo ferromagnético débil (Mørup *et al.*, 2007). Este comportamiento está asociado a la presencia de espines superficiales sin compensar, lo cual da lugar a un momento magnético neto diferente de cero y por lo tanto a una coercitividad.

Para complementar esta caracterización en relación a las fases magnéticas presentes, se realiza una medida de M vs H a temperatura ambiente (Figura 4c). Como el ordenamiento magnético del Co_3O_4 ya se ha perdido a 300 K, si la contribución de la segunda fase magnética es debida al óxido de cobalto, la señal no debe aparecer a dicha temperatura. Para corroborar esto se realizaron gráficos de la derivada de la magnetización normalizada en función del campo de ambas curvas (inset de la Figura 4a y 4c). A temperatura ambiente la derivada de la magnetización presenta un único pico delgado que corresponden a la presencia de una sola fase magnética. En tanto, los dos picos que aparecen para el caso de la medida a 5 K corroboran la existencia de dos fases magnéticas. En concordancia con esto se observa que, aún cuando se aplica un campo magnético de hasta 4 T, la magnetización de la muestra no satura a bajas temperaturas. En cambio, continúa incrementándose de una manera aproximadamente lineal. Este comportamiento puede asociarse a la contribución antiferromagnética del óxido de cobalto a 5 K. Usualmente, sistemas AF presentan curvas de histéresis lineales y cerradas con muy altos campos de saturación (>10 T) (Benitez *et al.*, 2011).

De la Figura 4c se observa que a 300 K el campo coercitivo de la muestra ($H_c = 50$ mT) es mucho menor que el valor que presenta a 5 K ($H_c = 940$ mT). La disminución significativa de la coercitividad con el aumento de la temperatura, se puede explicar por la cercanía con el límite superparamagnético. Este límite ha sido estimado de 10 nm (según la teoría de Néel) para nanopartículas de ferrita de cobalto (Grigorova *et al.*, 1998). Por otro lado, el valor de H_c a 300 K obtenido para aglomerados de CoFe_2O_4 que crecen en una plantilla AAN bajo condiciones de confinamiento, es menor comparado con aquellos reportados para otros métodos de síntesis con un tamaño entre 15 y 24 nm (Limaye *et al.*, 2009; Mumtaz *et al.*, 2007; Grigorova *et al.*, 1998). Una posible razón para ello es la alta sensibilidad del campo coercitivo con las interacciones dipolares magnéticas entre nanopartículas (Manova *et al.*, 2004). Por ejemplo, sistemas con alto grado de aglomeración, como nanohilos compuestos por nanopartículas poseen valores de H_c mucho más altos (Pirouzfard & Seyyed Ebrahimi, 2014). Las inhomogeneidades a lo largo del eje de los poros,

permiten un llenado parcial de la plantilla AAN con los precursores químicos acuosos. Esto da lugar a la formación de Nps con un menor grado de aglomeración que las técnicas para síntesis de polvos y nanohilos.

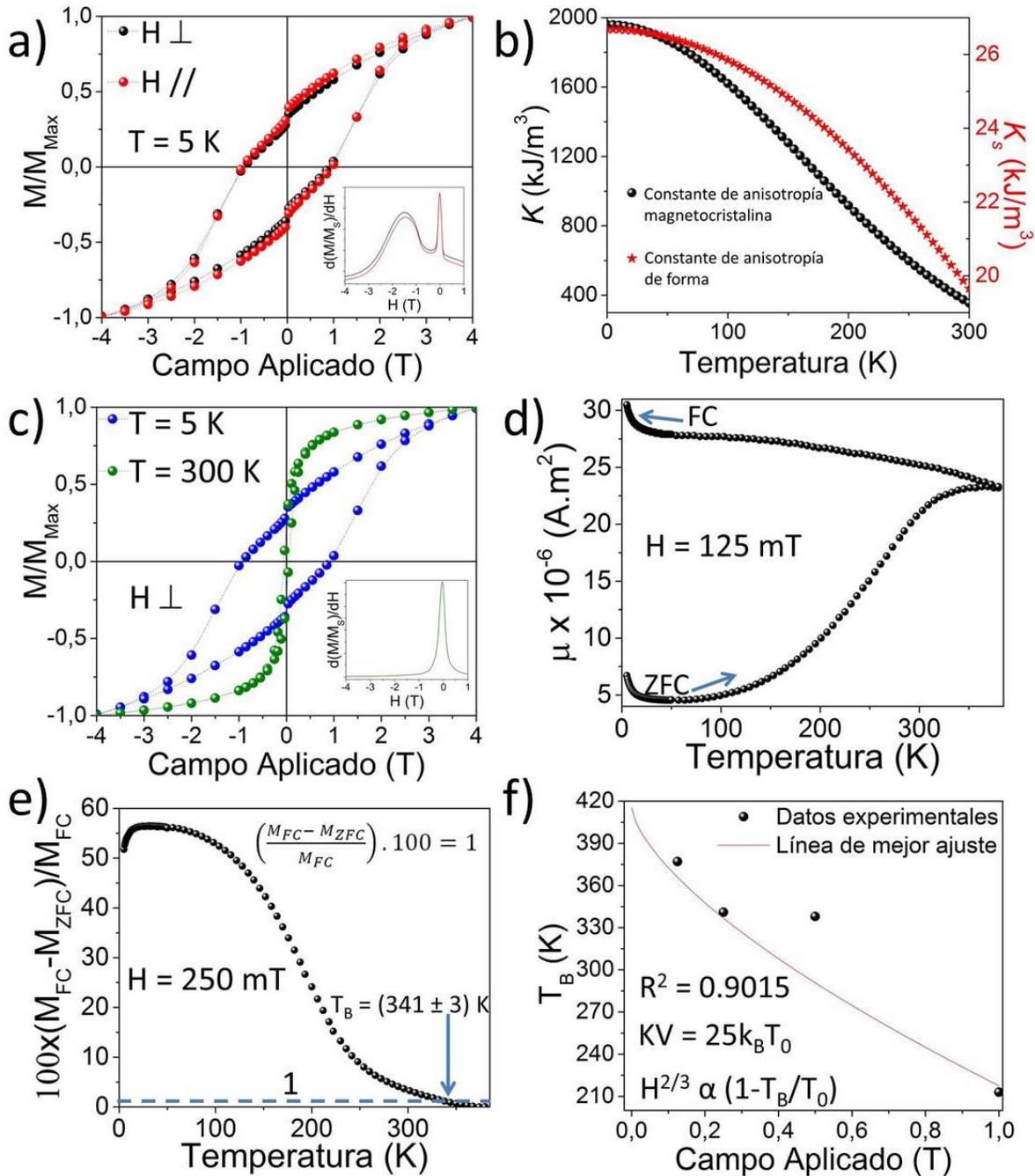


Fig. 4: a) Curvas de histéresis a 5 K en geometría perpendicular y paralela al plano del sustrato poroso que contiene los aglomerados de Nps. b) Comparación entre la constante de anisotropía magnetocristalina y la de forma para esferoides prolatos de CoFe_2O_4 obtenidas a partir de las ecuaciones (1), (2) y (3). c) Magnetización normalizada en función del campo aplicado a temperaturas de 5 y 300 K en geometría perpendicular. d) Curvas ZFC-FC medida a un campo de 0.125 T. e) Criterio empleado para determinar la T_B , según (Jingyi *et al.*, 2013). f) Dependencia de la T_B con el campo aplicado H con el mejor ajuste.

Con la idea de profundizar en el estudio del comportamiento superparamagnético del sistema, se obtuvo la temperatura de bloqueo (T_B) a partir de las curvas de momento magnético en función de la temperatura. La Figura 4d muestra una medida enfriando a campo cero (ZFC por sus siglas en inglés) y otra medida enfriando con un campo de 125 mT (FC, Field Cooling). Medidas adicionales a diferentes campos se realizaron (entre 125 y 1000 mT) con el campo aplicado perpendicular al plano del molde AAN. La T_B se refiere a la temperatura a la cual el tiempo de relajación de las partículas más grandes llega a ser comparable con el tiempo de medida del equipo. En otras palabras, las partículas más grandes del sistema cambian su estado magnético de uno bloqueado (para $T < T_B$) a uno desbloqueado o superparamagnético ($T > T_B$). Las curvas ZFC-FC medidas, se caracterizan por poseer un pico ancho. Este efecto está relacionado con la gran distribución de barreras de energía que es aportado por cada uno de los diferentes tamaños de nanopartícula y está de acuerdo con los estudios morfológicos y estructurales realizados en este trabajo. La Figura 4e, presenta el criterio adoptado para calcular la temperatura de bloqueo (Jingyi *et al.*, 2013). El valor de temperatura para el cual la diferencia porcentual entre la magnetización FC (M_{FC}) y la magnetización ZFC (M_{ZFC}) sea del 1 %, puede ser considerado como la T_B . A medida que el campo aplicado es mayor, la temperatura de bloqueo disminuye. Cuando el campo magnético es más fuerte, la barrera de energía que separa los dos estados posibles (arriba y abajo) debe disminuir su valor. En este escenario, la temperatura de bloqueo se desplaza hacia valores más pequeños. Reportes previos sugieren que la relación entre el campo aplicado y la temperatura de bloqueo es descrita por una dependencia de la forma $H^{2/3} \propto (1 - T_B/T_0)$ (Goya & Morales, 2004). Esta relación solamente es válida para campos mayores a 100 mT. La Figura 4f presenta los resultados del ajuste con dicho modelo. T_0 representa la temperatura de bloqueo cuando no se aplica ningún campo magnético sobre el sistema. Para determinar este valor (356 K), se emplea la relación básica del superparamagnetismo $\Delta E = 25 k_B T_0$. La altura de la barrera de energía (ΔE) se determina usando la ecuación para partículas esféricas con anisotropía cúbica de $1/4$ KV (Cullity & Graham, 2009). Para determinar el volumen (V) de las nanopartículas se emplean los resultados promedios obtenidos por Microscopía de Transmisión. El coeficiente de determinación (R^2) que representa el mejor ajuste de los resultados, indica que el modelo es una buena representación de la tendencia de los datos experimentales.

El modelo $H^{2/3} \propto (1 - T_B/T_0)$ puede ser aplicado sobre sistemas reales (donde las interacciones y la distribución de tamaños de partícula deben ser considerados (Goya & Morales, 2004; Dormann *et al.*, 1987). Sin embargo, su uso se restringe a sistemas donde las interacciones magnéticas entre partículas es débil. El parámetro que da cuenta sobre las interacciones es un término conocido como campo interactuante H_i (Wenger & Mydosh, 1984). En el caso que concierne en este estudio, se considera que las interacciones débiles entre nanopartículas son probablemente las responsables por el buen ajuste entre T_B y H (Figura 4f). Este resultado está en concordancia con lo expuesto anteriormente sobre la disminución de H_c al comparar nuestro sistema con aquellos sintetizados por rutas tradicionales. Adicionalmente, se considera que para el sistema de aglomerados de Nps que crecen en un molde poroso, la reducción en las interacciones magnetostáticas puede deberse a otras 2 razones en particular:

1. La presencia de Co_3O_4 en estado paramagnético puede estar contribuyendo a aislar las Nps de $CoFe_2O_4$.
2. Cuando $H_i \ll 2\Delta E/\mu$, el sistema es considerado como del tipo interactuante débil (Wenger & Mydosh, 1984). De acuerdo con lo expuesto anteriormente el término de campo interactuante entre nanopartículas debe reducirse. Mientras que el valor de la barrera de energía para la ferrita de cobalto debe ser alto. Ya que la constante de anisotropía magnética es alta (Figura 4b) y el tamaño de partícula es moderado y menor al valor para el monodominio (Chinnasamy *et al.*, 2003).

Estos argumentos expuestos, podrían generar un efecto de aparente interacción débil entre nanopartículas, el cual es validado por el coeficiente de determinación obtenido por el ajuste de los datos de la Figura 4f.

CONCLUSIONES

Aglomerados de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto son sintetizadas bajo condiciones de confinamiento en un molde nanoporoso de alúmina anódica. El molde poroso actúa como nanoreactor que influye sobre la morfología de los aglomerados y las fases finalmente obtenidas. En lo que respecta a la morfología, el diámetro de

poro restringe el tamaño de los aglomerados formados. Además, favorecen la formación de aglomerados de nanopartículas con forma elipsoidal. Por otro lado, las fases finalmente obtenidas ($\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{Co}_3\text{O}_4$) es diferente de aquella esperada en condiciones ambiente ($\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). El pequeño tamaño de poro (~ 18 nm) de los moldes fabricados genera condiciones de presión de oxígeno diferentes (presión nanoscópica). Esta presión nanoscópica modifica las condiciones de síntesis y por lo tanto la fase resultante de los aglomerados durante el proceso de autocombustión. Por otro lado, las propiedades magnéticas del material obtenido en el molde poroso son estudiadas. A altas temperaturas el comportamiento magnético está dominado por los aglomerados de nanopartículas de ferrita de cobalto. En contraste, a bajas temperaturas, aparece un acople magnético entre el CoFe_2O_4 y pequeñas Nps de Co_3O_4 que genera una componente del tipo ferromagnético débil adicional.

Los cálculos realizados demuestran que la anisotropía magnetocristalina decae más rápidamente con la temperatura que la anisotropía de forma. A pesar de ello, en todos los casos, la constante de anisotropía magnetocristalina del CoFe_2O_4 es al menos un orden de magnitud mayor comparada con la de forma. Esto explica en principio porque las propiedades magnéticas son independientes de la dirección de aplicación del campo magnético. Por último, las nanopartículas presentan un comportamiento del tipo superparamagnético interactuante débil. Dicho comportamiento es deducido al comparar el valor de H_c para sistemas con altos grados de aglomeración y el ajuste entre la temperatura de bloqueo y el campo aplicado (para la región de altos campos). Las interacciones débiles entre Nps son debidas a la dispersión generada por el molde poroso. Otro factor que aumenta la distancia de separación entre las Nps magnéticas es la presencia del óxido de cobalto en estado paramagnético a altas temperaturas. Estos factores, más los altos valores de la barrera de energía debido a la anisotropía magnética y el tamaño moderado de las nanopartículas, posiblemente hacen de las interacciones entre Nps débiles.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a las instituciones CONICET y ANPCyT (PICT 280-08) por el apoyo financiero, y al laboratorio de biomateriales, IQB, Facultad de Ciencias, Universidad de la República (Uruguay), por las medidas TEM.

REFERENCIAS

1. Akbari, B., Pirhadi Tavandashti, M. & Zandrahimi, M. (2011). Particle size characterization of nanoparticles a practical approach. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 8 (2), 48-56.
2. Antonel, P.S., Berhó, F.M., Jorge, G. & Molina, F.V. (2015). Magnetic composites of CoFe_2O_4 nanoparticles in a poly(aniline) matrix: Enhancement of remanence ratio and coercivity. *Synth. Met.*, 199, 292-302.
3. Benitez, M.J., Petravic, O., Tüysüz, H., Schüth, F. & Zabel, H. (2011). Fingerprinting the magnetic behavior of antiferromagnetic nanostructures using remanent magnetization curves. *Phys. Rev. B.*, 83, 134424-1 - 134424-9.
4. Biabani-Ravandi, A., Rezaei, M. & Fattah, Z. (2013). Low-temperature CO oxidation over nanosized Fe-Co mixed oxide catalysts: Effect of calcination temperature and operational conditions. *Chem. Eng. Sci.*, 94, 237-244.
5. Briceño, S., Brämer-Escamilla, W., Silva, P., Delgado, G.E., Plaza, E., Palacios, J., *et al.* (2012). Effects of synthesis variables on the magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, 324 (18), 2926-2931.
6. Carlierz, D. & Ansermet, J-P. (2006). Electrochemical synthesis and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanowire arrays. *J. Electrochem. Soc.*, 153 (5), C277-C281.

7. Carraro, G., Maccato, C., Gasparotto, A., Kaunisto, K., Sada, C. & Barreca, D. (2016). Plasma-Assisted Fabrication of Fe₂O₃-Co₃O₄ nanomaterials as anodes for photoelectrochemical water splitting. *Plasma Process. Polym.*, 13 (1), 191–200.
8. Casu, A., Casula, M.F., Corrias, A., Falqui, A., Loche, D. & Marras, S. (2007). Magnetic and structural investigation of highly porous CoFe₂O₄-SiO₂ nanocomposite aerogels. *J. Phys. Chem. C.*, 111 (2), 916-922.
9. Chinnasamy, C.N., Jeyadevan, B.K., Shinoda, K., Tohji, K., Djayaprawira, D.J., Takahashi, M., *et al.* (2003). Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed CoFe₂O₄ nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 83 (14), 2862.
10. Cullity, B.D. & Graham, C.D. (2009). *Introduction to magnetic materials*. IEEE Press (eds.), Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
11. Dippong, T., Levei, E.A., Borodi, G., Goga, F. & Tudoran, L.B. (2015). Influence of Co/Fe ratio on the oxide phases in nanoparticles of Co_xFe_{3-x}O₄. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 119 (2), 1001–1009.
12. Dormann, J.L., Fiorani, D. & Yamani, M.EL. (1987). Field Dependence of the blocking temperature in the superparamagnetic model: H^{2/3} coincidence. *Physics Letters A*, 120 (2), 95-99.
13. El-Sheikh, S.M., Harraz, F.A. & Hessien, M.M. (2010). Magnetic behavior of cobalt ferrite nanowires prepared by template-assited technique. *Mater. Chem. Phys.*, 123 (1), 254-259.
14. Frey, N.A., Peng, S., Cheng, K. & Sun, S. (2009). Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage. *Chem. Soc. Rev.*, 38, 2532-2542.
15. Fu, F., Cheng, Z. & Lu, J. (2015). Synthesis and use of bimetal and bimetal oxides in contaminants removal from water: A review. *RSC Adv.*, 5, 85395-85409.
16. Goya, G.F. & Morales, M.P. (2004). Field dependence of blocking temperature in magnetite nanoparticles. *J. Metastable and Nanocrystalline Materials*, 20-21, 673-678.
17. Grigorova, M., Blythe, H.J., Blaskov, V., Rusanov, V., Petkov, V., Masheva, V., *et al.* (1998). Magnetic properties and Mossbauer spectra of nanosized CoFe₂O₄ powders. *J. Magn. Magn. Mater.*, 183 (1-2), 163-172.
18. Gross, A.F., Diehl, M.R., Beverly, K.C., Richman, E.K. & Tolbert, S.H. (2003). Controlling Magnetic coupling between cobalt nanoparticles through nanoscale confinement in hexagonal mesoporous silica. *J. Phys. Chem. B.*, 107(23), 5475-5482.
19. Huber, P. (2015). Soft matter in hard confinement: phase transition thermodynamics, structure, texture, diffusion and flow in nanoporous media. *J. Phys.: Conden. Matter.*, 27(103102), 1-43.
20. In-Ho J., Decterov, S.A., Pelton, A.D., Hyun-Min, K. & Youn-Bae, K. (2004). Thermodynamic evaluation and modeling of the Fe-Co-O system. *Acta Materialia*, 52 (2), 507-519.
21. Ji, G., Tang, S., Xu, B., Gu, B. & Du, Y. (2003). Synthesis of CoFe₂O₄ nanowire arrays by sol-gel templated method. *Chem. Phys. Lett.*, 379 (5-6), 484-489.
22. Jingyi, C., Yao, W. & Yuan, D. (2013). Highly ordered CoFe₂O₄ nanowires array prepared via a modified sol-gel templated approach and its optical and magnetic properties. *J. Alloys Compd.*, 552, 65-69.

23. Jung, J.-S., Lim, J.-H., Choi, K.-H., Oh, S.-L., Kim, Y.-R., Lee, S.-H., *et al.* (2005). CoFe₂O₄ nanostructures with high coercivity. *J. Appl. Phys.*, *97*, 10F306.
24. Kanamadi, C.M., Das, B.K., Chang Woo, K., Hyun Gil, C., Eun Sun, J., Dong In K., *et al.* (2009). Template assisted growth of cobalt ferrite nanowires. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, *9* (8), 4942-4947.
25. Keller, N., Pham-Huu, C., Shiga, T., Estournès, C., Grenèche, J.M. & Ledoux, M.J. (2004). Mild synthesis of CoFe₂O₄ nanowires using carbon nanotube template: a high-coercivity material at room temperature. *J. Magn. Magn. Mater.*, *272-276* (3), 1642-1644.
26. Kooti, M. & Afshari, M. (2012). Magnetic cobalt ferrite nanoparticles as an efficient catalyst for oxidation of alkenes. *Scientia Iranica F.*, *19* (6), 1991-1995.
27. Krutyeva, M., Wischnewski, A. & Richter, D. (2015). *Polymer dynamics in nanoconfinement: Interfaces and interphases*. QENS/WINS 2014 – 11th International Conference on Quasielastic Neutron Scattering and 6th International Workshop on Inelastic Neutron Spectrometers, EPJ Web of Conferences, 83, Germany.
28. Limaye, M.V., Singh, S.B., Date, S.K., Kothari, D., Raghavendra Reddy, V., Gupta, A., *et al.* (2009). High coercivity of oleic acid capped CoFe₂O₄ nanoparticles at room temperature. *J. Phys. Chem. B.*, *113* (27), 9070–9076.
29. Londoño-Calderón, C.L., Bilovol, V., Cosio-Castañeda, C., Pampillo, L.G., Micheli, S.R., Pirota, K.R., *et al.* (2013). Synthesis and Characterization of Iron Oxyhydroxide Nanowires. *IEEE Transactions on Magnetics*, *49* (8), 4502-4505.
30. Lukatskaya, M.R., Trusov, L.A., Eliseev, A.A., Lukashin, A.V., Jansen, M., Kazin, P.E., *et al.* (2011). Controlled way to prepare quasi-1D nanostructures with complex chemical composition in porous anodic alumina. *Chem. Commun.*, *47*, 2396-2398.
31. Maaz, K., Mumtaz, A., Hasanain, S.K. & Ceylan, A. (2007). Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route. *J. Magn. Magn. Mater.*, *308* (2), 289-295.
32. Manova, E., Kunev, B., Paneva, D., Mitov, I. & Petrov, L. (2004). Mechano-Synthesis, characterization, and magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite CoFe₂O₄. *Chem. Mater.*, *16* (26), 5689-5696.
33. Martín, J., Maiz, J., Sacristan, J. & Mijangos, C. (2012). Tailored polymer-based nanorods and nanotubes by template synthesis from preparation to applications. *Polymer*, *53* (6), 1149-1166.
34. Menchaca-Nal, S., Londoño-Calderón, C.L., Cerrutti, P., Foresti, M.L., Pampillo, L. Bilovol, V., *et al.* (2016). Facile synthesis of cobalt ferrite nanotubes using bacterial nanocellulose as template. *Carbohydr. Polym.*, *137*, 726-731.
35. Mørup, S., Madsen, D.E., Frandsen, C., Bahl, C.R.H. & Hansen, M.F. (2007). Experimental and theoretical studies of nanoparticles of antiferromagnetic materials. *J. Phys.: Condens. Matter*, *19* (21), 1-31.
36. Mumtaz, A., Maaz, K., Janjua, B., Hasanain, S.K. & Bertino, M.F. (2007). Exchange bias and vertical shift in CoFe₂O₄ nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, *313* (2), 266-272.
37. Pardo-Saavedra, D.C., Londoño Calderón, C.L., Menchaca-Nal, S., Pampillo, L.G. & Martínez-García, R. (2013). Estudio morfológico del proceso de ensanchamiento de poros en películas de alúmina anodizada. *Anales AFA*, *25* (2), 68-71.

38. Pirouzfard, A. & Seyyed Ebrahimi, S.A. (2014). Optimization of sol-gel synthesis of CoFe_2O_4 nanowires using template assisted vacuum suction method. *J. Magn. Magn. Mater.*, 370, 1-5.
39. Roiter, B.D. & Paladino, A.E. (1962). Phase equilibria in the ferrite region of the system Fe-Co-O. *J. Am. Ceram. Soc.*, 45(3), 128-133.
40. Schneider, C.A., Rasband, W.S. & Eliceiri, K.W. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9(7), 671-675.
41. Sharifi, I., Shokrollahi, H., Doroodmand, M.M. & Safi, R. (2012). Magnetic and structural studies on CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods. *J. Magn. Magn. Mater.*, 324(10), 1854-1861.
42. Sharma, Y.C., Srivastava, V., Singh, V.K., Kaul, S.N. & Weng, C.H. (2009). Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater. *Environ. Technol.*, 30(6), 583-609.
43. Shenker, H. (1957). Magnetic anisotropy of cobalt ferrite and nickel cobalt ferrite ($\text{Co}_{1.01}\text{Fe}_{2.00}\text{O}_{3.62}$) and nickel and cobalt ferrite ($\text{Ni}_{0.72}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4$). *Physical Review*, 107(5), 1246-1249.
44. Smiltens, J. (1957). Investigation of the Ferrite Region of the phase diagram Fe-Co-O. *J. Am. Chem. Soc.*, 79(18), 4881-4884.
45. Stefanescu, M., Stoia, M., Caizer, C., Dippong, T. & Barvinschi, P. (2009). Preparation of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles by thermal decomposition of some organo-metallic precursors. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 97, 245-250.
46. Stein, A., Rudisill, S.G. & Petkovich, N.D. (2014). Perspective on the Influence of Interactions between hard and soft templates and precursors on morphology of hierarchically structured porous materials. *Chem. Mater.*, 26(1), 259-276.
47. Sulka, G.D. (2008). Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing, in Nanostructured materials in electrochemistry. Weinheim, Germany: ed A. Eftekhari, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. kGaA.
48. Valenzuela, R. (1994). *Magnetic ceramics*. The Edinburgh Building, Cambridge, UK: Cambridge University Press.
49. Wenger, L.E. & Mydosh, J.A. (1984). Nonuniqueness of $H^{2/3}$ and H^2 field-temperature transition lines in spin-glasses. *Phys. Rev. B*, 29(7), 4156-4158.
50. Xu, Y., Wei, J., Yao, J., Fu, J. & Xue, D. (2008). Synthesis of CoFe_2O_4 nanotube arrays through an improved sol gel template approach. *Mater. Lett.*, 62(8-9), 1403-1405.
51. Xua, Y., Xue, D.S., Gao, D.Q., Fu, J.L., Fan, X.L., Gu, D.W., *et al.* (2009). Ordered CoFe_2O_4 nanowire arrays with preferred crystal orientation and magnetic anisotropy. *Electrochim. Acta*, 54(24), 5684-5687.
52. Yuan, J.J., Zhao, Q., Xu, Y.S., Liu, Z.G., Du, X.B. & Wen, G.H. (2009). Synthesis and magnetic properties of spinel CoFe_2O_4 nanowire arrays. *J. Magn. Magn. Mater.*, 321(18), 2795-2798.

