

Mariana Castrillón García

Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas

Departamento
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente

Director/es
Irusta Alderete, Silvia
Meier, Johann

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

Tesis Doctoral

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS Y
SU APLICACIÓN EN NANOCOMPUESTOS DE
MATRIZ POLIMÉRICA CON PROPIEDADES
MAGNÉTICAS

Autor

Mariana Castrillón García

Director/es

Irusta Alderete, Silvia
Meier, Johann

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2012

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

**“Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en
nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades
magnéticas”**

Memoria para optar al grado de Doctor por la
Universidad de Zaragoza presentada por:
Dña. Mariana Castrillón García
Octubre, 2012



Los Doctores Dña. Silvia Irusta Alderete y D. Johann G. Meier, del departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, y del Instituto Tecnológico de Aragón, respectivamente,

CERTIFICAN

Que la presente memoria titulada:

“Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas”

Se ha realizado bajo su dirección, en los laboratorios del Instituto de Investigación en Nanociencia de Aragón y del Instituto Tecnológico de Aragón por **Dña. Mariana Castrillón García**, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos este certificado en Zaragoza a 9 de octubre de 2012.

Fdo. Dra. Silvia Irusta Alderete

Fdo. Dr. Johann G. Meier

Agradecimientos

La Tesis es como una vuelta ciclista con etapas llanas, de montaña, descenso de puertos y pruebas a contrareloj, donde en el transcurso de la carrera tienen lugar buenos momentos; de alegría, entusiasmo, satisfacción y euforia. Sin embargo, también tienen lugar los momentos difíciles, donde aparecen las dudas, la desesperación, la impotencia y los problemas. Pasado todo este tiempo ahora puedo decir que yo también he conseguido mi victoria particular: la escritura de la Tesis Doctoral. Y si lo he conseguido ha sido gracias al apoyo de personas e instituciones que han facilitado las cosas para que este trabajo llegara a un feliz término. Sin su ayuda estoy segura que no hubiese sido posible. Por ello, es para mí una gran oportunidad utilizar este espacio para ser justa y consecuente con ellas, expresándoles mis agradecimientos.

Debo agradecer de manera especial y sincera a la Dra. Silvia Irusta Alderete por aceptar la dirección de esta tesis doctoral. Su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación como investigador. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis. Muchas gracias Silvia.

Quiero expresar también mi más sincero agradecimiento al Dr. Johann G. Meier por su aporte y participación en el desarrollo de esta tesis. No cabe duda que su participación ha enriquecido el trabajo realizado.

Agradezco de manera especial al Profesor Jesús Santamaría y al Dr. Miguel Ángel Jiménez del Instituto de Nanociencia de Aragón y del Instituto Tecnológico de Aragón, respectivamente; por permitir que esta tesis doctoral se desarrollara en el marco de un proyecto de colaboración entre los dos institutos. Debo agradecer también su amabilidad y su constante interés para que se alcanzasen los objetivos planteados en esta tesis.

Quiero extender un sincero agradecimiento a todos mis compañeros del Instituto Tecnológico de Aragón por su interés, y apoyo durante estos 4 años. Quiero destacar al Dr. José Luis Pelegay, la Dra. Cristina Crespo y el

Dr. José Luis Nuñez, por su disponibilidad, generosidad y preocupación para que este proyecto saliera adelante.

Para mis compañeros del grupo NFP del Instituto de Nanociencia de Aragón, tengo sólo palabras de agradecimiento, especialmente para el Dr. Manuel Arruebo, la Dra. Reyes Mallada, la Dra. Nuria Navascues, el Dr. Ismael Pellejero, Nuria Miguel y Daniel Carmona. Muchas gracias a todos.

Quiero expresar mi agradecimiento especial al Dr. Alvaro Mayoral, del Laboratorio de Microscopías Avanzadas del INA, por su valiosa colaboración en los análisis mediante microscopía electrónica de transmisión, por su paciencia y disponibilidad para compartir su experiencia y amplio conocimiento en el trabajo con materiales nanométricos. En este mismo ámbito, agradezco a la Dra. Ainhoa Urtizberea y la Dra. Ana Arauzo del servicio de instrumentación científica por su paciencia y colaboración en la interpretación de los resultados magnéticos.

Para aquellos amigos que han compartido conmigo los “ires y venires” en el plano personal durante este proceso: Marianna, Pili, Cristina, Pablo, Nacho, Alejandro, Isabel, Mare, Marcela, Carlos, Albertos, David, y los compañeros del Instituto de Nanociencia de Aragón (Teo, Edna, Luis y Lorena) con los que compartí muchas actividades extras.

A mis mejores amigos en Medellín y el resto del mundo: Isabel, Cristina, Yudy, Susana, Lida, Sandra, Santiago, Fernando, Plinio y Diego; de quienes siempre he recibido palabras de aliento. A Alejandro, con quien aún la conversación más ligera te deja algo provechoso. Al Dr. Carlos Paucar y la Dra. Claudia García, mis profesores del grupo CyV en la Universidad Nacional de Colombia, cuya dirección me permitió dar mis primeros pasos en la investigación, que a la vez se convirtieron en una base sólida de hábitos de trabajo con los cuales afrontar el futuro.

Y, por supuesto, el agradecimiento más profundo y sentido va para mi familia. Sin su apoyo, colaboración e inspiración habría sido imposible llevar a cabo esta dura empresa. A mis padres, Eucaris e Ivan, por su ejemplo de lucha y perseverancia y su cariño incondicional; a mi hermana Liliana por su buen corazón, y mi hermana Selene por su tenacidad, y a todos aquellos familiares que participaron directa o indirectamente en la elaboración de esta tesis. Ustedes saben quiénes son...por ellos y para ellos.

Muchas gracias a todos

“La esperanza no es la convicción de que las cosas saldrán bien, sino la certidumbre de que algo tiene sentido, sin importar el resultado final”

Havel, Vaclav

A Dios.

Por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos.

A mi Familia

Por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo perfectamente mantenido a través del tiempo

A Alvaro e Isabel

Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido llegar hasta este punto.

Contenido

Resumen y Objetivos

1. ANTECEDENTES.....	6
1.1 MATERIALES COMPUESTOS.....	7
1.2 NANOMATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA.....	8
1.2.1 NANOPARTÍCULAS.....	8
1.2.1.1 Nanopartículas magnéticas.....	11
1.2.1.2 Producción en masa de nanopartículas magnéticas.....	19
1.2.2 NANOCOMPUESTOS.....	20
1.2.2.1 Nanocompuestos poliméricos magnético.....	21
Referencias.....	23
2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	32
2.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	34
2.1.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA (Fe ₃ O ₄).....	34
2.1.1.1 Montaje experimental.....	34
2.1.1.2 Proceso de síntesis.....	34
2.1.1.3 Lavado de nanopartículas.....	34
2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE FeCo/G.....	36
2.2.1 MONTAJE DE SÍNTESIS ORIGINAL.....	36

2.2.1.1	Preparación del precursor.....	37
2.2.1.2	Montaje experimental.....	38
2.2.2	REDUCCIÓN DE LOS PRECURSORES Y FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS RECUBIERTAS CON GRAFITO.....	39
2.2.2.1	Eliminación del soporte de SiO ₂	42
2.2.3	MONTAJES DE SÍNTESIS ESCALADOS.....	43
2.3	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE FeNi/G Y NiCo/G.....	45
2.4	PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS.....	46
2.4.1	MÉTODO DE DISPERSIÓN EN SOLUCIÓN: SONDA DE ULTRASONIDOS.....	46
2.4.2	MÉTODO DE MEZCLADO EN FUNDIDO: MICROEXTRUSORA Y MICROINYECTORA DSM.....	48
2.4.3	TERMOCONFORMADO Y TROQUELADO.....	50
2.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	52
2.5.1	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS.....	52
2.5.1.1	Difracción de rayos X (DRX).....	52
2.5.1.2	Análisis termogravimétrico (TGA).....	55
2.5.1.3	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	56
2.5.1.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	57
2.5.1.5	Técnicas complementarias de S-TEM: espectrometría de energía de dispersión (EDS) y análisis de espectroscopia electrónica de pérdida de energía (EELS).....	60

2.5.1.6	Técnicas magnéticas.....	61
2.5.1.7	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	65
2.5.1.8	Espectroscopía RAMAN.....	66
2.5.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS.....	67
2.5.2.1	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	67
2.5.2.2	Medidas magnéticas.....	68
2.5.2.3	Análisis termogravimétrico (TGA).....	68
2.5.2.4	Medida de densidad.....	69
2.5.2.5	Ensayos mecánicos.....	70
	Referencias.....	74
3.	PARTÍCULAS DE MAGNETITA (Fe ₃ O ₄).....	78
3.1	CARACTERIZACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	79
3.1.1	CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y ESTRUCTURAL.....	79
3.1.2	CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA.....	85
	CONCLUSIONES.....	93
	Referencias.....	94
4.	NANOPARTÍCULAS DE FeCo/G.....	98
4.1	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE FeCo/G.....	99
4.1.1	CARACTERIZACIÓN FÍSICA, ESTRUCTURAL Y QUÍMICA.....	99

4.1.2	CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA.....	107
4.2	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE FeCo/G EN MONTAJES ESCALADOS.....	115
4.2.1	CARACTERIZACIÓN FÍSICA, ESTRUCTURAL Y QUÍMICA.....	116
4.2.2	CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA.....	126
4.3	EFFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE FeCo/G.....	137
	CONCLUSIONES.....	145
	Referencias.....	147
5.	NANOPARTÍCULAS DE FeNi/G y NiCo/G.....	152
5.1	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DEL TIPO FeNi Y NiCo RECUBIERTAS CON GRAFITO.....	153
5.1.1	CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE FeNi/G Y NiCo/G.....	153
5.1.1.1	Caracterización física, química y estructural.....	153
5.1.1.2	Caracterización magnética.....	165
5.1.1.3	Efecto de los parámetros de síntesis en las características de las partículas obtenidas.....	172
5.1.2	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE FeNi Y NiCo SIN CAPA DE GRAFITO.....	176
	CONCLUSIONES.....	181
	Referencias.....	182
6.	NANOCOMPUESTOS MAGNÉTICOS.....	186

6.1	INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Fe ₃ O ₄ SINTETIZADAS EN OCTILETER A MATRICES DE DISTINTA NATURALEZA.....	187
6.1.1	PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS.....	187
6.1.2	CARACTERIZACIÓN.....	188
6.1.2.1	Caracterización física y estructural.....	188
6.1.2.2	Caracterización magnética.....	192
6.2	INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS COMERCIALES. ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS MÉTODOS DE INCORPORACIÓN SOBRE LA MORFOLOGIA Y PROPIEDADES MAGNETICAS DEL NANOCOMPUESTO.....	196
6.2.1	PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS.....	197
6.2.1.1	Dispersión en solución.....	198
6.2.1.2	Mezclado en fundido.....	199
6.2.1.3	Dispersión+mezclado en fundido.....	200
6.2.1.4	Fabricación de probetas.....	200
6.2.2	CARACTERIZACIÓN.....	201
6.2.2.1	Nanopartículas comerciales.....	201
6.2.2.2	Nanocompuestos.....	204
	CONCLUSIONES.....	225
	Referencias.....	226
	CONCLUSIONES DE LA TESIS.....	232
	APORTACIONES ORIGINALES DE LA TESIS.....	236
	ACTUACIONES FUTURAS.....	237
	APÉNDICES.....	238
	CURRICULUM VITAE.....	262

Lista de abreviaturas

Aberración corregida	Cs
Anchura del pico de difracción de rayos X	B_c
Angulo de difracción de rayos x	θ
Campo coercitivo	Hc
Campo coercitivo a 0 K	H_{c_0}
Campo magnético	H
Copolímero en bloque de estireno/etileno-butileno/estireno	SEBS
Constante de anisotropía efectiva	K_{eff}
Constante de Boltzmann	k_B
Constante de Curie	C
Corriente alterna	AC
Corriente continua	DC
Densidad	ρ
Diámetro de partícula superparamagnético	D_{sp}
Diámetro magnético	D_{MAG}
Diámetro medio	D_{Medio}
Distancia interplanar	d
Empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo	<i>bcc</i>
Empaquetamiento cúbico centrado en las caras	<i>fcc</i>
Energía de anisotropía	E_a
Fracción peso	X_i
Fracción volumétrica	\emptyset
Índice de polidispersidad	σ
Inverso de la frecuencia de Larmor	τ_0
Longitud de onda	λ
Magnetización a saturación	Ms

Lista de abreviaturas

Magnetización de la muestra	M
Magnetización remanente	Mr
Modulo elástico dinámico	G'
Momento magnético	μ
Parámetro de red	a_i
Poli-fenil sulfona	PPS
Recristalización	R
Susceptibilidad magnética	χ
Temperatura de bloqueo	T _B
Temperatura de corte curvas ZFC/FC	Tc
Temperatura de Curie	Tc
Temperatura relacionada a la fuerza de interacción de Curie-Weiss	θ
Tetrahidrofurano	THF
Tiempo de relajación de Néel	τ_N
Volumen hidrodinámico de la partícula	V _h
Zero Field Cooled/Field Cooled	ZFC/FC

Resumen y Objetivos

Este trabajo titulado “Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas” ha sido desarrollado en el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, en el Grupo de Investigación de Películas y Partículas Nanoestructuradas (NFP) del Instituto de Nanociencia de Aragón (INA).

Los objetivos principales de este trabajo se han centrado en la obtención de nanopartículas superparamagnéticas (óxido de hierro y nanoaleaciones con alta magnetización) y su detallada caracterización estructural, física y magnética. También se estudió la escalabilidad del método de síntesis propuesto, a fin de definir un sistema de producción acorde con la necesidad de nanopartículas para su aplicación en la preparación de nanocompuestos; ya que la mayor parte de los métodos de síntesis de nanopartículas superparamagnéticas reportados en la literatura se refieren a la obtención de nanopartículas de magnetita, en particular magnetita dirigida a aplicaciones en biomedicina. Por otra parte, son más escasos los estudios que se han reportado sobre la síntesis y caracterización de nanopartículas bimetálicas con comportamiento superparamagnético. Así mismo se planteó el desarrollo de un nanocompuesto de matriz polimérica con propiedades magnéticas mediante la adición de nanocargas magnéticas. De esta manera se pretende contribuir al conocimiento de las técnicas de incorporación de cargas magnéticas y métodos de dispersión en matrices poliméricas, a fin de facilitar información para el diseño racional de materiales que puedan ser utilizados como dispositivos para aplicaciones tecnológicas. Se evaluó el efecto de la dispersión de las nanopartículas sobre el comportamiento magnético del nanocompuesto.

Para la consecución del primer objetivo las líneas principales de trabajo han sido:

- La síntesis de nanopartículas de magnetita superparamagnéticas mediante la técnica de síntesis más adecuada, de acuerdo a un estudio bibliográfico, así como la caracterización morfológica, estructural y magnética de estas nanopartículas.
- La optimización del procedimiento de síntesis de nanopartículas bimetálicas de FeCo/G a partir del método de reducción en

estado sólido. , así como la caracterización morfológica, estructural y magnética de estas nanopartículas.

- El diseño y desarrollo de montajes escalados para de síntesis de nanopartículas de FeCo/G hasta alcanzar un procesado de precursor de 100 veces el inicial. Determinar los posibles parámetros de síntesis que afectarían el escalado, la morfología, estructura y propiedades de las nanopartículas. Caracterización morfológica, estructural y magnética de las nanopartículas obtenidas en los distintos montajes de síntesis.
- La extensión del procedimiento de síntesis de nanopartículas bimetalicas del tipo FeCo/G a otras del tipo FeNi/G y NiCo/G.

Por otro lado, respecto al desarrollo de nanocompuestos con nanocargas superparamagnéticas, en este trabajo se planteó la incorporación de nanopartículas de magnetita superparamagnéticas a dos tipos de matrices poliméricas, caracterizando las propiedades finales de los nanocompuestos y realizando un estudio de los métodos de dispersión de nanopartículas magnéticas en matrices poliméricas, mediante incorporación física usando tres protocolos de incorporación: dispersión en solución, mezclado en fundido y la combinación de los dos anteriores; dispersión en solución+mezclado en fundido.

La presente memoria se encuentra estructurada en VII capítulos; en el capítulo primero se presenta una visión global de los materiales nanoestructurados, localizando entre éstos las nanopartículas con comportamiento superparamagnético y los nanocompuestos poliméricos con propiedades especiales.

Los objetivos particulares y metodología de trabajo de esta tesis se explican en los capítulos restantes. En el capítulo II se hace una descripción de los métodos de síntesis de nanopartículas, así como de los métodos de preparación de nanocompuestos empleados durante el desarrollo de la tesis. La síntesis de las nanopartículas de magnetita se ha llevado a cabo mediante la descomposición térmica de precursores orgánicos de hierro en disolventes orgánicos y en presencia de surfactantes; mientras que la síntesis de nanopartículas bimetalicas se ha hecho mediante la reducción en estado sólido de sales precursoras. La preparación de los nanocompuestos se realizó mediante incorporación física de nanopartículas. Así mismo, en este capítulo se realiza una breve descripción de las técnicas de caracterización y las condiciones experimentales empleadas a lo largo de este estudio.

En los capítulos III, IV y V se presentan los resultados de las caracterizaciones de las nanopartículas mediante las diversas técnicas

experimentales empleadas. Los principales problemas que se tratan en estos capítulos son:

1. La caracterización física, estructural y magnética de las nanopartículas de Fe_3O_4 .
2. La caracterización física, estructural y magnética de las partículas de FeCo/G , cuyas transiciones estructurales desorden-orden a baja-media temperatura traen consigo un aumento de la magnetización.
3. El estudio de la escalabilidad del proceso de síntesis de las partículas de FeCo/G , verificando que se mantienen las propiedades físicas, estructurales y magnéticas de las partículas; independientemente de su paso de escalado.
4. La extensión del método de síntesis de la aleación de FeCo/G a otras aleaciones bimetalicas del tipo FeNi/G y NiCo/G .
5. Estudio del efecto de la variación de parámetros tales como: rampa de calentamiento, concentración inicial de precursores, tiempo y temperatura de deposición de carbono sobre la morfología, propiedades físicas y magnéticas de las nanopartículas bimetalicas.
6. Determinación del efecto de la capa de grafito que recubre las partículas nanoaleadas sobre su crecimiento y estabilidad.

En el capítulo VI se presentan los resultados de las caracterizaciones de los nanocompuestos a partir de las técnicas y condiciones experimentales descritas en el capítulo II. En él se evalúa el efecto de los métodos de incorporación física utilizados (Dispersión en solución, mezclado en fundido y dispersión en solución+mezclado en fundido) de nanopartículas magnéticas a una matriz termoplástica-elastómera de SEBS (bloques estireno/polietileno-butadieno/estireno) sobre la dispersión de las nanopartículas y sus propiedades mecánicas a tracción. En éste capítulo se presenta también el efecto de la matriz, para un mismo método de incorporación, sobre el grado de dispersión y el comportamiento magnético del nanocompuesto.

Por último, en el capítulo VII se resumen las principales conclusiones y aportaciones originales que se han alcanzado durante el desarrollo de esta tesis, así como las posibles líneas de actuaciones futuras.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

Antecedentes

1.1	MATERIALES COMPUESTOS	7
1.2	NANOMATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA	8
1.2.1	NANOPARTÍCULAS.....	8
	Nanopartículas magnéticas.....	12
	Producción en masa de nanopartículas magnéticas	19
1.2.2	NANOCOMPUESTOS.....	20
	Nanocompuestos poliméricos magnéticos	21
	Referencias.....	23

1.1 MATERIALES COMPUESTOS

Los materiales compuestos se definen de manera general como aquellos formados por dos o más materiales distintos para conseguir la combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales constituyentes¹. Estos compuestos pueden seleccionarse para lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a alta temperatura, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad, entre otros. Generalmente, se dice que un material es compuesto cuando éste cumple con los requerimientos de estar formado por 2 o más componentes físicamente distinguibles y mecánicamente separables², a la vez que presenta varias fases químicamente distintas, insolubles entre sí y separadas por una interface. En todo material compuesto se distinguen dos componentes: la matriz; es el componente que se presenta como fase continua y actúa como ligante, y el refuerzo o relleno que es la fase discontinua. La mención bibliográfica más antigua que hace referencia al uso de los materiales compuestos se encuentra en el capítulo 5 del libro del Éxodo de la Biblia donde se refiere a la paja agregada al adobe, cuya misión es reducir el agrietamiento interno en el seno del barro que se produce durante su secado al sol, de modo que en ausencia de grietas se aumenta la resistencia mecánica del adobe. Éste es un ejemplo de cómo los materiales compuestos nacen de la necesidad de mejorar el funcionamiento estructural de los materiales disponibles en cada época.

Hoy en día, los compuestos de matriz polimérica se presentan como candidatos para una gran variedad de aplicaciones gracias a sus diversas propiedades como son el bajo peso, bajo costo, resistencia a la corrosión, y facilidad de procesamiento y conformado, entre otros³. Los rellenos son típicamente añadidos a las matrices poliméricas con la finalidad de mejorar sus propiedades químicas y/o físicas. De esas propiedades, la optimización de las características mecánicas ha sido el objetivo más deseado, llevando al desarrollo de refuerzos que van desde las fibras inorgánicas (fibras de vidrio y carbono), orgánicas (aramida), partículas inorgánicas (SiO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3), negro de humo hasta láminas de silicatos⁴. A pesar de haberse obtenido materiales con unas propiedades excepcionales, las aplicaciones prácticas se ven reducidas por algunos factores que aumentan mucho su costo, como la dificultad de fabricación o la incompatibilidad entre materiales.

M. Endo *et al.*^{3,5} reportaron que la capacidad de refuerzo de las fibras incrementa con la disminución de su diámetro, de modo que el uso de nanofibras en compuestos presenta un mayor refuerzo que cuando se usan microfibras, éste efecto se puede entender porque al disminuir el

diámetro de la fibra la resistencia a tracción de la misma incrementa como consecuencia de la disminución de defectos en su interior, a la vez que al aumentar la relación superficie/volumen la fibra puede doblarse sin romperse. Las modificaciones en el interior del nuevo nanocompuesto se explican a partir de este aumento de la relación superficie/volumen; el cual incrementa el área de contacto entre el refuerzo y la matriz. Por otro lado, en caso de tratarse de nanopartículas inorgánicas, se sabe que una gran cantidad de los átomos que las conforman pertenecen a su superficie, por tanto, estos átomos pueden interactuar fácilmente con la matriz donde están embebidas⁶. A raíz de estas observaciones se despertó el interés por reemplazar los tradicionales compuestos de microrefuerzo/polímero por nanofuerzo/polímero. Generalmente, se ha encontrado que los nanocompuestos poliméricos dan origen a materiales cuyas propiedades físicas son muy superiores a las del compuesto convencional.

1.2 NANOMATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA

La nanotecnología es un área interdisciplinar dedicada al estudio, diseño, creación, manipulación y aplicación de materiales y sistemas funcionales mediante el control de la materia a escala menor que un micrómetro, así como su explotación tanto a escala de laboratorio como industrial. La preparación de nuevos materiales con microestructura controlada a escala cuasi-atómica ha dado lugar a un nuevo campo de investigación multidisciplinar donde concurren la física del estado sólido, la química, la ciencia de materiales y en algunos casos, la biología. Ésta nueva área de conocimiento se centra en el desarrollo y estudio de materiales nanoestructurados; los cuales pueden definirse como aquellos materiales cuyos “constituyentes” tienen dimensiones menores que 100 nm en al menos una de las direcciones⁷.

1.2.1 NANOPARTÍCULAS

Una de las clasificaciones propuestas más acertada para los materiales nanoestructurados los divide respecto a sus dimensiones o la de alguno de sus constituyentes. Se establecen así cuatro categorías: 0D (fullerenos, nanopartículas o clústeres), 1D (nanofibras, nanohilos, nanotubos), 2D (grafeno y películas delgadas) y 3D, indicándose con esta nomenclatura cuántas de las dimensiones de la nanoestructura superan el rango de la nanoescala (los 100 nm, ver figura 1.1).

Así, y según la definición de nanomaterial dada con anterioridad, no se deberían incluir en la categoría de nanoestructuras los materiales llamados 3D, ya que todas sus dimensiones son mayores de 100 nm. Sin embargo,

se consideran materiales nanoestructurados 3D a aquellos en los que se utilizan nanoestructuras (0D, 1D o 2D) como bloques de construcción, replicándose en las 3 direcciones del espacio de forma ordenada.

Adicional a esta clasificación, las partículas suelen dividirse en términos de su tamaño (diámetro); las llamadas partículas finas cubren el rango entre los 100 y 2500 nm, mientras que las partículas ultrafinas presentan tamaños entre 1 y 100 nm (nanopartículas). Aunque el tamaño de la gran mayoría de moléculas encajaría en la definición anteriormente dada, las moléculas individuales usualmente no son referidas como nanopartículas. Por otro lado los nanoclusters tienen al menos una dimensión entre 1 y 10 nm, así como una estrecha distribución de tamaños. Los nanopolvos son aglomeraciones de partículas ultrafinas, nanopartículas y/o nanoclusters. Finalmente, los cristales individuales con tamaños situados en la nanoescala o partículas ultrafinas con monodominio, son generalmente llamados nanocristales.

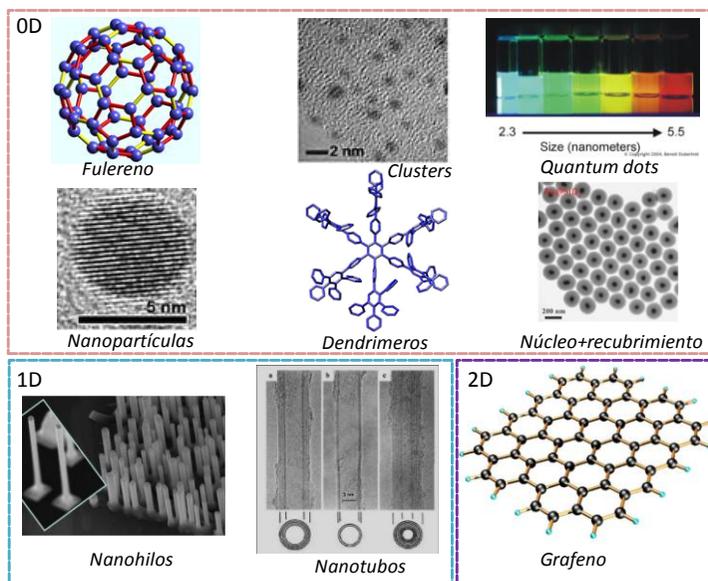


Figura 1.1. Ejemplos de materiales nanoestructurados. 0D: Fulereno (1995-1996 Boris Pevzner), nanopartículas (Professor Rongchao Jin Carnegie Mellon University), clusters (Professor Rongchao Jin Carnegie Mellon University), dendrimeros (Roland E. Bauer, et al., *Single-Crystal Structures of Polyphenylene Dendrimers*), quantum dots (nanowerktalk), nanopartículas con estructura núcleo-recubrimiento (Dr Han Ming-Yong and Dr Liu Shuhua, *Silica-Coated Metal Nanoparticles*). 1D: Nanotubos de carbono (nano4kids), nanohilos (Daniel Vanmaekelbergh, Debye Institute) y 2D: Grafeno (Ayrat Dimiev et al., *Layer-by-Layer Removal of Graphene for Device Patterning*).

La importancia de estas nanoestructuras viene determinada por la cantidad de aplicaciones en campos tan diversos como la catálisis, la separación, el transporte de fluidos, el suministro controlado de medicamentos y almacenamiento de gases, desarrollo de materiales compuestos, eliminación de contaminantes y usos en ámbitos energético, entre otros.

En general, las nanopartículas pueden ser preparadas mediante dos métodos: Físicos y Químicos⁸. Los métodos físicos consisten principalmente en la subdivisión del precursor masivo hasta alcanzar los tamaños nanométricos deseados. Por el contrario, los métodos químicos consisten en el crecimiento de partículas a partir de los átomos constituyentes. Tawatchai *et al.*⁷ y Toshima *et al.*⁸ coinciden en que desde el punto de vista de producción en masa de nanopartículas, el método químico es más efectivo que el físico.

Basados en la fase en la cual se generan las nanopartículas y de acuerdo a la fase física de los precursores originales; los métodos de producción pueden ser clasificados en tres categorías: Producción en fase de vapor, fase líquida y fase sólida. En la figura 1.2 se ilustran los conceptos y mecanismos de formación simplificados para la formación de nanopartículas⁷.

La producción de nanopartículas en fase vapor es, generalmente; llevada a cabo a elevadas temperaturas de reacción. El mecanismo de formación puede ser descrito por una etapa de vaporización de precursores (a la vez que algún catalizador), seguido por una etapa de nucleación y crecimiento. A partir de las técnicas que pertenecen a ésta categoría se pueden obtener nanopartículas metálicas, óxidos y nanotubos de carbono, entre otros. Los métodos de producción en fase gas, como la pirólisis, son conocidos por ser eficientes a una gran escala de producción con bajos costos operativos^{9,10}. Por otro lado, la producción de nanopartículas en fase líquida sigue una ruta química en húmedo. Una gran cantidad de métodos han sido propuestos en esta categoría (precipitación, solvotermal, sol-gel), los cuales se centran en el control del tipo, forma y tamaño de las nanopartículas. Generalmente los métodos en fase líquida son llevados a cabo en reactores tipo batch o semibatch; las partículas se pueden obtener en fases cristalinas y amorfas, a la vez que sus tamaños y formas pueden ser controlados mediante el control de la nucleación y las velocidades de crecimiento. En esta categoría de síntesis se pueden obtener nanopartículas metálicas, óxidos y nanofibras. Por último, la producción de nanopartículas en fase sólida hace referencia a métodos

fisicomecánicos; el más común emplea la molienda y se centra en la producción de nanopartículas metálicas, óxidos y óxidos complejos.

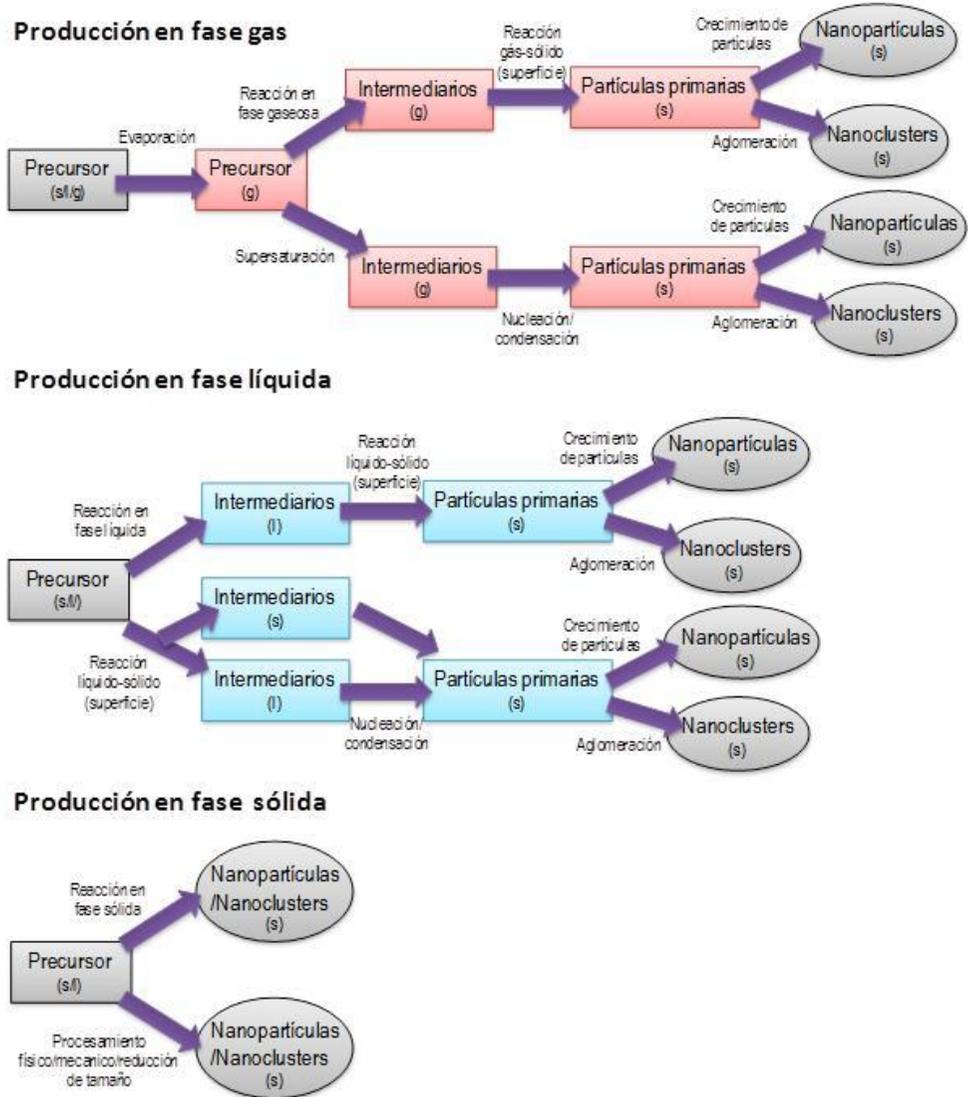


Figura 1.2. Diagramas esquemáticos de los conceptos simplificados de la producción de nanopartículas en fase gaseosa, líquida y sólida⁷.

Nanopartículas magnéticas

En una de sus ramas, la nanotecnología investiga el diseño de los materiales de tamaño nanométrico que poseen propiedades físicas y químicas muy distintas a las del material masivo. En el caso de las partículas magnéticas la reducción de tamaño trae consigo un cambio de comportamiento magnético del material ya que pasa de ser ferro o ferrimagnético a superparamagnético donde, por efecto de la energía térmica, el momento magnético de cada partícula fluctúa de dirección siendo el momento magnético neto igual a cero¹¹. Actualmente, las nanoestructuras magnéticas exhiben una gran variedad de aplicaciones que van desde los campos de la electrónica, la mecánica, y la óptica, hasta alcanzar áreas más complejas como la biomedicina; donde se utilizan nanopartículas superparamagnéticas para el diagnóstico¹² y tratamiento de enfermedades mediante transporte y liberación de fármacos¹³, inmovilización y separación magnética de entidades biológicas o tratamiento de tumores, mediante terapias de hipertermia¹⁴. Sin embargo, pocos estudios se han centrado en la exploración de la aplicabilidad de este tipo de nanopartículas en el área de los nanocompuestos con matriz polimérica y sus posibles aplicaciones en el campo de la ingeniería¹⁵⁻¹⁷. Es probable que la baja exploración del uso de nanopartículas superparamagnéticas para la preparación de nanocompuestos se deba a la alta cantidad de material nanoparticulado que es requerido para su procesado y las limitaciones que los procesos actuales de síntesis de nanopartículas superparamagnéticas presentan; en cuanto a capacidad de producción.

Para la aplicación de las nanopartículas superparamagnéticas en el área biológica son indispensables los requisitos de uniformidad y una estrecha distribución de tamaños a la vez que se requiere que sean dispersables en agua o fluidos biológicos¹⁸, dificultando el escalado a nivel industrial de los métodos de síntesis que involucran su producción. En el caso de los nanocompuestos poliméricos el cumplimiento de estos requisitos no es indispensable¹ y por tanto es posible estudiar diferentes métodos de síntesis donde prime el comportamiento superparamagnético, el nanotamaño, la permeabilidad magnética y la capacidad de producción de nanopartículas.

En la literatura se reporta la síntesis de una gran variedad de nanopartículas con comportamiento magnético, entre las que se encuentran las nanopartículas de FePt con estructura planar, monodispersas y diámetro medio de 4.7 nm.^{19, 20}, nanopartículas esféricas de $\text{MnZnFe}_2\text{O}_3$ con tamaño medio de 10.8 nm, comportamiento superparamagnético y magnetización a saturación de 43 emu/g^{21, 22}.

También nanopartículas de CoPt con alta cristalinidad, comportamiento superparamagnético y tamaño medio entre 4-5 nm²³, nanopartículas de MgFe₂O₄ con tamaños que varían entre los 2 y 9 nm, comportamiento superparamagnético y baja magnetización a saturación (15 emu/g)²⁴ fueron reportadas. Nanopartículas de NiFe₂O₄²⁵ y CoFe₂O₄^{26,27} con diámetros mínimos de 8 nm y 10 nm, respectivamente, con magnetización a saturación de 45 emu/g para NiFe₂O₄ y 60 emu/g para CoFe₂O₄, nanopartículas de perovskita de manganeso (LaMnO₃) con tamaños en el rango de 30-50 nm y magnetización a saturación de 43 emu/g²⁸ y nanopartículas de óxido de hierro (Fe₂O₃, Fe₃O₄) con comportamiento superparamagnético, magnetización a saturación que varía entre 30 y 80 emu/g (dependiendo de la concentración de los elementos) y baja citotoxicidad²⁹, entre otras³⁰⁻³⁴. Otras partículas especiales como las dopadas con renio (Re)³⁵ y oro (Au)³⁶ han sido desarrolladas para aplicaciones de hipertermia y radioterapia magnética.

De las anteriores, las nanopartículas más estudiadas hasta el momento son las de magnetita (Fe₃O₄); este tipo de nanopartículas destaca por su bajo coste, bajo campo coercitivo, facilidad de modificación superficial y niveles de magnetización aceptables^{12, 18}. Sin embargo, algunos autores han reportado algunas limitaciones de dichas partículas asociadas a la pérdida de poder específico³⁷⁻³⁹. Una de las rutas alternativas para compensar dicha pérdida es el uso de partículas con mayor magnetización; por ejemplo, aleaciones metálicas de Fe o Co; las cuales destacan por sus propiedades magnéticas superiores en comparación con aquellas compuestas de un único elemento metálico^{34,40}; lo que a la vez se traduce en un menor consumo de nanopartículas para alcanzar una determinada magnetización en el nanocompuesto, según sea su aplicación final.

Las investigaciones en proceso sobre la síntesis de nanopartículas metálicas abarcan una gran variedad de aplicaciones; entre ellas se incluyen la síntesis de catalizadores nanoparticulados^{41,42}, las propiedades magnéticas de sistemas nanocristalinos^{18,43,44}, la caracterización y determinación de propiedades de materiales cerámicos y metálicos que presentan regiones nanocristalinas, la fotoquímica de las nanopartículas semiconductoras y las propiedades ópticas de vidrios dopados con clusters metálicos, entre otros.

En la tabla 1.1 se resumen los métodos convencionales que suelen utilizarse en las síntesis de nanopartículas metálicas, aleaciones y de óxido de hierro (Fe₃O₄). Se detallan además las variables de cada proceso, y las ventajas y desventajas; que presentarían para aplicarlas en el procesamiento de nanocompuestos de matriz polimérica.

Tabla 1.1. Resumen de métodos de preparación de nanopartículas metálicas, aleaciones y de óxido de hierro (Fe_3O_4)¹⁸.

Método	Descripción	Variables	Ventajas/desventajas uso en nanocompuestos	Tipo*
Subdivisión de materiales masivos	Este método consiste en la división/reducción de tamaño de los metales bases o polvos metálicos, mediante su trituración y molienda en molinos planetarios o de bolas, bajo atmosfera inerte para impedir la oxidación de las partículas generadas ^{8, 45} .	-Equipo de molienda. -Potencia de molienda. -Tiempo de remolienda.	Ventajas : -Simplicidad -Tamaños de partícula entre 7-50 nm. Desventajas: - Alto gasto de energía que dependerá del tamaño de partícula que se quiera alcanzar. -Alta cantidad de defectos incorporados en la estructura cristalina (consecuencia de la deformación plástica).	M,A
Descomposición en medio orgánico (Solvotermal)	Consiste en la descomposición de precursores orgánicos de los metales a elevadas temperaturas que se lleva a cabo en disolventes orgánicos de alto punto de ebullición y en presencia de surfactantes ⁴⁶ .	-Disolvente -Precursor metálicos -Relación precursores/surfactante	Ventajas: -Las partículas son muy uniformes. -Las partículas son estables en medio orgánico. -Tamaños entre 4-30 nm. Desventajas: -Alto uso de disolventes orgánicos (contaminación). -Pequeñas cantidades de producto. -Nanopartículas protegidas con una capa polimérica que puede no ser compatible con la matriz polimérica en la que se incorporen.	M,A,O
Coprecipitación	Este método consiste en la adición de una disolución de sal de Fe^{2+} y otra de Fe^{3+} sobre agua ^{25, 47} .	-Temperatura -PH -Fuerza iónica -Sales de Fe (tipo y concentración).	Ventajas : -simplicidad - bajo coste - escalabilidad -Tamaños entre 2-15nm Desventajas: -Gran número de variables. -Presencia de agua incompatible con polímeros.	M,A,O
Ablación laser	El metal objetivo (metal puro o aleación) se posiciona en el fondo de un recipiente, se adiciona una solución orgánica y se irradia el metal con un haz de laser produciendo las partículas. ⁴⁸	-Solución orgánica.	Ventajas : -Simplicidad -Tamaños de partícula entre 5-35 nm. Desventajas: -Baja uniformidad en composición química.	M, A

<p>Precipitación</p>	<p>Este método consiste en la adición de una disolución de sal de Fe²⁺ y otra de Fe³⁺ sobre medio básico en exceso⁴⁹.</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Sales de Fe (tipo y concentración). -PH -Relación agua/alcohol 	<p>Ventajas :</p> <ul style="list-style-type: none"> -simplicidad - bajo coste - escalabilidad <p>Desventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Presencia de medio básico incompatible con polímeros. -Tamaños entre (20-200nm). -Problemas de amplia distribución de tamaños cuando se hacen crecer a más de 10 nm³⁷. 	<p>O</p>
<p>Spray pirólisis</p>	<p>Se basa en la descomposición de pequeñas gotas de un aerosol generado por ultrasonidos. El aerosol es transportado por un gas portador al interior de un horno tubular horizontal (200-1000 °C).</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Sal de Fe -Temperatura de termólisis -Velocidad de flujo 	<p>Ventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Alta homogeneidad en composición. -Partículas en estado adecuado para su incorporación al polímero. <p>Desventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> - La morfología puede variar (no siempre se obtienen esferas). -Tamaños entre 6-60nm 	<p>M,A,O</p>
<p>Pirólisis laser</p>	<p>Se incide un haz láser a una mezcla de gases entre las que se encuentran los precursores metálicos, generando los núcleos de las partículas que luego son transportadas a un colector⁵⁰.</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Presión y potencia del laser. -Concentración del gas precursor. -Distancias entre la zona de reacción y el colector. -Tiempo de residencia en la zona de reacción. 	<p>Ventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Partículas en estado adecuado para su incorporación al polímero. -Tamaños entre 2-9 nm. <p>Desventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Alto coste 	<p>M,A,O</p>
<p>Deposición electroquímica</p>	<p>Las partículas se obtienen mediante deposición electroquímica en ausencia de electrodos usando un baño alcalino de tartarato⁴³.</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Tipo y concentración de baño sin electrodos. -pH. -Temperatura. -Sales precursoras. -Tiempo. -Voltaje. 	<p>Ventajas :</p> <ul style="list-style-type: none"> -Bajo consumo de energía <p>Desventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Muchas variables -Grandes tamaños de partículas (200 nm). 	<p>M,A</p>

<p style="text-align: center;">Reducción polyol</p>	<p>Consiste en la reducción de sales metálicas en determinadas condiciones. Una vez reducidas, se adiciona sal de Pt o Ag que actúan como agentes nucleantes. Adicionalmente se pueden adicionar estabilizantes, que generan recubrimientos tras el calentamiento a alta temperatura.^{51, 52}</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Concentración del nucleante. -Elección de sales metálicas. -Tipo de disolvente para la estabilización de las partículas. 	<p>Ventajas :</p> <ul style="list-style-type: none"> -Bajo coste -Simplicidad <p>Desventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Baja uniformidad en geometría y forma de las partículas. - Se obtienen tamaños que varían desde los 10 nm a los 500 nm. 	<p>M,A,O</p>
<p style="text-align: center;">Descarga en arco (arc-discharge)</p>	<p>Polvo compactado de la aleación o el metal se usa como ánodo; y como cátodo una aguja de carbón. Se introduce H₂ en la cámara del equipo y seguidamente mediante el paso de corriente DC a través del ánodo y el cátodo se evapora el ánodo. Es posible recubrir las nanopartículas con grafito si en lugar de H₂ se introduce etanol⁵³.</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Tiempo de descarga -Voltaje de descarga 	<p>Ventajas :</p> <ul style="list-style-type: none"> -Bajo coste -Simplicidad <p>Desventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Dificultad para controlar la composición química de las partículas. - Se obtienen tamaños que varían desde los 10 nm a los 180 nm. 	<p>M,A,O</p>
<p style="text-align: center;">Sol-gel</p>	<p>Procedimiento de síntesis en húmedo que parte de una dispersión coloidal de los precursores, a partir de reacciones de hidrólisis y condensación se obtiene un gel con alto contenido del solvente que tiene que ser eliminado durante una etapa posterior de secado. El polvo obtenido se somete a tratamientos térmicos para cristalización²⁸.</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Precursores: Metal-alcoxidos, sales metálicas. -Concentración de precursores -PH 	<p>Ventajas</p> <ul style="list-style-type: none"> -Simplicidad <p>Desventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Material amorfo que requiere una etapa adicional de tratamiento a altas temperaturas para permitir la cristalización. 	<p>O</p>

<p>Condensación gaseosa</p>	<p>La aleación metálica se introduce en un aparato BALZERS, donde se calienta, funde y evapora. A partir de las colisiones atómicas con helio presente en la cámara, las partículas se condensan y se recogen^{54, 55}.</p>	<p>-Presión y temperatura de la cámara</p>	<p>Ventajas : -Simplicidad del método. -Nanopartículas protegidas por una capa de óxido.</p> <p>Desventajas: - Tamaños de partículas entre 20-80 nm. -Muy alto consumo de energía.</p>	<p>M, A</p>
<p>Spray llama</p>	<p>En este proceso precursores metálicos volátiles son evaporados y dirigidos a una llama mediante un gas de transporte. La primera fase de la síntesis puede ser preparada por métodos alternativos como la producción de aerosol o spray a partir de precursores disueltos⁵⁶.</p>	<p>-Precursores -Gas transporte -Velocidad de flujo -Temperatura</p>	<p>Ventajas: -Alta homogeneidad en composición. -Partículas en estado adecuado para su incorporación al polímero.</p> <p>Desventajas: - Puede limitar su aplicación a aquellos metales que poseen precursores volátiles - Dependiendo de las condiciones de síntesis es posible obtener partículas huecas, o en el rango de las micras.</p>	<p>M,O</p>
<p>Microemulsión</p>	<p>Este método consiste en la dispersión y estabilización con surfactantes de pequeñas gotas de agua de tamaños nanométricos en aceite. Estas gotas de agua actúan como microreactores donde tienen lugar las reacciones de síntesis para la producción de partículas. El tamaño de las partículas viene controlado por el tamaño de las gotas, que a su vez viene controlado por la relación agua/surfactante⁵⁷.</p>	<p>-Sales metálicas (tipo y concentración). -Relación agua/surfactante.</p>	<p>Ventajas : -Se evita la formación de agregados.</p> <p>Desventajas: -Tamaño y morfología poco uniformes. -Dificultad de escalado (se requieren grandes volúmenes de aceite para obtener partículas muy pequeñas).</p>	<p>M,A,O</p>

Reducción a alta temperatura	Las partículas se obtienen mediante la reducción a alta temperatura de sales metálicas depositadas sobre un soporte, (generalmente aluminosilicatos) mediante el paso de H ₂ . Una vez generadas las partículas pueden ser recubiertas con una capa protectora de grafito ^{34, 41, 42, 58, 59} .	-Sales --para preparación de precursores. -Soportes de reducción. -Condiciones de síntesis: Temperatura, rampa y flujos de gases.	<p>Ventajas :</p> <ul style="list-style-type: none"> -Obtención de nanopartículas protegidas por una capa de grafito. -Pequeño y uniforme tamaño -Es posible obtener grandes cantidades. -Nanopartículas altamente cristalinas. <p>Desventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Alto consumo de energía. -Es necesaria la eliminación del soporte. 	M, A
------------------------------	--	---	---	------

*M=Partículas metálicas, A=Partículas de aleaciones metálicas y O=Oxidos de hierro.

De los métodos anteriormente mencionados, el solvotermal es una de las estrategias más poderosas empleadas para la síntesis y cristalización de varios tipos de nanopartículas⁷; éste método es el mejor a la hora de controlar el tamaño y la forma de las nanopartículas, permitiendo obtener diámetros medios entre 4 y 18 nm. Las nanopartículas de magnetita obtenidas mediante este método presentan un grado de cristalinidad superior a las obtenidas mediante los otros métodos de preparación en fase líquida; así como mejores propiedades magnéticas (mayor magnetización de saturación y susceptibilidad magnética) debido a la alta temperatura a la que se lleva a cabo la síntesis⁶⁰. El hecho de que los surfactantes estén unidos a la superficie de las partículas hace que éstas estén estabilizadas químicamente frente a la oxidación y evita su agregación en medio orgánico¹⁸.

La obtención de nanopartículas metálicas monodispersas es, por supuesto lo ideal; sin embargo las propiedades especiales de estos materiales pueden obtenerse incluso aunque este ideal no sea alcanzado. En su lugar, más ventajosa es la producción en masa de estas nanopartículas con suficiente uniformidad para su aplicación específica en el desarrollo de nanocompuestos magnéticos de matriz polimérica; es por tanto que se postula un segundo método de síntesis orientado a la obtención de nanopartículas bimetálicas: reducción a alta temperatura; el cual permite obtener grandes cantidades de material con diámetros pequeños y tamaños uniformes, a la vez que presenta una sobresaliente cristalinidad.

Producción en masa de nanopartículas magnéticas

Aunque a menudo ambos términos suelen ser utilizados indistintamente para referirse a la obtención de “algo” novedoso; los términos **invención** e **innovación** se refieren a estados diferentes dentro de la cadena productiva. De esta manera, una buena idea (invención) no siempre puede ser convertida en innovación con la finalidad de su uso práctico: Una invención, puede; en algunos casos quedarse inutilizada durante largos periodos de tiempo sin recuperarse la inversión que la industria, negocio o sociedad han hecho para alcanzarla. Es por tanto, que antes de embarcarse en un proyecto que solo contempla la invención de nuevos productos, es necesario desviar un poco de atención hacia el desarrollo de conocimiento técnico y de las herramientas que son necesarias para convertir esa invención en una verdadera innovación.

Las actividades encaminadas al escalado de procesos químicos representan la síntesis del “Know How” acumulado durante las diferentes fases del proceso de desarrollo que van desde los experimentos a nivel laboratorio, el entendimiento de los mecanismos químicos y físicos que tienen lugar durante el proceso, experimentos fluido dinámicos, modelado matemático, diseño y operación de plantas piloto e industriales. El término “escalado” suele ser definido como el diseño de una planta piloto o industrial capaz de replicar los resultados obtenidos en el laboratorio; sin embargo esta definición es limitada, ya que la experiencia ha demostrado que en realidad no existen métodos estándares a seguir durante el proceso de innovación: Los procesos actuales de producción industrial son el resultado de decisiones acertadas, y en muchos de los casos, consecuencia de errores. En el pasado, las decisiones no siempre han estado completamente soportadas por evidencias experimentales, e incluso hoy en día, la operación de plantas industriales esta mayormente basada en la experiencia. Es de esta manera, que una definición más acertada del término escalado sería la mezcla del “Know How”, las ideas innovadoras, metodologías estándares y el criterio intuitivo de los empresarios⁶¹.

A raíz del creciente interés en el uso de nanopartículas para las distintas aplicaciones tecnológicas y científicas, se hace necesario encontrar una manera de producción de nanopartículas que sea flexible y esté asociada a bajos costes de producción. De los métodos de síntesis expuestos anteriormente, los que se llevan en fase líquida mediante producción en batch, suelen presentar problemas durante la producción industrial por efecto de la necesidad de grandes tanques de mezclado, donde la agitación es menos uniforme que en el laboratorio, generando áreas localizadas de bajo pH y diferencias térmicas; que desencadenan la precipitación de nanopartículas en un estado no deseado (no magnético, óxido/metal,

etc.)⁶², además del coste adicional que los procesos de separación sólido-líquido, lavado y secado; que requiere la síntesis en ruta húmeda⁶³. Por otro lado, de los pocos estudios reportados en la literatura sobre el escalado de la síntesis de nanopartículas, los métodos de síntesis en fase gas como el spray pirolisis, spray llama y CVD se presentan como los más utilizados, alcanzando una producción de más del 90% en volumen de nanopartículas en los últimos años⁶⁴. Es por tanto natural pensar que estos procedimientos podrían ser utilizados para la producción en masa de nanopartículas. Wegner *et. al.* reportaron la producción de hasta 200 g/h de nanopartículas de óxido de titanio y sílice⁶³⁻⁶⁶ mediante spray llama. En 1996 Kleijn *et al.* sostenían que el diseño de un reactor CVD escalado es principalmente un reto empírico basado en métodos de prueba y error, ya que las condiciones específicas del proceso limitan la aplicabilidad de las reglas comunes de escalado y diseño de reactores⁶³⁻⁶⁶. Siguiendo en esta misma línea, en 2010 Conroy D. *et al.* proponen un modelo para la transferencia de momento, calor y masa durante la producción de nanotubos de carbono en un reactor tubular, que puede ser usado en el escalado de la producción; de acuerdo con el modelo solo 2 de los grupos adimensionales deben ser tenidos en cuenta con la finalidad de obtener similitudes en los procesos a diferentes escalas de producción; este requisito se consigue manteniendo constante la relación entre el radio del reactor y la velocidad de flujo en el mismo⁶³⁻⁶⁶.

1.2.2 NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

Los materiales nanocompuestos de fases inorgánica-orgánica ya no pueden ser pensados únicamente como un material reforzado⁶⁷. La incorporación de nanopartículas con propiedades especiales en matrices poliméricas ha ganado un gran interés gracias a los cambios significativos en propiedades térmicas, ópticas, eléctricas y magnéticas que son conferidas a los nanocompuestos finales en comparación a la matriz pura. Estas propiedades especiales dependen no solo de la morfología (tamaño y forma), propiedades superficiales y organización en amplio rango de las nanopartículas; sino también de la estructura de los nanocompuestos; la cual depende de la compatibilidad entre la fase orgánica e inorgánica y del método de mezclado y dispersión utilizado para su preparación. Los métodos de incorporación utilizados en la actualidad pueden dividirse en dos grupos: *ex_situ* e *in_situ*, en el primero de ellos ambos componentes; polímero y matriz ya están formados, mientras que en el segundo alguno de los constituyentes se forman a la vez que el nanocompuesto. La interacción entre polímero y nanopartícula en los nanocompuestos formados *ex_situ* son normalmente fuerzas de interacción estéricas, fuerzas de van der Waals o interacciones ácido de Lewis-base. Los

métodos *in_situ* por el contrario pueden crear enlaces químicos que permiten obtener nanocompuestos más estables y de mayor calidad. Sin embargo la incorporación *ex_situ* tiene la ventaja de permitir la utilización de una mayor variedad de nanopartículas.

Entre los distintos métodos de preparación de nanocompuestos los más usuales reportados en la bibliografía son el procesamiento mediante sol-gel en presencia de polímeros preformados^{68,69}, polimerización en presencia de nanopartículas⁷⁰⁻⁷², descomposición térmica asociada a la técnica “cluspol”⁶, y la incorporación física de nanopartículas inorgánicas mediante mezclado en fundido o dispersión en solución^{16, 40, 68, 69}.

Con la finalidad de explotar el gran potencial de las aplicaciones tecnológicas de éstos nanocompuestos se hace indispensable dotarlos con buenas propiedades de procesabilidad; lo cual en los últimos años, ha inclinado a los investigadores al uso de polímeros convencionales como uno de los componentes de los nanocompuestos⁷³, resultando en un tipo especial de material híbrido llamado “nanocompuesto polimérico”. La incorporación de nanopartículas mediante extrusión-inyección es el método de procesamiento más fácilmente escalable ya que se usan los mismos equipos de procesamiento convencionales de los polímeros⁶ y puede ser fácilmente adaptado a las líneas de producción, permitiendo además fabricar componentes inyectados con diversas formas y propiedades.

Nanocompuestos poliméricos magnéticos

La fragilidad, el gran peso y la dificultad de procesamiento que presentan los materiales macizos convencionales con propiedades magnéticas y conductoras, limitan su utilización en una gran variedad de aplicaciones potenciales. Por otro lado, los materiales poliméricos son livianos, fácilmente procesables y mecánicamente robustos, pero generalmente no magnéticos. Por tanto, la combinación de polímeros y nanorellenos inorgánicos con propiedades magnéticas, se presenta como solución para la integración de propiedades magnéticas a una matriz blanda⁷⁴.

Recientemente los nanocompuestos poliméricos con propiedades magnéticas han despertado gran interés; no solo por el valor científico de entender sus propiedades, sino también por sus numerosas aplicaciones⁷⁵. Entre ellas las más usuales están en los campos de sensores y transductores^{17, 76}, dispositivos electrónicos, almacenamiento magnético¹², absorción electromagnética^{40,77} y de microondas, y actuadores magnéticos^{76,78}. En la primera década del 2000 se realizaron estudios sobre obtención de estos materiales mediante la incorporación de partículas de

carburo de hierro en tamaños micrométricos a matrices elastoméricas^{79, 80} donde se evidenció el aumento del módulo elástico del elastómero magnético bajo la aplicación de un campo magnético externo, así mismo se reporta el uso de nanopartículas de magnetita para la obtención de nanocompuestos de matriz polimérica conductora (polianilina) con comportamiento superparamagnético para aplicaciones de apantallamiento electromagnético^{17, 81}. También se han realizado estudios para la obtención de microcantilevers para sensores de masas o micro balanzas mediante un actuador magnético remoto que pueda detectar los saltos en la frecuencia de resonancia, a partir de la fabricación de nanocompuestos magnéticos fotodiseñados, obtenidos mediante la incorporación de nanopartículas magnéticas a resinas epoxi⁸². Por otro lado, para aplicaciones en el área de la medicina se ha reportado el desarrollo de stents magnéticos biodegradables mediante la extrusión de fibras compuestas de PLGA y nanopartículas de óxido de hierro, los cuales una vez implantados en el paciente pueden ser magnetizados y atraer hasta ellos, (a la vez que aumentar su fuerza magnética) las partículas magnéticas cercanas usadas para la liberación y transporte de fármacos en el mismo paciente⁸³. Existen otros nanocompuestos magnéticos donde la incorporación de las partículas no se hace con la finalidad de conferir propiedades especiales al nanocompuesto final, si no que se usa para alcanzar una configuración estructural (en este caso alineamiento de partículas) durante el procesado mediante la aplicación de campos magnéticos. Este es el caso de la fabricación de membranas nanocompuestas de SP-ES y nanopartículas de magnetita, donde mediante esta configuración es posible obtener en la membrana una mayor conductividad de protones, una menor energía de activación para la migración de protones, a la vez que una menor absorción de agua y permeabilidad al metanol; características aprovechables en células de combustión de metanol⁸⁴. Similar a este, ha sido recientemente reportado el desarrollo de compuestos poliméricos, cuyos refuerzos convencionales (Al_2O_3), fueron previamente tratados mediante el decorado o recubrimiento superficial con nanopartículas superparamagnéticas, permitiendo la orientación de las partículas de Al_2O_3 durante el procesado por la presencia de un campo magnético; para estos compuestos se reportaron mejoras en las propiedades mecánicas de hasta un 120% respecto a la matriz no reforzada⁸⁵. Otras aplicaciones como el uso de estos nanocompuestos para fines ambientales (tratamientos de aguas)⁸⁶⁻⁸⁸ han sido también reportadas.

Uno de los aspectos más importantes a la hora de diseñar estos nanocompuestos es el estudio de la uniformidad y continuidad de fase, los tamaños de los dominios y las interacciones interfaciales entre partículas y

matriz, ya que tienen una directa influencia en la dinámica molecular de la matriz⁷⁴, la cual a su vez controla las propiedades físicas, mecánicas⁶⁸ y magnéticas del nanocompuesto final⁸⁹. Asociado también a estos factores, se encuentra el grado de dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, que viene controlada por las interacciones entre partículas.

Referencias

- 1 Callister W.D, *Materials science and engineering an introduction*, John Wiley and Sons, Inc., United States of America, 2007.
- 2 R. W. Messler Jr., in *Joining of Materials and Structures*, ed. nonymous , Butterworth-Heinemann, Burlington, 2004, p. 647-696.
- 3 M. H. Al-Saleh and U. Sundararaj, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42, 2126-2142 (DOI:10.1016/j.compositesa.2011.08.005).
- 4 S. Fu, X. Feng, B. Lauke and Y. Mai, *Composites Part B: Engineering*, 2008, 39, 933-961 (DOI:10.1016/j.compositesb.2008.01.002).
- 5 M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita and M. S. Dresselhaus, *Carbon*, 2001, 39, 1287-1297 (DOI:10.1016/S0008-6223(00)00295-5).
- 6 G. Y. Yurkov, D. A. Baranov, I. P. Dotsenko and S. P. Gubin, *Composites Part B: Engineering*, 2006, 37, 413-417 (DOI:DOI: 10.1016/j.compositesb.2006.02.007).
- 7 T. Charinpanitkul, K. Faungnawakij and W. Tanthapanichakoon, *Advanced Powder Technology*, 2008, 19, 443-457 (DOI:10.1016/S0921-8831(08)60911-5).
- 8 N. Toshima and T. Yonezawa, *New J. Chem*, 1998, , 1179-1201.
- 9 C. J. Lee, S. C. Lyu, H. Kim, C. Park and C. Yang, *Chemical Physics Letters*, 2002, 359, 109-114 (DOI:10.1016/S0009-2614(02)00648-6).
- 10 N. Sano, H. Akazawa, T. Kikuchi and T. Kanki, *Carbon*, 2003, 41, 2159-2162 (DOI:10.1016/S0008-6223(03)00215-X).
- 11 G. C. D. Cullity B.D., *Introduction to magnetic materials*, John Wiley and Sons, 2009.
- 12 J. Jeong, S. Shin, S. Lee and J. Kim, *J Magn Magn Mater*, 2005, 286, 5-9 (DOI:DOI: 10.1016/j.jmmm.2004.09.129).
- 13 H. Y. c. Acar, R. S. Garaas, F. Syud, P. Bonitatebus and A. M. Kulkarni, *J Magn Magn Mater*, 2005, 293, 1-7 (DOI:DOI: 10.1016/j.jmmm.2005.01.035).
- 14 M. Mikhaylova, D. K. Kim, N. Bobrysheva, M. Osmolowsky, V. Semenov, T. Tsakalakos and M. Muhammed, *Langmuir*, 2004, 20, 2472-2477 (DOI:10.1021/la035648e).

- 15 M. Kryszewski and J. K. Jeszka, *Synth. Met.*, 1998, 94, 99-104 (DOI:10.1016/S0379-6779(97)04152-0).
- 16 P. Koskela, M. Teirikangas, A. Alastalo, J. Forsman, J. Juuti, U. Tapper, A. Auvinen, H. Seppä, H. Jantunen and J. Jokiniemi, *Advanced Powder Technology*, 2011, 22, 649-656 (DOI:10.1016/j.appt.2010.09.010).
- 17 K. Singh, A. Ohlan, R. K. Kotnala, A. K. Bakhshi and S. K. Dhawan, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, 112, 651-658 (DOI:DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.06.026).
- 18 A. Gómez Roca, *Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina*, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2009.
- 19 M. Vázquez, C. Luna, M. P. Morales, R. Sanz, C. J. Serna and C. Mijangos, *Physica B: Condensed Matter*, 2004, 354, 71-79 (DOI:10.1016/j.physb.2004.09.027).
- 20 T. Şimşek, S. Akansel and Ş. Özcan, *J Magn Magn Mater*, (DOI:10.1016/j.jmmm.2012.06.037).
- 21 Y. Xuan, Q. Li and G. Yang, *J Magn Magn Mater*, 2007, 312, 464-469 (DOI:10.1016/j.jmmm.2006.11.200).
- 22 H. Hejase, S. S. Hayek, S. Qadri and Y. Haik, *J Magn Magn Mater*, (DOI:10.1016/j.jmmm.2012.03.043).
- 23 B. H. An, J. H. Wu, H. L. Liu, S. P. Ko, J. Ju and Y. K. Kim, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects*, 2008, 313-314, 250-253 (DOI:10.1016/j.colsurfa.2007.04.105).
- 24 Y. Ichiyonagi, M. Kubota, S. Moritake, Y. Kanazawa, T. Yamada and T. Uehashi, *J Magn Magn Mater*, 2007, 310, 2378-2380 (DOI:10.1016/j.jmmm.2006.10.737).
- 25 K. Maaz, S. Karim, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, J. Liu and J. L. Duan, *J Magn Magn Mater*, 2009, 321, 1838-1842 (DOI:10.1016/j.jmmm.2008.11.098).
- 26 K. Maaz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain and A. Ceylan, *J Magn Magn Mater*, 2007, 308, 289-295 (DOI:10.1016/j.jmmm.2006.06.003).
- 27 R. Naik, E. Kroll, D. Rodak, G. M. Tsoi, E. McCullen, L. E. Wenger, R. Suryanarayanan, V. M. Naik, P. P. Vaishnava, Q. Tao and P. Boolchand, *J Magn Magn Mater*, 2004, 272-276, Supplement, E1239-E1241 (DOI:10.1016/j.jmmm.2003.12.300).
- 28 E. Pollert, K. Knížek, M. Maryško, P. Kašpar, S. Vasseur and E. Duguet, *J Magn Magn Mater*, 2007, 316, 122-125 (DOI:10.1016/j.jmmm.2007.02.031).
- 29 A. Brunsen, S. Utech, M. Maskos, W. Knoll and U. Jonas, *J Magn Magn Mater*, 2012, 324, 1488-1497 (DOI:10.1016/j.jmmm.2011.11.039).
- 30 L. Fernández Barquín, R. García Calderón, Q. A. Pankhurst and M. H. Mathon, *J Magn Magn Mater*, 2007, 310, 2518-2520 (DOI:10.1016/j.jmmm.2006.11.149).
- 31 C. Jiang, R. Liu, X. Shen, L. Zhu and F. Song, *Powder Technol*, 2011, 211, 90-94 (DOI:10.1016/j.powtec.2011.03.039).

- 32 J. Hsiao, M. Tai, Y. Lee, C. Yang, H. Wang, H. Liu, J. Fang and S. Chen, *J Magn Magn Mater*, 2006, 304, e4-e6 (DOI:10.1016/j.jmmm.2006.01.134).
- 33 D. Sudfeld, I. Ennen, A. Hütten, U. Golla-Schindler, H. Jaksch, G. Reiss, D. Meißner, K. Wojczykowski, P. Jutzi, W. Saikaly and G. Thomas, *J Magn Magn Mater*, 2005, 293, 151-161 (DOI:10.1016/j.jmmm.2005.01.055).
- 34 W. S. Seo, J. H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P. C. Yang, M. V. McConnell, D. G. Nishimura and H. Dai, *Nat Mater*, 2006, 5, 971-976.
- 35 J. Cao, Y. Wang, J. Yu, J. Xia, C. Zhang, D. Yin and U. O. Häfeli, *J Magn Magn Mater*, 2004, 277, 165-174 (DOI:10.1016/j.jmmm.2003.10.022).
- 36 T. L. Kline, Y. Xu, Y. Jing and J. Wang, *J Magn Magn Mater*, 2009, 321, 1525-1528 (DOI:10.1016/j.jmmm.2009.02.079).
- 37 R. Hergt, S. Dutz, R. Müller and Zeisberger M., *J. Phys. : Condens. Matter*, 2006, 18, s2919.
- 38 H. Kockar, *Journal of Korean Physical Society*, 2002, 40, 918-920.
- 39 R. Hiergeist, W. Andrä, N. Buske, R. Hergt, I. Hilger, U. Richter and W. Kaiser, *J Magn Magn Mater*, 1999, 201, 420-422 (DOI:10.1016/S0304-8853(99)00145-6).
- 40 M. Itoh, J. R. Liu, T. Horikawa and K. Machida, *J. Alloys Compounds*, 2006, 408-412, 1400-1403 (DOI:DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.04.031).
- 41 L. F. F. P. G. Bragança, M. Ojeda, J. L. G. Fierro and M. I. P. da Silva, *Applied Catalysis A: General*, 2012, 423-424, 146-153 (DOI:10.1016/j.apcata.2012.02.031).
- 42 D. J. Duvenhage and N. J. Coville, *Applied Catalysis A: General*, 1997, 153, 43-67 (DOI:10.1016/S0926-860X(96)00326-2).
- 43 S. F. Moustafa and W. M. Daoush, *J. Mater. Process. Technol.*, 2007, 181, 59-63 (DOI:10.1016/j.jmatprotec.2006.03.008).
- 44 M. Marysko, R. Fajgar, N. Subrt, K. Murafa and K. Knizek, *Journal of Physics: Conference series*, 2010, 200.
- 45 W. Qi, W. Wei, G. Jianguo and Z. Qingjie, *Journal of Wuban University of Technology--Materials Science Edition*, 2006, 21, 68-71 (DOI:10.1007/BF02861474).
- 46 T. Hyeon, L. Su Seong, j. Park, Y. Chung and N. Hyon Bin, *Journal of American Chemical Society.*, 2001, 123, 12798-12801.
- 47 R. Massart, *IEEE transactions on magnetics*, 1981, 17, 1247.
- 48 J. Zhang and C. Q. Lan, *Mater Lett*, 2008, 62, 1521-1524 (DOI:10.1016/j.matlet.2007.09.038).
- 49 T. Sugimoto and E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.*, 1980, 74, 227-243 (DOI:10.1016/0021-9797(80)90187-3).

- 50 W. R. CANNON, S. C. DANFORTH, J. H. FLINT, J. S. HAGGERTY and R. A. MARRA, *J Am Ceram Soc*, 1982, 65, 324-330 (DOI:10.1111/j.1151-2916.1982.tb10464.x).
- 51 O. D. Jayakumar, H. G. Salunke and A. K. Tyagi, *Solid State Commun.*, 2009, 149, 1769-1771 (DOI:10.1016/j.ssc.2009.07.047).
- 52 S. Panday, B. S. S. Daniel and P. Jeevanandam, *J Magn Magn Mater*, 2011, 323, 2271-2280 (DOI:10.1016/j.jmmm.2011.04.006).
- 53 X. G. Liu, Z. Q. Ou, D. Y. Geng, Z. Han, J. J. Jiang, W. Liu and Z. D. Zhang, *Carbon*, 2010, 48, 891-897 (DOI:10.1016/j.carbon.2009.11.011).
- 54 A. Djekoun, N. Boudinar, A. Chebli, A. Otmani, M. Benabdeslem, B. Bouzabata and J. M. Grenèche, *Physica B: Condensed Matter*, 2009, 404, 3824-3829 (DOI:10.1016/j.physb.2009.07.074).
- 55 C. Duhamel, Y. Champion, M. Tencé and M. Walls, *J. Alloys Compounds*, 2005, 393, 204-210 (DOI:10.1016/j.jallcom.2004.10.041).
- 56 R. Strobel, A. Alfons and S. E. Pratsinis, *Advanced Powder Technology*, 2006, 17, 457-480 (DOI:10.1163/156855206778440525).
- 57 J. Ahmed, S. Sharma, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland and A. K. Ganguli, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, 336, 814-819 (DOI:10.1016/j.jcis.2009.04.062).
- 58 S. Ram, *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 304-306, 923-927 (DOI:10.1016/S0921-5093(00)01647-6).
- 59 M. H. Xu, W. Zhong, X. S. Qi, C. T. Au, Y. Deng and Y. W. Du, *J. Alloys Compounds*, 2010, 495, 200-204 (DOI:10.1016/j.jallcom.2010.01.121).
- 60 Battle X., Pérez N., Guardia P., Iglesias O., Labarta A, Bartolomé F., García L.M., Bartolomé J., Roca A.G., Morales M.P. and Serna C.J., *J. Appl. Phys.*, 2011, 109.
- 61 G. Donati and R. Paludetto, *Catalysis Today*, 1997, 34, 483-533 (DOI:10.1016/S0920-5861(96)00069-7).
- 62 L. L. Vatta, R. D. Sanderson and K. R. Koch, *J Magn Magn Mater*, 2007, 311, 114-119 (DOI:10.1016/j.jmmm.2006.10.1199).
- 63 K. Wegner and S. E. Pratsinis, *Powder Technol*, 2005, 150, 117-122 (DOI:10.1016/j.powtec.2004.11.022).
- 64 K. Wegner and S. E. Pratsinis, *Chemical Engineering Science*, 2003, 58, 4581-4589 (DOI:10.1016/j.ces.2003.07.010).
- 65 C. R. Kleijn, K. J. Kuijlaars and H. E. A. Van Den Akker, *Chemical Engineering Science*, 1996, 51, 2119-2128 (DOI:10.1016/0009-2509(96)00069-3).
- 66 D. Conroy, A. Moiala, S. Cardoso, A. Windle and J. Davidson, *Chemical Engineering Science*, 2010, 65, 2965-2977 (DOI:10.1016/j.ces.2010.01.019).

- 67 M. R. Bockstaller, R. A. Mickiewicz and E. L. Thomas, *Adv Mater*, 2005, 17, 1331-1349.
- 68 G. Kickelbick, *Progress in Polymer Science*, 2003, 28, 83-114 (DOI:DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00019-9).
- 69 B. P. Tripathi and V. K. Shahi, *Progress in Polymer Science*, 2011, 36, 945-979 (DOI:10.1016/j.progpolymsci.2010.12.005).
- 70 A. Pich, S. Bhattacharya, A. Ghosh and H. -. P. Adler, *Polymer*, 2005, 46, 4596-4603 (DOI:DOI: 10.1016/j.polymer.2005.01.017).
- 71 X. Zhao, C. Hinchliffe, C. Johnston, P. J. Dobson and P. S. Grant, *Materials Science and Engineering: B*, 2008, 151, 140-145 (DOI:10.1016/j.mseb.2008.05.024).
- 72 D. Qi, Y. Bao, Z. Weng and Z. Huang, *Polymer*, 2006, 47, 4622-4629 (DOI:10.1016/j.polymer.2006.04.024).
- 73 R. Gangopadhyay and A. De, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 608-622 (DOI:10.1021/cm990537f).
- 74 N. Frickel, M. Gottlieb and A. M. Schmidt, *Polymer*, 2011, 52, 1781-1787 (DOI:10.1016/j.polymer.2011.02.025).
- 75 H. Nathani, S. Gubbala and R. D. K. Misra, *Materials Science and Engineering: B*, 2004, 111, 95-100 (DOI:10.1016/j.mseb.2004.03.002).
- 76 D. C. Jiles and C. C. H. Lo, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2003, 106, 3-7 (DOI:DOI: 10.1016/S0924-4247(03)00255-3).
- 77 N. A. Buznikov, I. T. Iakubov, A. L. Rakhmanov and A. O. Sboychakov, *J Magn Magn Mater*, 2005, 293, 938-946 (DOI:DOI: 10.1016/j.jmmm.2004.12.014).
- 78 D. Howe, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2000, 81, 268-274 (DOI:DOI: 10.1016/S0924-4247(99)00174-0).
- 79 Z. Varga, G. Filipcsei and M. Zrínyi, *Polymer*, 2005, 46, 7779-7787 (DOI:10.1016/j.polymer.2005.03.102).
- 80 Z. Varga, G. Filipcsei and M. Zrínyi, *Polymer*, 2006, 47, 227-233 (DOI:DOI: 10.1016/j.polymer.2005.10.139).
- 81 A. De, P. Sen, A. Poddar and A. Das, *Synth. Met.*, 2009, 159, 1002-1007 (DOI:10.1016/j.synthmet.2008.12.030).
- 82 M. Suter, O. Ergeneman, J. Zürcher, C. Moitzi, S. Pané, T. Rudin, S. E. Pratsinis, B. J. Nelson and C. Hierold, *Sensors Actuators B: Chem.*, 2011, 156, 433-443 (DOI:10.1016/j.snb.2011.04.078).
- 83 J. O. Mangual, S. Li, H. J. Ploehn, A. D. Ebner and J. A. Ritter, *J Magn Magn Mater*, 2010, 322, 3094-3100 (DOI:10.1016/j.jmmm.2010.05.036).

- 84 N. Hasanabadi, S. R. Ghaffarian and M. M. Hasani-Sadrabadi, *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36, 15323-15332 (DOI:10.1016/j.ijhydene.2011.08.068).
- 85 R. M. Erb, R. Libanori, N. Rothfuchs and A. R. Studart, *Science*, 2012, 335, 199-204 (DOI:10.1126/science.1210822).
- 86 M. Bhaumik, A. Maity, V. V. Srinivasu and M. S. Onyango, *J. Hazard. Mater.*, 2011, 190, 381-390 (DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.03.062).
- 87 M. Bhaumik, T. Y. Leswif, A. Maity, V. V. Srinivasu and M. S. Onyango, *J. Hazard. Mater.*, 2011, 186, 150-159 (DOI:10.1016/j.jhazmat.2010.10.098).
- 88 J. Gong, X. Wang, G. Zeng, L. Chen, J. Deng, X. Zhang and Q. Niu, *Chem. Eng. J.*, 2012, 185-186, 100-107 (DOI:10.1016/j.ccej.2012.01.050).
- 89 L. Yan and X. Xie, *Progress in Polymer Science*, (DOI:10.1016/j.progpolymsci.2012.05.001).

Capítulo 2

TECNICAS EXPERIMENTALES

Técnicas experimentales

2.1	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	34
2.1.1	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA (Fe ₃ O ₄)...	34
2.1.1.1	Montaje experimental.....	34
2.1.1.2	Proceso de síntesis.....	34
2.1.1.3	Lavado de nanopartículas.....	35
2.2	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE FeCo/G.....	36
2.2.1	MONTAJE DE SÍNTESIS ORIGINAL.....	37
2.2.1.1	Preparación del precursor.....	37
2.2.1.2	Montaje experimental.....	38
2.2.2	REDUCCIÓN DE LOS PRECURSORES Y FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS RECUBIERTAS CON GRAFITO.....	39
2.2.2.1	Eliminación del soporte de SiO ₂	42
2.2.3	MONTAJES DE SÍNTESIS ESCALADOS.....	43
2.3	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE FeNi/G Y NiCo/G.....	45
2.4	PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS.....	46
2.4.1	MÉTODO DE DISPERSIÓN EN SOLUCIÓN: SONDA DE ULTRASONIDOS.....	46
2.4.2	MÉTODO DE MEZCLADO EN FUNDIDO: MICROEXTRUSORA Y MICROINYECTORA DSM.....	48
2.4.3	TERMOCONFORMADO Y TROQUELADO.....	50
2.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	52
2.5.1	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS.....	52
2.5.1.1	Difracción de rayos X (DRX).....	52
2.5.1.2	Análisis termogravimétrico (TGA).....	55
2.5.1.3	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	56
2.5.1.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	57

2.5.1.5	Técnicas complementarias de S-TEM: Espectroscopía de energía de dispersión (EDS) y espectroscopia electrónica de pérdida de energía (EELS).	60
2.5.1.6	Técnicas magnéticas.....	61
2.5.1.7	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	65
2.5.1.8	Espectroscopía RAMAN.....	66
2.5.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS	67
2.5.2.1	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	67
2.5.2.2	Medidas magnéticas.....	68
2.5.2.3	Análisis termogravimétrico (TGA).....	68
2.5.2.4	Medida de densidad.....	69
2.5.2.5	Ensayos mecánicos.....	70
	Referencias.....	74

2.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

2.1.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA (Fe_3O_4)

Desde hace unos años se ha desarrollado un nuevo método de síntesis de nanopartículas magnéticas basado en la descomposición térmica de precursores orgánicos de hierro a altas temperaturas en medio orgánico y en presencia de surfactantes. Esta síntesis permite la obtención de nanopartículas magnéticas monodispersas y muy cristalinas. La elección del disolvente de la reacción, el precursor de hierro, la relación Fe:surfactante, la concentración inicial de los reactivos y la temperatura de reacción son parámetros clave para controlar el tamaño final, la distribución y la forma de las nanopartículas. Este método, diseñado inicialmente para partículas con propiedades semiconductoras, ha sido utilizado en esta tesis para la síntesis y obtención de nanopartículas de magnetita de tamaño nanométrico, con propiedades superparamagnéticas. A este método también se le llama método solvotermal, y será el nombre que se empleará en adelante por brevedad.

2.1.1.1 Montaje experimental

El montaje experimental utilizado a escala de laboratorio consta de una manta calefactora (*Fibroman-n, Selecta*), un matraz de tres bocas de 250 ml (*ref. 62, Afora*), un termómetro de varilla y un tubo refrigerante *Liebig-West* (*ref. 1559, Afora*). La síntesis de las nanopartículas se ha realizado en atmósfera inerte siguiendo los parámetros de síntesis reportados en la patente número WO/2006/052042¹.

2.1.1.2 Proceso de síntesis

Como precursores fueron utilizados nitrato de hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,9\%$, *sigma-Aldrich CAS No7782-61-8*), ácido láurico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, $\geq 98\%$, *sigma-Aldrich CAS No143-07-7*), dodecilamida ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\geq 99,9\%$, *sigma-Aldrich CAS No124-22-1*) y dioctiléter ($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7)_2\text{O}$, $\geq 99\%$, *sigma-Aldrich CAS No629-82-3*) en las cantidades por batch que se describen en el esquema de la figura 2.1.

Los precursores fueron mezclados en el matraz y homogenizados mediante agitación manual con una varilla de vidrio. El conjunto matraz-precursores fueron introducidos en la manta calefactora y cada una de las bocas del matraz

fueron conectadas con la entrada de argón, el tubo refrigerante y el termómetro de varilla respectivamente, tal y como se muestra en la figura 2.2.

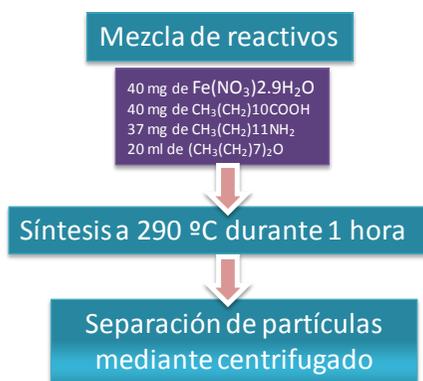


Figura 2.1. Esquema de la síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 mediante un método solvotermal.

La síntesis de las nanopartículas se llevó a cabo a la temperatura de ebullición del disolvente (290°C) con etapa isotérmica de 1 hora. Durante el tiempo de reacción (nucleación y crecimiento de la partículas) el ácido láurico sirvió como surfactante; bajando la energía superficial de las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) para permitir que la cadena carbonada con grupo amino se adhiriese a la superficie de la partícula que ha sido generada previamente mediante la descomposición de las especies precursoras. La amina, de cadena carbonada larga actúa como barrera física que impide estéricamente el acercamiento y aglomeración de las partículas generadas^{1,2}. En la suspensión final se obtuvieron las nanopartículas recubiertas, restos de la amina no adherida y todo el ácido láurico utilizado. De la suspensión fueron eliminados el ácido láurico, el octiléter y la amina en exceso; en la mayor proporción posible antes de incorporar las partículas al polímero.

2.1.1.3 Lavado de nanopartículas

El secado de las nanopartículas es necesario para su posterior caracterización mediante difracción de rayos X (DRX), magnetometría, y microscopía electrónica de transmisión en modo barrido (S-TEM). Por otro lado, para incorporar las partículas a matrices poliméricas mediante mezclado en fundido podría ser beneficioso disponer del ferrofluido concentrado; ya que una vez que las partículas están secas, éstas se aglomeran y es posible que se requiera una alta fuerza de cizalla para volver a dispersarlas.

Para la obtención de las nanopartículas en polvo se centrifugó la suspensión resultante de la reacción con etanol durante 15 minutos a 5000 rpm. El sobrenadante; compuesto por el disolvente y los surfactantes no unidos se eliminó por decantación. El ciclo de lavado se aplicó 3 veces. Por cada batch de síntesis se obtuvieron 50 mg de nanopartículas de Fe₃O₄ secas.

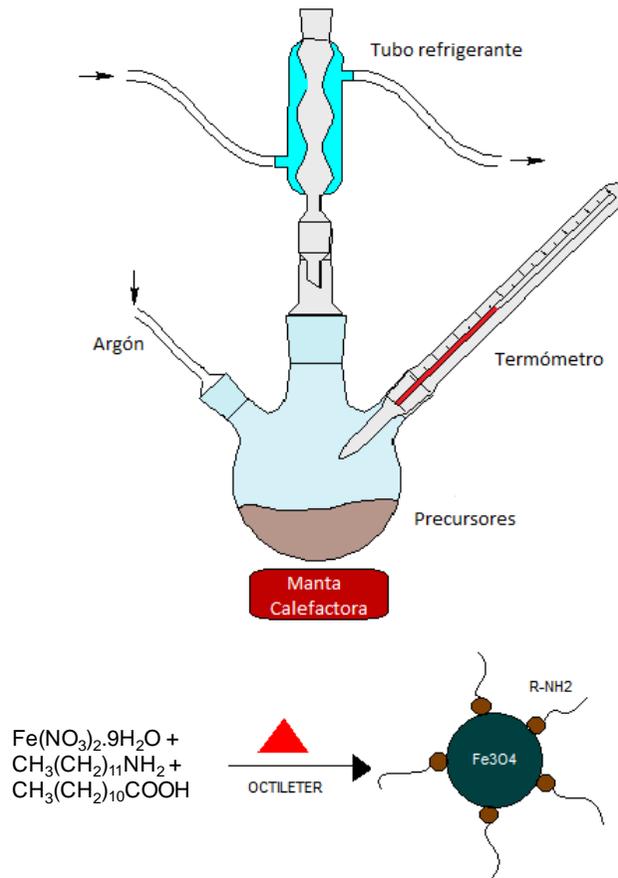


Figura 2.2. Montaje experimental de la síntesis de nanopartículas de Fe₃O₄ mediante el método solvothermal.

2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE FeCo/G

A partir del método de reducción en estado sólido es posible obtener nanopartículas de pequeño tamaño, con una distribución más ancha que las

obtenidas mediante el método solvotermal, pero altamente cristalinas, químicamente uniformes y protegidas por un recubrimiento de grafito, que las hace idóneas para la incorporación a matrices poliméricas ya que las hace más estables térmica y químicamente³; adicionalmente la escalabilidad y la producción en masa por este método de síntesis son viables.

2.2.1 MONTAJE DE SÍNTESIS ORIGINAL

En esta sección se describe la obtención de nanopartículas aleadas de FeCo protegidas con una capa de grafito mediante un método de síntesis de reducción en estado sólido que se sirve de una condición deficiente de carbono para recubrir las nanopartículas mediante CVD⁴. Se estudiaron las variables del método de síntesis que influyen en las propiedades finales de las nanopartículas y en el rendimiento de su producción; a su vez se evaluó la versatilidad del método en cuanto a la posibilidad de síntesis de otro tipos de nanopartículas bimetálicas (FeNi/G y NiCo/G, sección 2.1.3) y el tipo de comportamiento magnético que puede ser obtenido al variar parámetros como la concentración de precursores y rampas de calentamiento. Adicionalmente se estudió la escalabilidad del método de síntesis para determinar si es posible su aplicación para la obtención de nanopartículas en grandes cantidades; como es requerido para la aplicación en el desarrollo de nanocompuestos. El procedimiento de síntesis se divide en tres etapas: Preparación de precursor, reducción de precursores y formación de partículas, y eliminación del soporte de SiO₂. A continuación se describen cada una de ellas.

2.2.1.1 Preparación del precursor

El polvo precursor de la síntesis fue preparado a partir de la impregnación de nanopartículas de dióxido de silicio amorfo (*Aerosil 300, Degussa-Hüls*) con 50 mililitros de disolución de sales precursoras en metanol (*CH₄O_Chromasolv, Sigma_aldrich*). Como sales precursoras se utilizaron nitrato de hierro (*Fe(NO₃)₃·9H₂O, pureza 98+%, Sigma_aldrich*) y nitrato de cobalto (*Co(NO₃)₂·6H₂O, pureza 98%, Sigma_aldrich*), en relación Fe:Co/0.5:0.5 y 0.043 g de FeCo:g de SiO₂. La dispersión SiO₂+sales precursoras fue sonicada durante una hora en baño de ultrasonidos a temperatura ambiente. La dispersión homogénea se sometió a calentamiento (alrededor de 75°C) hasta evaporar todo el metanol. El sólido seco obtenido fue molido en mortero de ágata hasta la completa destrucción de los aglomerados formados durante el calentamiento. En la tabla 2.1. se listan las cantidades de reactivos usados en la preparación del precursor.

Tabla 2.1. Cantidades de reactivos usados en la síntesis de las nanopartículas de FeCo/grafito.

Reactivo	Cantidad
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.145 g
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.105 g
Aerosil 300	1 g
Metanol	50 ml

2.2.1.2 Montaje experimental

El montaje experimental utilizado a escala de laboratorio consta de un horno con control de temperatura, un reactor de cuarzo tubular de 8 mm de diámetro y conexiones de acero inoxidable con entrada de 1/8 para el transporte de gases. La síntesis de las nanopartículas se llevó a cabo a partir de un polvo precursor preparado como se explicó anteriormente. En la figura 2.3 se presenta un esquema del montaje experimental usado en la síntesis.

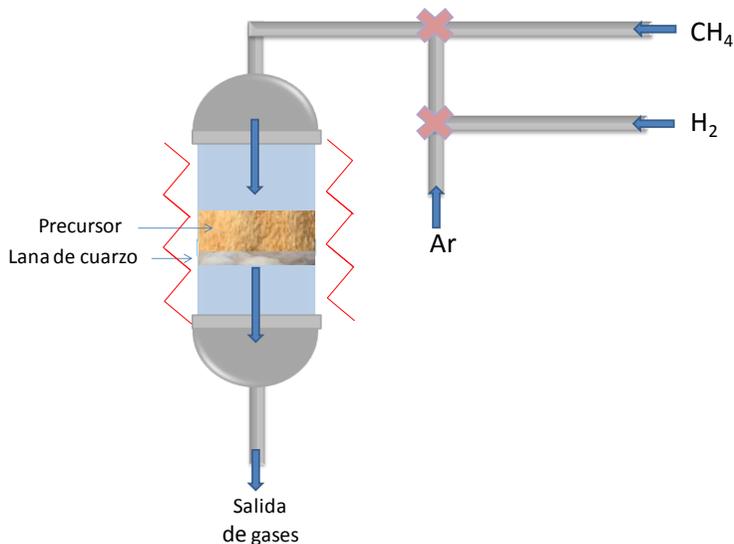


Figura 2.3. Montaje experimental a escala laboratorio de la síntesis de nanopartículas de FeCo/G.

2.2.2 REDUCCIÓN DE LOS PRECURSORES Y FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS RECUBIERTAS CON GRAFITO.

En el reactor de cuarzo se cargaron aproximadamente 120 mg de la mezcla impregnada preparada. Se usó argón como gas inerte para verificar el buen sellado del reactor con las tuberías y descartar posibles fugas. Posteriormente se purgaron las tuberías con metano para asegurar la completa ausencia de oxígeno en las líneas antes de iniciar el tratamiento térmico. El caudal de flujo de todos los gases usados en la síntesis se fijó en 100 ml/min.

Una vez el sistema se encontraba completamente sellado se procedió a iniciar el programa de temperaturas para la reducción en atmósfera de hidrógeno (*ALPhagaz mix5% H_2 /Ar*). Se calentó el horno desde 25 °C hasta 800 °C usando una rampa de calentamiento de 6.5 °C/min. Una vez alcanzados los 800 °C se cambió el gas de alimentación de mezcla de H_2 /Ar a metano (*99,5% de pureza, Praxair*) y se mantuvo el flujo de metano durante 5 minutos a temperatura constante de 800 °C para permitir la creación de la capa de grafito que recubrirá las nanopartículas de FeCo.

En la tabla 2.2 se plantean las reacciones redox⁵ que tendrían lugar en el sistema de acuerdo a las condiciones de operación y los cambios observados en éste durante la síntesis.

Tabla 2.2. Reacciones redox para la obtención de las nanopartículas de FeCo/G.

Paso	Reacción
Reducción de especies metálicas	$Fe^{+3} + 3e^- \leftrightarrow Fe$ $Co^{+2} + 2e^- \leftrightarrow Co$
Oxidación del H_2	$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$
	$2Fe^{3+} + 3H_2 \leftrightarrow 2Fe + 6H^+$ $Co^{2+} + H_2 \leftrightarrow Co + 2H^+$
Reacciones con otras especies	$NO_3^- + 2H^+ + e^- \leftrightarrow NO_2\uparrow + H_2O$ $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$
	$2NO_3^- + 2H^+ + H_2 \leftrightarrow 2NO_2\uparrow + 2H_2O$
	Reacción global
	$Fe(NO_3)_3 + Co(NO_3)_2 + 5H_2 \leftrightarrow FeCo + 5NO_2 + 5H_2O$

La presencia de óxidos de nitrógeno se comprobó en el reactor escalado, mediante la generación de un gas de color marrón-naranja; tal y como se muestra en la Figura 2.4.

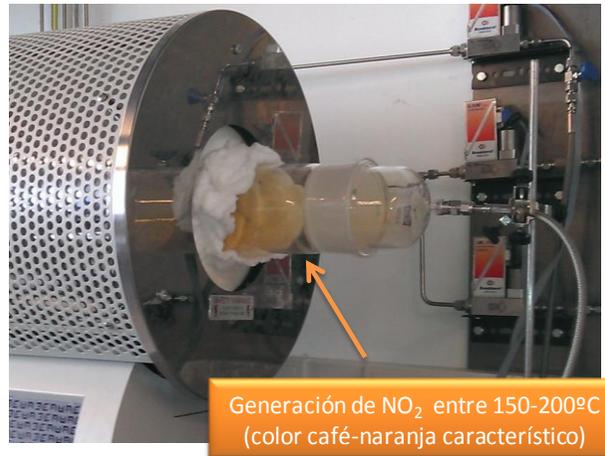


Figura 2.4. Generación de gas color café-naranja durante la síntesis de nanopartículas de FeCo/G.

Finney E.E. y Finke R. G. resumen en su review diferentes experimentos de nucleación y crecimiento de nanoclústeres de metales de transición que han sido reportados en la literatura: LaMer, la organización de Turkevich, Finke-Watzky de 2 etapas y 4 etapas, formación de nanoclústeres de Pt, Pd y Ag de Henglein y estudios de Bönnemann, entre otros⁶. De los anteriores, el que más se asemeja a nuestro sistema por las especies presentes, reactivos iniciales y la morfología de las partículas obtenidas es el de Finke-Watzky de 2 etapas, cuyo mecanismo de nucleación y crecimiento describe la reducción de sales de metales de transición bajo la presencia de H_2 , la cual consiste en una lenta y continua nucleación, seguida por una rápida y autocatalítica (no difusión controlada) etapa de crecimiento superficial⁶ con la forma general que se presenta en la tabla 2.3. A partir de esta forma general se ha propuesto el mecanismo de nucleación y crecimiento (misma tabla) que podría tener lugar durante la síntesis de nanopartículas de FeCo/G descrita en este apartado.

A pesar de que distintos modelos experimentales y teóricos han sido propuestos y estudiados, actualmente se encuentran en la literatura desacuerdos sobre lo que ocurre primero: la reducción de la especie metálica a zero-valente o la formación del núcleo crítico a partir de las distintas especies^{6, 7}.

Tabla 2.3. Forma general y propuestas del mecanismo de nucleación y crecimiento de nanoclusters metálicos de Finke-Watzky

Mecanismo de nucleación y crecimiento de Finke-Watzky		
Forma general	Forma para una especie metálica*	Forma para la obtención de nanopartículas de FeCo*
$A \xrightarrow{H_2} B$	$Fe^{III} \xrightarrow{H_2} Fe^0$	$Fe^{III} \xrightarrow{H_2} Fe^0$
$A+B \xrightarrow{H_2} B_2$	$Fe^{III} + Fe^0 \xrightarrow{H_2} Fe^0_2$	$Co^{II} + Fe^0 \xrightarrow{H_2} FeCo^0$
$A+B_2 \xrightarrow{H_2} B_3$	$Fe^{III} + Fe^0_2 \xrightarrow{H_2} Fe^0_3$	$Fe^{III} + FeCo^0 \xrightarrow{H_2} Fe_2Co^0$
$A+B_2 \xrightarrow{H_2} B_3$	$Fe^{III} + Fe^0_3 \xrightarrow{H_2} Fe^0_4$	$Co^{II} + Fe_2Co^0 \xrightarrow{H_2} FeCo^0_2$
.	.	.
.	.	.
$A+B_n \xrightarrow{H_2} B_{n+1}$	$Fe^{III} + Fe^0_n \xrightarrow{H_2} Fe^0_{n+1}$	$Co^{II} + Fe_nCo_{n-1}^0 \xrightarrow{H_2} FeCo^0_n$

*Mecanismos propuestos

La generación de la capa de grafito ocurre a partir de la descomposición catalítica del metano. El proceso puede ser explicado de manera similar al mecanismo de crecimiento de nanotubos de carbono a partir del modelo de Tips “*Tips growth*” cuando tiene lugar una rápida desactivación del catalizador (en este caso nanopartículas bimetalicas)⁸. Básicamente, la reacción de descomposición del metano tiene lugar en la superficie de las nanopartículas produciendo átomos de carbono y moléculas de hidrógeno, tal y como describe la reacción endotérmica: $CH_4 \leftrightarrow C+H_2$ cuya energía absorbida es de 18 kcal/mol CH_4 (75 kJ/mol) y sus mecanismos de reacción propuestos se describen en la tabla 2.4. Los átomos de carbono depositados en la superficie de las nanopartículas se disuelven y difunden a través de las nanopartículas metálicas⁹. Cuando se alcanza la supersaturación el carbón precipita como una capa de grafito en la interfase entre la nanoaleación y el soporte de SiO_2 (ya que es la zona con menor concentración de la especie C). La capa de carbono formada permite desprender las partículas formadas del soporte de SiO_2 alejándola a medida que el nanotubo/nanofibra es formada; sin embargo, si la descomposición del metano tiene lugar a altas temperaturas (800 °C) la velocidad de descomposición del metano es muy alta, el carbón encapsula las partículas produciéndose una rápida desactivación del catalizador

(nanopartículas generadas), éste fenómeno es conocido como “*coking*”⁸. La estructura química del material carbonáceo depositado depende de la temperatura de encapsulación y puede variar entre film polimérico (<500 °C), carbón amorfo (>450 °C), y carbón grafitico (>600 °C), que correspondería al presente caso.

Tabla 2.4. Mecanismos de descomposición del metano en superficie catalítica reportados en la literatura⁸.

Mecanismo con inicio de adsorción de metano no disociado.	Mecanismo con inicio de adsorción de metano disociado.
<ol style="list-style-type: none"> 1. $\text{CH}_4 + \text{I} (\text{sitio vacante}) \leftrightarrow \text{CH}_4 (\text{Ad})$ 2. $\text{CH}_4 (\text{ad}) \leftrightarrow \text{CH}_3 (\text{ad}) + \text{H} (\text{ad})$ 3. $\text{CH}_3 (\text{ad}) \leftrightarrow \text{CH}_2 (\text{ad}) + \text{H} (\text{ad})$ 4. $\text{CH}_2 (\text{ad}) \leftrightarrow \text{CH} (\text{ad}) + \text{H} (\text{ad})$ 5. $\text{CH} (\text{ad}) \leftrightarrow \text{C} (\text{ad}) + \text{H} (\text{ad})$ 6. $\text{C} (\text{ad}) \leftrightarrow \text{C} (\text{disuelto})$ 7. $2\text{H} (\text{ad}) \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{I}$ 	<ol style="list-style-type: none"> 1. $\text{CH}_4 + \text{I} (\text{sitio vacante}) \leftrightarrow \text{CH}_3 (\text{ad}) + \text{H} (\text{ad})$ 2. $\text{CH}_3 (\text{ad}) \leftrightarrow \text{CH}_2 (\text{ad}) + \text{H} (\text{ad})$ 3. $\text{CH}_2 (\text{ad}) \leftrightarrow \text{CH} (\text{ad}) + \text{H} (\text{ad})$ 4. $\text{CH} (\text{ad}) \leftrightarrow \text{C} (\text{ad}) + \text{H} (\text{ad})$ 5. $\text{C} (\text{ad}) \leftrightarrow \text{C} (\text{disuelto})$ 6. $2\text{H} (\text{ad}) \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{I}$

2.2.2.1 Eliminación del soporte de SiO₂

El material así obtenido se pasó a un proceso de lavado y digestión con ácido fluorhídrico (*HF al 40% Scharlau*) para eliminar el dióxido de silicio usado como soporte de las nanopartículas y aquellas nanopartículas no recubiertas con la capa de grafito, que en contacto con aire tienden a oxidarse. Después de 2 a 3 lavados los restos de ácido fluorhídrico fueron neutralizados con CaCO₃. Las nanopartículas resultantes fueron lavadas con agua ultrapura, y separadas magnéticamente. En la figura 2.5 se resume el procedimiento de síntesis completo de las nanopartículas bimetálicas.

La aleación esperada conforme a las cantidades iniciales (equivalente al 50% de Fe atómico) es Fe₅₀Co₅₀. La fase cristalina de la aleación de acuerdo con la temperatura de trabajo y el diagrama bifásico del Fe-Co debería ser cúbica (αFeCo).



Figura 2.5. Esquema de procedimiento de síntesis de nanopartículas de FeCo/G.

2.2.3 MONTAJES DE SÍNTESIS ESCALADOS

La necesidad de obtener mayores cantidades de nanopartículas ha orientado uno de los objetivos de esta tesis al análisis de la escalabilidad del proceso de síntesis en estado sólido que se sirve de la condición deficiente de carbono para recubrir las partículas con grafito, ya descrita en la sección anterior del presente capítulo.

En el primer paso de escalado se pasó de procesar 120 mg de precursor a procesar 1200 mg por batch. El montaje experimental utilizado para un escalado de 10 veces, consta de un horno tubular *Carbolite MTF 12/38/250* con longitud de tubo de horno de 30 cm, diámetro del tubo de horno 38 mm y diámetro de tubo de cuarzo 25.4 mm; con conexiones de acero inoxidable con entrada de 1/8 para el transporte de gases. El reactor de cuarzo lleva en el centro tres “muecas” para sostener la lana de cuarzo y soportar mediante ella el polvo precursor. A diferencia del montaje original que se presenta en la figura 2.4, la posición del horno de cuarzo en este montaje es horizontal. En la figura 2.6 se presenta un esquema del montaje experimental usado en el escalado de la síntesis.

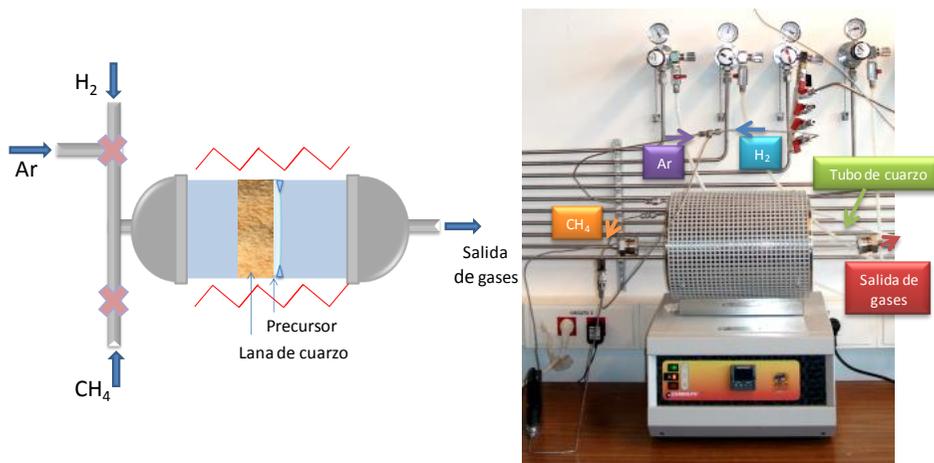


Figura 2.6. Montaje experimental de la síntesis de nanopartículas de FeCo/G_{escalado1}.

El polvo precursor impregnado se preparó de acuerdo a las condiciones y cantidades descritas en la sección 2.2.1.1. A fin de mejorar la dispersión de los precursores sobre el lecho de SiO₂ se empleó un equipo de ultrasonidos *bielscher UP400S* con sonda de 3 mm de diámetro en punta; operado al 80% de amplitud y 0.75 de ciclo, durante 1 hora. La mezcla seca impregnada fue molida y almacenada.

En el reactor de cuarzo se cargaron aproximadamente 1200 mg de la mezcla impregnada. Se verificó el sellado del reactor con argón y se purgó el sistema con metano antes de iniciar la síntesis. El caudal de flujo de todos los gases usados en la síntesis se fijó en 800 ml/min, y a diferencia del montaje original, fue posible, gracias a la disponibilidad de las instalaciones, trabajar con hidrógeno puro (H₂ al 99,9%). El rango de temperaturas de tratamiento y velocidad de calentamiento se mantuvieron en 25-800 °C y 6.5 °C/min, respectivamente. Las condiciones de deposición de grafito se mantuvieron en 800 °C y 5 minutos.

El material obtenido se pasó al proceso de eliminación del soporte de SiO₂ con HF, pero a fin de agilizar la digestión en lugar de realizar lavados sucesivos como fue descrito en la sección 2.2.2.1, se utilizó agitación magnética para acelerar el ataque de SiO₂. Los restos de HF fueron neutralizados con CaCO₃ y las nanopartículas resultantes fueron lavadas con agua ultrapura, y separadas magnéticamente.

En el segundo paso de escalado se pasó de procesar 1200 mg a 12 g de precursor por batch, un escalado de 100 veces respecto al proceso original (1.2 g

de precursor). El nuevo montaje consta de un horno tubular *Carbolite CTF 12/65/550* con longitud de tubo de horno de 75 cm, diámetro de entrada del horno modificado de 65 a 114 mm para ajustar al tamaño del reactor de cuarzo de 110 mm de diámetro, con conexiones de cuarzo con entrada de 1/4 para el transporte de gases. A diferencia de los anteriores montajes, para la protección durante enfriamiento de las partículas generadas, en lugar de argón se utilizó nitrógeno (N_2 99,9% Praxair), de acuerdo con la disponibilidad de líneas de gases del laboratorio. Los flujos de gases se fijaron de acuerdo a la capacidad de los controladores de flujos disponibles; de este modo el flujo de H_2 se fijó en 800 ml/min, el de CH_4 en 1000 ml/min y el de N_2 en 150 ml/min. En la figura 2.7 se presenta el montaje experimental usado en el segundo paso de escalado de la síntesis. El reactor se operó en el rango de temperaturas de 25 a 800 °C, bajo la misma rampa de calentamiento de 6.5 °C/min. Las condiciones de deposición de grafito se fijaron en 800 °C y 20 minutos.



Figura 2.7. Montaje experimental de la síntesis de nanopartículas de $FeCo/G_{escalado2}$.

2.3 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE $FeNi/G$ Y $NiCo/G$

Adicional a la síntesis de nanopartículas de $FeCo/G$ se sintetizaron nanopartículas de $FeNi/G$ y $NiCo/G$; mediante la extensión del método de síntesis de $FeCo/G$ a otras partículas bimetálicas usando el montaje

correspondiente al primer escalado (figura 2.6). En éste caso se utilizó además de los nitratos de hierro y cobalto, nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, pureza 98%, Sigma_aldrich), en las proporciones requeridas según el tipo de nanopartículas a sintetizar. En la tabla 2.5 se resumen las reacciones redox⁵ que tendrían lugar para la generación de estas nuevas partículas.

Tabla 2.5. Reacciones redox para la obtención de las nanopartículas de FeNi/G y NiCo/G.

Paso	Reacción
Reducción de especies metálicas	$Fe^{+3} + 3e^- \leftrightarrow Fe$ $Co^{+2} + 2e^- \leftrightarrow Co$ $Ni_2 + 2e^- \leftrightarrow Ni$
Oxidación del H_2	$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$
Reacciones con otras especies	$NO_3^- + 2H^+ + e^- \leftrightarrow NO_2 \uparrow + H_2O$ $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$
Reacciones globales	
Producción FeNi: $Fe(NO_3)_3 + Ni(NO_3)_2 + 5H_2 \rightarrow FeNi + 5NO_2 + 5H_2O$	
Producción NiCo: $Ni(NO_3)_2 + Co(NO_3)_2 + 8H_2 \rightarrow NiCo + 4NO_2 + 8H_2O$	

2.4 PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS

Para la obtención de los nanocompuestos se utilizaron diferentes equipos y procedimientos que involucran la incorporación de las nanopartículas a las matrices poliméricas; mediante dispersión y mezclado en fundido, y el acabado de probetas mediante inyección, termoconformado y troquelado. A continuación se describe brevemente el funcionamiento de éstos equipos y las condiciones de manejo y procesado utilizadas habitualmente en el desarrollo de la tesis.

2.4.1 MÉTODO DE DISPERSIÓN EN SOLUCIÓN: SONDA DE ULTRASONIDOS

Básicamente, la sonicación consiste en aplicar la energía del sonido (generalmente ultrasonidos) para agitar las partículas, moléculas y componentes de una sustancia con diversos fines científicos o industriales: Dispersión, homogenización, desintegración, limpieza, calentamiento, rompimiento de interacciones moleculares y eliminación de gases disueltos, entre otros.

La dispersión mediante sonda de ultrasonidos se utilizó en la preparación de muestras para observaciones mediante TEM. Adicionalmente se utilizó para la preparación de precursores de síntesis de las nanopartículas magnéticas y para la preparación de nanocompuestos mediante disolución de la matriz polimérica y dispersión de nanopartículas en ella. El equipo de ultrasonidos *hielscher UP400S* utilizado en el desarrollo de esta tesis se presenta en la figura 2.8. El equipo está compuesto por un transductor ultrasónico, una sonda sonicadora y una caja/soporte aislante.



Figura 2.8. Equipo de sonicación utilizado en el procesado de nanocompuestos.

Durante el funcionamiento del equipo de ultrasonidos una corriente eléctrica transmite su energía al transductor ultrasónico (un sistema mecánico que la convierte en vibraciones de alta intensidad que generan ondas de ultrasonido mediante la oscilación de transductores piezoeléctricos con una frecuencia aproximada de 20 kHz), la sonda de ultrasonidos o sonotrode genera a su vez, vibraciones en la sustancia objetivo.

El equipo de ultrasonidos utilizado cuenta con sondas de diámetro de 3 a 40 mm con diferente densidad de poder acústico, las sondas más utilizadas de diámetros 3 y 14 mm presentan densidad de poder acústico de 460 y 105 W/cm², respectivamente. La amplitud del sistema oscilatorio puede ser ajustada entre 20 y 100%. Del mismo modo, es posible trabajar en modo pulsado, donde el factor del modo pulsado puede ser variado entre 10 y 100%.

2.4.2 MÉTODO DE MEZCLADO EN FUNDIDO: MICROEXTRUSORA Y MICROINYECTORA DSM

Uno de los métodos utilizados para la incorporación de las nanopartículas a la matriz polimérica utilizado en el desarrollo de esta tesis ha sido el mezclado mecánico de los polímeros en estado fundido con las nanopartículas en un equipo de extrusión.

Cuando se trata de polímeros amorfos, la temperatura de mezclado debe estar por encima de la temperatura de transición vítrea T_g (ver apéndice B2) de cada uno de los constituyentes de la mezcla (temperatura de reblandecimiento), en el caso de trabajar con polímeros semicristalinos la temperatura de procesamiento debe ser mayor a la temperatura de fusión del polímero T_m .

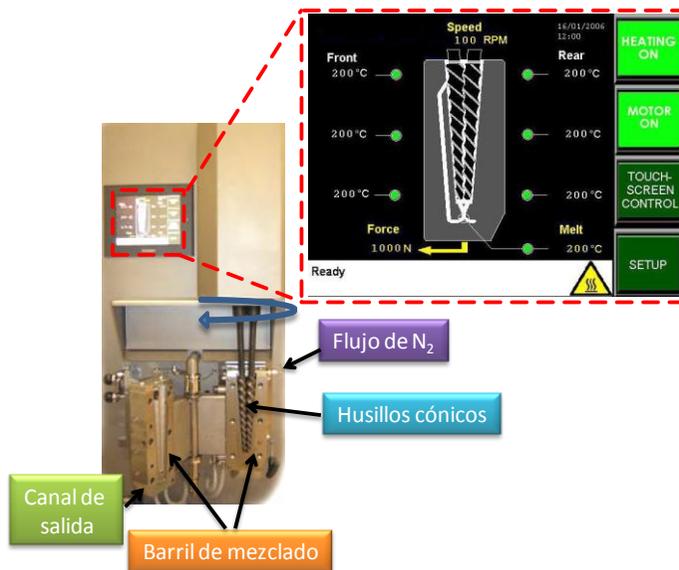


Figura 2.9. Equipo de extrusión utilizado en el procesamiento de nanocompuestos.

El proceso de mezclado en fundido consiste en fundir un polímero (que generalmente se encuentra en estado sólido) calentándolo hasta su temperatura de reblandecimiento o fundido. En un equipo de extrusión, el calentamiento se realiza mediante resistencias eléctricas localizadas en las paredes de un barril o cilindro en el cual el polímero se mezcla mediante el giro de uno o dos husillos cónicos¹⁰. En la figura 2.9 se presenta el equipo utilizado para el procesamiento de los nanocompuestos durante el desarrollo de esta tesis: la microextrusora *DSM Xplorer, modelo 2005* está compuesta de un barril con capacidad de procesar hasta 15 ml de mezcla mediante el giro corrotacional de 2 husillos cónicos, seis zonas

de calentamiento; 3 en la zona delantera y 3 en la trasera. Adicionalmente cuenta con un canal de recirculación que permite mejorar el mezclado y la homogenización del fundido, y con un canal mediante el cual se inyecta flujo de N_2 durante el mezclado, a fin proteger la mezcla de posibles degradaciones típicas de atmósferas oxidativas. La mezcla fundida es posteriormente descargada mediante el canal de salida donde generalmente se sitúa una boquilla de 2 mm de diámetro, donde al salir el material fundido recibe la forma de la boquilla.

Los husillos juegan un papel muy importante durante el procesado de los nanocompuestos ya que son los encargados de transportar el material, fundirlo, homogeneizarlo térmica y mecánicamente, distribuir las nanopartículas en el fundido, y descargar el fundido sin degradarlo. Dependiendo del estado térmico de los polímeros que se mezclan, se pueden producir altos esfuerzos de cizalla que pueden dar inicio a reacciones de degradación con la generación de radicales libres. Por otro lado, si el fundido del polímero no es completo por diferencias térmicas y presenta zonas sin fundir, la mezcla final presentará una gran falta de homogeneidad, y en especial diferencias radiales en temperatura y mala distribución de color y/o presencia de aglomerados. Las diferencias radiales de temperatura generan vetas de color, formación de nódulos, discrepancias en peso y diferencias localizadas en la resistencia mecánica.

Un fundido perfectamente homogéneo es el requisito más importante para obtener piezas de alta calidad moldeadas por inyección y compresión.

El moldeo por inyección es el método de moldeo más usado en la industria de los plásticos y consiste a grandes rasgos, en fundir un material plástico e introducirlo a presión en las cavidades de un molde que posteriormente se enfría hasta una temperatura apta a la cual las piezas puedan extraerse sin deformarse¹⁰.

Algunos de los nanocompuestos preparados mediante extrusión se pasaron en estado fundido a la inyectora y fueron inyectados en un molde de probeta tipo halterio, a fin de caracterizar y evaluar su comportamiento mecánico. Para la inyección de las probetas se utilizó una *microinyectora DSM de 10cc*. El equipo de inyección se compone básicamente de tres unidades: Un cilindro de presión, un barril de inyectora con capacidad de 10ml y un soporte de molde. Los dos últimos están equipados con resistencias que permiten calentar y mantener las temperaturas de inyección y de moldeo requeridas. En el caso del barril la máxima temperatura de operación son 350 °C y en el caso del molde son 200 °C. Como se dijo anteriormente, el cilindro de presión se encarga de “introducir” mediante el pistón de la inyectora el polímero en estado fundido en las cavidades del molde, donde el material se enfría y se obtiene la forma

deseada. Las presiones y los tiempos de inyección pueden ser controlados, permitiendo trabajar en el rango de presiones de 0.1 hasta 16 bares. En la figura 2.10 se presenta el equipo de inyección utilizado.

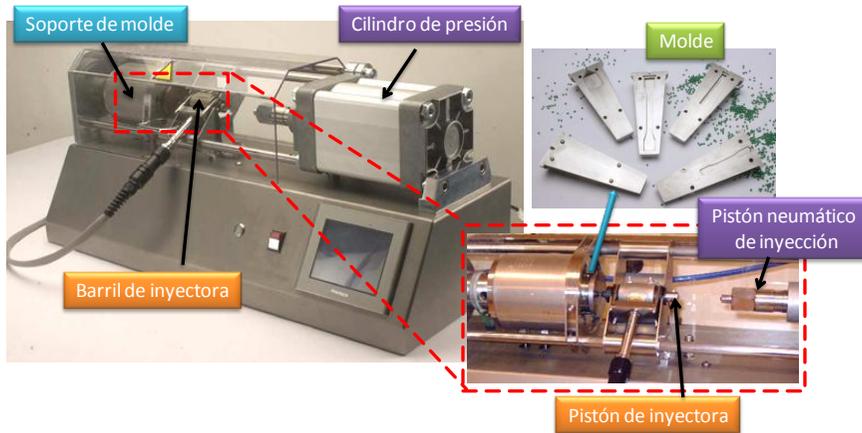


Figura 2.10. Equipo de inyección utilizado en el procesado de nanocompuestos.

En el moldeo por inyección son relevantes las características reológicas de los polímeros así como su peso molecular y distribución, la cristalinidad, la T_g y la estabilidad dimensional y térmica.

2.4.3 TERMOCONFORMADO Y TROQUELADO

El moldeo por compresión se utiliza principalmente para el conformado de plásticos termoestables. Sin embargo, cuando se quieren dar formas determinadas que no son posibles conseguir mediante moldes de inyección o extrusión, la técnica del moldeo por compresión se utiliza con termoplásticos¹⁰. En la presente tesis el moldeo por compresión se utilizó para preparar placas de nanocompuestos elastoméricos y a partir de ellas obtener probetas para la caracterización mecánica del material. Se utilizó una *prensa uniaxial isotérmica KCM Modelo TP-250/200/1VAC* que se presenta en la figura 2.11. Se trata de una prensa hidráulica que está compuesta de dos platos de prensado, un plato superior fijo y un plato inferior móvil, una campana de vacío y un tablero de control. Para alcanzar la temperatura de reblandecimiento y fusión de los polímeros los platos de la prensa están equipados con resistencias eléctricas que permiten alcanzar hasta 400 °C. Adicionalmente la prensa cuenta con un sistema de enfriado mediante circulación de agua y/o aire en contacto con los platos.



Figura 2.11. Prensa uniaxial isotérmica utilizado en el procesado de nanocompuestos.

En el procesamiento por moldeo se usa un molde limpio, compuesto por 2 placas protectoras y el molde en sí. El procedimiento de termoconformado consiste en rellenar el interior del molde con el material que se quiere moldear, seguidamente se cierra el molde, se sitúa en los platos calientes de la prensa y después de permitir que el material se funda (cerca de 5 minutos) se aplica presión, dándole forma al material entre los moldes calientes (ver figura 2.12). En ocasiones y dependiendo del material se suele trabajar en vacío y abrir los platos de la prensa un instante para desgasificar permitiendo la salida de humedad y materiales volátiles que pudieran haber quedado atrapados durante el fundido. Finalmente se aplica toda la presión al molde caliente y se mantiene el tiempo necesario hasta enfriar el molde hasta una temperatura apta que permita desmoldar el material sin deformarlo.



Figura 2.12. Molde usado con la prensa uniaxial isotérmica para el procesado de nanocompuestos.

Una troqueladora es un equipo a partir del cual se puede cortar papel, cartón, cuero, madera o plástico mediante un pistón neumático conectado a un troquel (plantilla con flejes filosos). Para el troquelado de un material se debe tener un troquel, cuya plantilla esté de acuerdo con la forma que se quiere obtener; se fija el troquel en el pistón neumático y se procede a realizar los cortes sobre una “placa” del material objetivo, tal y como una imprenta que imprime sucesivas páginas de papel. Mediante la *troqueladora neumática IDM* que se presenta en la figura 2.13 se obtuvieron probetas de tracción tipo halterio a partir de las placas de nanocompuestos termoconformadas mediante prensado.

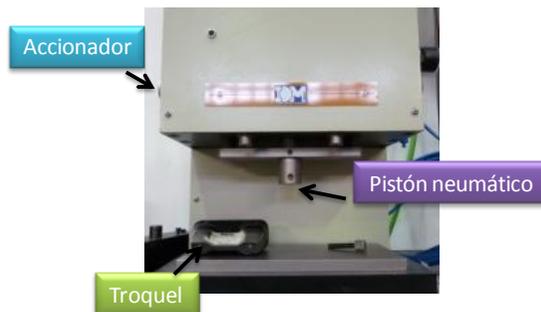


Figura 2.13. Troqueladora neumática.

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.5.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS

2.5.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X se empleó para estudiar la cristalinidad, la pureza y la estructura de las nanopartículas sintetizadas. Esta técnica también fue utilizada para determinar el tamaño medio de cristalita y estimar el parámetro de red del sistema cristalino de cada tipo de partícula.

Condiciones de medida

Durante el desarrollo de la presente tesis se utilizó un difractómetro de polvo de rayos X. El difractómetro *RygaKu/Max System RU 300* se operó a 40 Kv y 80 mA de corriente con un monocromador de grafito y radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda =$

0.15405 nm). Los difractogramas se registraron a temperatura ambiente entre 10 y 80° (valores de 2θ) con velocidad de 0.3 °/min. Para el difractómetro se tomó aproximadamente de cada muestra, 8 mg de polvo y se depositó sobre un portamuestras de silicio de forma cuadrada.

Las fases cristalinas presentes en las muestras fueron determinadas mediante comparación directa con bases de datos de patrones de difracción.

Fundamento físico de la difracción

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética con longitud de onda entre los 10 y 0.01 nm; apareciendo en el espectro electromagnético entre los rayos γ y el ultravioleta.

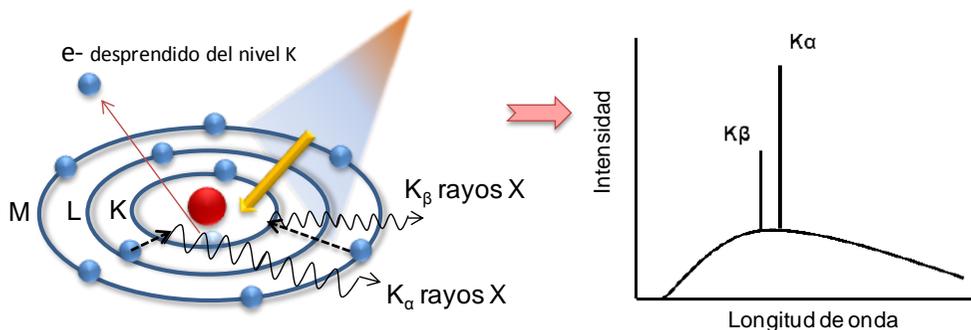


Figura 2.14. Generación de rayos X y el posterior espectro de rayos X del Cu.

La difracción de rayos X es un fenómeno físico que se produce al interactuar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, similar al de la distancia interplanar de los átomos, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio^{11,12}. Los rayos X pueden ser producidos por distintos procesos que permiten la obtención de rayos X monocromáticos; aquí, los electrones se desaceleran tras la colisión con un metal referencia, generalmente cobre (Cu). Si un electrón de los rayos X generados contiene suficiente energía, este es capaz de desprender un electrón de la capa más interna del material cristalino; como consecuencia, electrones de niveles de energía más alta rellenan la vacancia emitiendo rayos X al bajar de nivel. En la figura 2.14 se esquematiza este proceso, donde un electrón de un orbital más

externo (2p o 3p) baja para ocupar la vacancia del nivel 1s, y la energía liberada en este proceso aparece como radiación X. Esta transición posee valores de longitud de onda fijos. Para el caso del Cu la transición entre los orbitales 2p→1s es conocido como K_{α} y tiene una longitud de onda de 1.5418Å; entre los orbitales 3p→1s es llamado K_{β} y tiene un valor de 1.3922Å¹³.

La difracción solo se da en determinados ángulos de acuerdo con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

Donde λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, θ es el ángulo que forman el haz incidente y los planos cristalinos, n es un número entero y d_{hkl} es la distancia entre planos cristalinos (ver figura 2.15). El patrón de difracción depende de la estructura cristalina de la muestra y de los átomos que la forman.

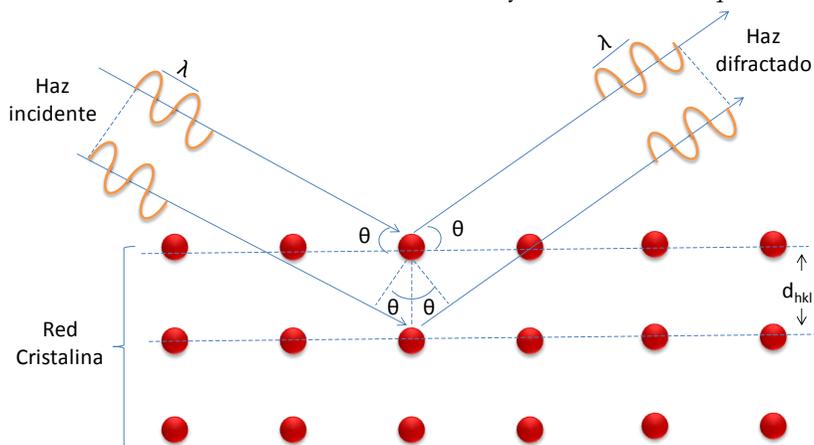


Figura 2.15. Esquema de la difracción de rayos X por los planos de átomos.

Un difractómetro de rayos X está compuesto por una fuente de energía que suele ser un ánodo giratorio que produce un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, un monocromador que aísla el haz de rayos X producido, un colimador que alinea el haz de rayos X, un goniómetro giratorio donde se sitúa la muestra cristalina y que permite posicionarla en diferentes ángulos con respecto al haz y un detector que es el encargado de grabar o recoger el patrón de difracción. En la figura 2.16 se presenta un diagrama esquemático del difractómetro de rayos X operado en modo reflexión.

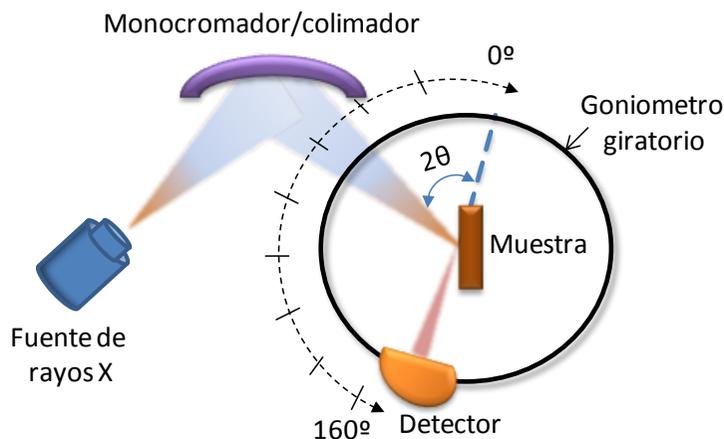


Figura 2.16. Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X.

El tamaño cristalino de las partículas (D_{DRX}) se calculó utilizando la ecuación de Scherrer (2.2)

$$D_{DRX} = \frac{k\lambda}{B_C \cos \theta} \quad (2.2)$$

Donde B_C es la anchura del pico que en el difractograma posee mayor intensidad, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X (para este caso es la línea $\text{CuK } \alpha = 1,5406 \text{ \AA}$), θ es el ángulo donde tiene lugar la difracción y k es una constante que depende de la estructura cristalina del material analizado.

Adicionalmente a través de esta técnica, se calculó para todas las nanopartículas sintetizadas el parámetro de celda unidad mediante la expresión 2.3 para cristales cúbicos:

$$d_{hkl} = a / \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (2.3)$$

Donde d es la distancia interplanar y se puede obtener a partir de la ley de Bragg, hkl son los índices de Miller de los planos cristalográficos y a es el parámetro de la celda unidad.

2.5.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Mediante el análisis termogravimétrico se caracterizaron tanto las nanopartículas como los nanocompuestos. En el caso de las nanopartículas de Fe_3O_4 se usó

además para determinar la concentración de nanopartículas en el disolvente. En el caso de las nanopartículas bimetálicas recubiertas con grafito, el análisis termogravimétrico reveló el contenido de grafito, así como la estabilidad de las nanopartículas en atmósfera oxidativa.

Preparación de la muestra

Para realizar los análisis termogravimétricos se utilizó una cantidad de muestra entre 2 y 10 mg. Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en un equipo *Pyris1 TGA de Perkin Elmer* (ver figura 2.20). Los barridos de temperatura, en general se realizaron desde una temperatura inicial de 30 °C hasta una temperatura final de 900 °C con rampas de calentamiento típicas de 5 a 20 °C/min y en presencia de un flujo de 20 ml/min de N₂ u O₂.

Fundamento físico del TGA

La técnica de análisis termogravimétrico se basa en la continua medición de la masa de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo bajo una atmósfera adecuada que puede ser aire estático, dinámico o gases: O₂, N₂, Ar o H₂.

El equipo de termogravimetría consta de una balanza analítica muy sensible para registrar pequeñas variaciones del peso de la muestra, un horno que es el lugar donde se lleva a cabo el calentamiento de la muestra a una velocidad controlada, un sistema de gas de purga que proporciona una atmósfera inerte o reactiva y un microprocesador que controla el instrumento en todo momento y adquiere y visualiza los datos¹⁴.

2.5.1.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

A fin de caracterizar los posibles cambios estructurales que pueden presentar las nanopartículas con la variación de la temperatura, se realizaron ensayos de DSC de las muestras en polvo de las nanopartículas bimetálicas sintetizadas.

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica que tiene como propósito registrar la diferencia entre el cambio de entalpía que ocurre en una muestra y un material de referencia cuando la temperatura de ambos aumenta. Durante el ensayo la muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de hornos independientes,

por lo que se puede medir directamente la diferencia en flujo de calor para mantener una temperatura igual en ambas¹⁵. Generalmente, el programa de temperaturas para un análisis DSC se diseña con una rampa de calentamiento constante de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. Algunos calorímetros DSC permiten trabajar a temperaturas subambientales y bajo diferentes tipos de atmósferas, la más utilizada suele ser N₂ a fin de evitar reacciones con la muestra durante el ensayo. Para la caracterización de las nanopartículas sintetizadas se utilizó el *DSC Diamond de Perkin Elmer*, con rango de operación habitual de -10 °C a 580 °C, rampa de calentamiento de 10 °C/min y atmosfera de N₂.

Preparación de la muestra

Las nanopartículas lavadas y secas tras la digestión con HF, se encapsulan en un crisol de aluminio de 50 µl de volumen, y se sella con una tapa de aluminio con un orificio central. Se prepara adicionalmente una cápsula sellada sin muestra que es utilizada como referencia.

Fundamento físico del DSC

El principio básico de esta técnica se basa en que cuando la muestra experimenta una transformación física o química, por ejemplo una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Por ejemplo, cuando la muestra experimenta procesos exotérmicos (tales como una cristalización) se requiere menos calor para alcanzar la temperatura de la muestra. Con la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC pueden determinar la cantidad de calor absorbido o eliminado durante dichas transiciones. El DSC puede ser utilizado también para determinar la presencia de reacciones y contaminación, entre otras.

2.5.1.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión se empleó para la caracterización morfológica, microestructural y composicional de las nanopartículas. Los estudios se llevaron a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM), campo oscuro anular de gran ángulo (HAADF), análisis en

campo claro (BF), espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS), espectrometría por pérdida de energía de los electrones (EELS) y microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) en un microscopio de transmisión *FEI Tecnai F30* y un microscopio de transmisión de *aberración corregida FEI Titan 60-300*, ambos operados a 300 kV y equipados con sistema de microanálisis EDAX. La adquisición directa de imágenes de nanopartículas se realizó en el microscopio de transmisión *JEOL JEM1010* operado a 100 kV y el *FEI Tecnai T20* operado a 200kV. A partir de estas imágenes se calculó el tamaño de las nanopartículas y su distribución de tamaños de partícula.

Preparación de la muestra

Para visualizar las nanopartículas en el microscopio electrónico de transmisión se prepararon suspensiones diluidas en etanol, mediante ultrasonidos. A continuación, se tomó una gota de esta suspensión con una pipeta *Pasteur* y se depositó sobre una rejilla de cobre y se dejó evaporar el solvente en condiciones ambientales durante 12 horas. La rejilla así preparada se introdujo en el microscopio.

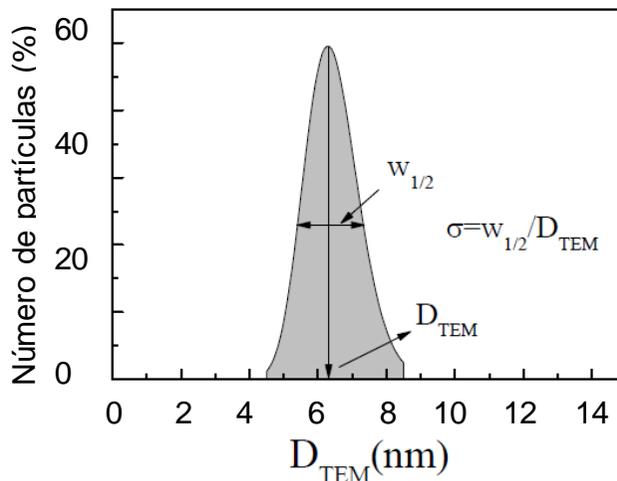


Figura 2.17. Análisis de distribución de tamaños de partículas².

Para realizar el análisis del tamaño de partícula de cada muestra se midió la longitud más grande de cada partícula, de alrededor de 150 partículas con la ayuda del programa *Leica application suit*. El cálculo del tamaño medio de partícula (D_{TEM}) de cada muestra se realizó ajustando los datos a una función de

distribución normal mediante el programa *ORIGIN 8.5*, tal y como se presenta en la figura 2.17.

Fundamento básico del microscopio electrónico de transmisión

El microscopio electrónico se compone de un sistema de vacío, una pantalla donde se proyecta una imagen aumentada de la muestra y una cámara fotográfica o pantalla de ordenador para registrar la imagen. Dentro del sistema de vacío se encuentran un cañón que produce un haz de electrones y un sistema de lentes electromagnéticas¹⁶. El esquema del microscopio electrónico de transmisión se presenta en la figura 2.18. Para la obtención de una imagen, el cañón produce un haz de electrones que es acelerado mediante una diferencia de potencial que puede oscilar entre 80 y 600 KeV. El haz es dirigido y focalizado por las lentes condensadoras hacia la rejilla donde está depositada la muestra. Cuando los electrones interactúan con la muestra una parte de los electrones chocan y “rebotan”, mientras que otros atraviesan la muestra formando una imagen que posteriormente será aumentada y proyectada por las lentes proyectoras.

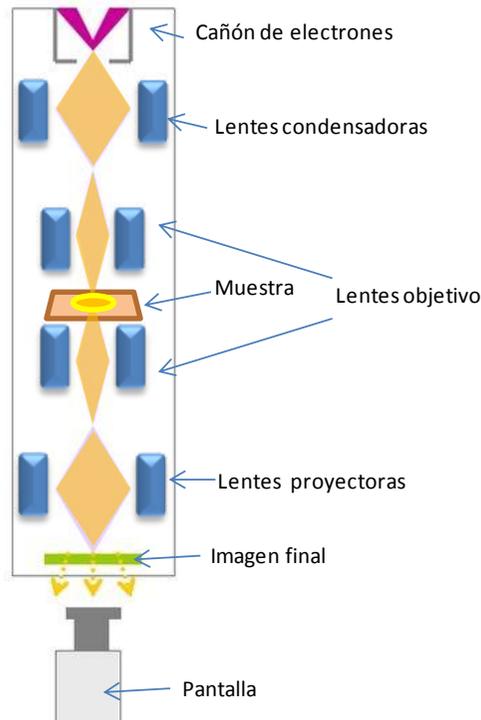


Figura 2.18. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

2.5.1.5 Técnicas complementarias de S-TEM: Espectroscopía de energía de dispersión (EDS) y espectroscopia electrónica de pérdida de energía (EELS).

Tal y como se esquematiza en la figura 2.19 la interacción entre electrones de alta energía y una muestra investigada en un microscopio electrónico, propicia una emisión de electrones y rayos X de los átomos de esta muestra, a partir de los choques entre los electrones del haz incidente y la muestra^{17,16}.

Espectroscopía de energía de dispersión (EDS)

Cuando los electrones interactúan con el specimen de manera inelástica, una pérdida de energía ocurre y distintos tipos de señales son creadas. Una de las más importantes son los rayos X, los cuales permiten obtener y cuantificar la composición química del espécimen. Para la producción de rayos X característicos un haz de electrones con alta energía debe penetrar la capa de electrones más externa del átomo del material a analizar, de modo que éste choque con los electrones de la capa más interna, causando su eyección a través del campo atractivo del núcleo, de tal manera que el átomo ionizado queda en un estado excitado. El átomo ionizado puede retornar a su mínimo de energía mediante el llenado de la vacancia con un electrón de un nivel más externo. Esta transición puede estar acompañada por una emisión de rayos X o de electrones Auger. En ambos casos la energía de emisión es característica de la diferencia de energía de las dos capas de electrones involucradas y es única para cada átomo. El análisis mediante EDS produce un espectro en el cual se presentan las cuentas de rayos X (intensidad) respecto a la energía de rayos X¹³.

Este método permite una resolución espacial muy alta porque la información se obtiene de un volumen de muestra muy pequeño, del orden de unos pocos nanómetros¹⁷. Por eso, se llama también microanálisis de rayos X.

Al emplearlo con microscopios electrónicos de transmisión en modo barrido (en este caso S-TEM), el sistema EDS puede utilizarse para analizar la distribución de elementos a lo largo de una línea (línea de barrido) o dentro de una zona de interés (mapeo).

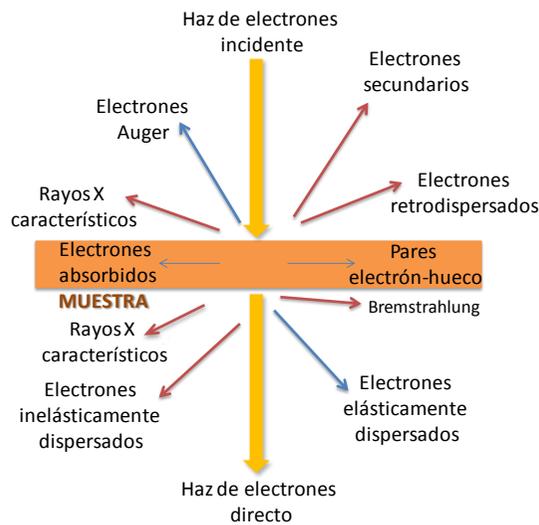


Figura 2.19. Esquema de la interacción de un haz de electrones con la materia.

Espectroscopía electrónica de pérdida de energía (EELS).

La espectroscopía electrónica de pérdida de energía (EELS) es una técnica de caracterización de materiales que estudia el movimiento vibracional de átomos y moléculas en y cerca de la superficie; en resumen, ésta técnica consiste en bombardear la muestra con un haz de electrones con el fin de medir la distribución de energía de los electrones reflejados. Dicha distribución contiene información correspondiente a pérdidas discretas de energía de estos electrones reflejados debido a la excitación de estados vibracionales y plasmones. Provee información del tipo y la estructura geométrica de los compuestos en la superficie de la muestra. A altas energías, el haz transmitido contiene electrones dispersados inelásticamente cuya energía ha sido disminuida en cantidades correspondientes a la frecuencia de absorción característica del sólido. A energías menores, el haz reflejado es monitoreado buscando las mismas transiciones.

2.5.1.6 Técnicas magnéticas

Las medidas magnéticas se realizaron usando 2 configuraciones que se describen brevemente a continuación. Las medidas de susceptibilidad magnética en AC y DC con campos aplicados de hasta 5 T fueron llevados a cabo en un *magnetómetro con dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID) de Quantum*

Desing Inc. Básicamente, este dispositivo se compone de dos módulos principales que son el “*dewar*” junto con la sonda criogénica y la consola asociada de control. El “*dewar*” consta, de fuera hacia dentro; de una pantalla de vacío, un recipiente con helio líquido con su respectiva sonda criogénica; la cual se halla integrada por un imán superconductor con un sistema de detección *SQUID* y por un sistema de control de temperatura de alto rendimiento para proveer una rápida precisión en las medidas sobre un rango de temperaturas entre 1.7 y 400 K¹⁸.

Los magnetómetros de tipo *SQUID* permiten detectar campos magnéticos tan minúsculos que pueden llegar a ser hasta de un cuanto (2.067×10^{-15} Wb) de flujo magnético. Estos magnetómetros constan de un sensor *SQUID* para la medición de momentos magnéticos bajo diferentes condiciones experimentales (temperatura, frecuencia, etc.) y con base a los cuales se deducen tanto la magnetización M como la susceptibilidad χ .

El dispositivo *SQUID* presenta un anillo superconductor cerrado, con una o dos uniones Josephson, a lo largo de cuyo recorrido circula una corriente eléctrica. En consecuencia, es posible evaluar variaciones de campo magnético tan pequeñas como de 10^{-15} T sobre valores absolutos de campo magnético de hasta 5 T.

El magnetómetro utilizado presenta un conjunto de anillos detectores *SQUID* enlazados con un sensor *SQUID* por medio de una serie de conexiones superconductoras. A continuación se encuentra una bobina que registra la señal de radiofrecuencia de salida del sensor *SQUID* y la transmite a un amplificador de frecuencias para reconvertir esta señal en un voltaje analógico ajustado de manera estrictamente proporcional a la intensidad de corriente circulante en la bobina de entrada del *SQUID*, un dibujo esquemático se presenta en la figura 2.20. Para la realización de la medida, la muestra se suspende en la cámara central que está aislada por el baño de helio; permitiendo que la temperatura de la muestra sea controlada.

En una medida de magnetización en DC la muestra es movida en una serie de pasos discretos a través de los anillos detectores. Un cambio en la posición de la muestra produce un cambio en el flujo magnético con los anillos de detección superconductores y por tanto se produce un cambio en la corriente en el circuito de detección superconductor. El *SQUID* actúa como un convertidor flujo magnético/voltaje que mide directamente los cambios en flujo magnético cuando la muestra se mueve a través de los anillos de detección. El factor de calibración longitudinal del *SQUID* es usado para convertir los voltajes medidos en momentos magnéticos (para la determinación de calibración suele utilizarse

paladio), la resolución del quipo es del orden de 10^{-7} - 10^{-8} emu. El susceptómetro AC está compuesto de un sistema de manejo y un sistema de respuesta, adicionales a los anillos de detección y al *SQUID*. En las medidas AC la alta sensibilidad del *SQUID* es combinada con el inherente rechazo de ruido de las técnicas AC. En una medida AC un campo magnético oscilante es aplicado a la muestra; los cambios en el flujo magnético vistos por el circuito de detección son debidos solamente a los cambios de los momentos magnéticos de la muestra como respuesta al campo AC aplicado.

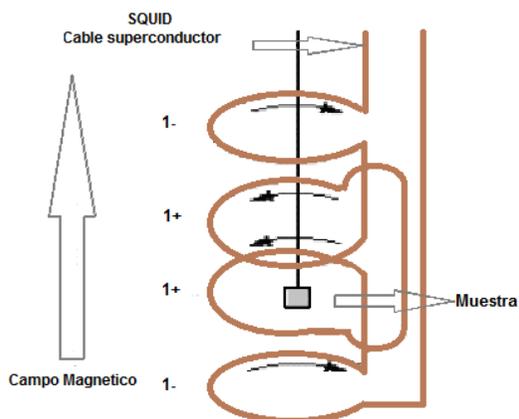


Figura 2.20. Esquema del funcionamiento de un dispositivo superconductor de interferencia cuántica (*SQUID*).

Todos los experimentos magnéticos fueron realizados en el Servicio de Instrumentación científica/área de medidas físicas de la Universidad de Zaragoza. Para las medidas magnéticas se utilizó un *sistema PPMS comercial y magnetómetros SQUID MPMS-XL y MPMS-5S*. Las muestras en polvo fueron soportadas en capsulas y posteriormente introducidas en cilindros plásticos que se unen al soporte de la muestra.

Los imanes del SQUID presentan una remanencia que va desde 0 hasta 15 Oe, por lo que la remanencia de los materiales medidos con estos equipos sería como máximo el H_c experimental + 15 Oe. Esos 15 Oe dependen del equipo usado en la medida y de la secuencia de medida que se usa; y solo puede ser determinada para cada equipo y secuencia mediante la medida de un calibrante. En el desarrollo de esta tesis no se realizó la determinación del H_c corregido porque duplicaría al doble los costos de medidas en tiempo y dinero y por tanto se reporta el H_c medido experimentalmente.

A fin de caracterizar el tipo de comportamiento magnético que presentan los materiales aquí estudiados se hace necesario obtener la curva de magnetización de cada uno de ellos a temperatura constante (generalmente temperatura ambiente). Si en las curvas de imantación se obtiene histéresis, es decir campo coercitivo remanente y magnetización remanente diferente de cero (o mayor a la sensibilidad del equipo) el material es de naturaleza ferromagnética. En caso contrario, en el cual no hay histéresis se sospecha que el material presenta comportamiento superparamagnético. Una técnica adicional utilizada para caracterizar los materiales con propiedades superparamagnéticas son las curvas ZFC/FC (*Zero field cooled/field cooled*), que a grandes rasgos evalúa la variación de la magnetización con la temperatura bajo un pequeño campo DC aplicado o no, durante el enfriamiento del sistema; previo a la medición. A partir de estas curvas es posible determinar la temperatura a la cual el sistema bajo estudio se desbloquea¹⁹.

Termogravimetría magnética



Figura 2.21. Equipo de análisis termogravimétrico en configuración para medidas de termogravimetría magnética.

Haciendo uso de la termobalanza descrita en la sección 2.5.1.2 junto con el posicionamiento de un pequeño imán alrededor del horno de la termobalanza, tal y como se ilustra en la figura 2.21, se realizaron ensayos de termogravimetría magnética; donde por medio del registro de la variación de peso aparente, debido a los cambios de imanación en una muestra a medida que se aumenta la temperatura en atmósfera inerte, se pueden detectar transiciones magnéticas o estructurales que conllevan a la aparición o desaparición de fases magnéticas²⁰.

2.5.1.7 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) es una técnica de superficie semicuantitativa altamente sensible y de baja resolución espacial, que provee información sobre la estequiometría, el estado químico y la estructura electrónica de todos los elementos que están presentes en un material en concentraciones mayores al 0.1% atómico (a excepción de H y He) con un error aproximado del 10%.

Fundamento de la técnica

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X consiste en la irradiación de una muestra con un haz de rayos X. Los rayos X excitan los electrones de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones que se cuantifican en función de la energía incidente sobre la superficie, proporcionando información sobre la energía de enlace de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor y su entorno químico¹¹. Un esquema del fundamento de la técnica se presenta en la figura 2.22.

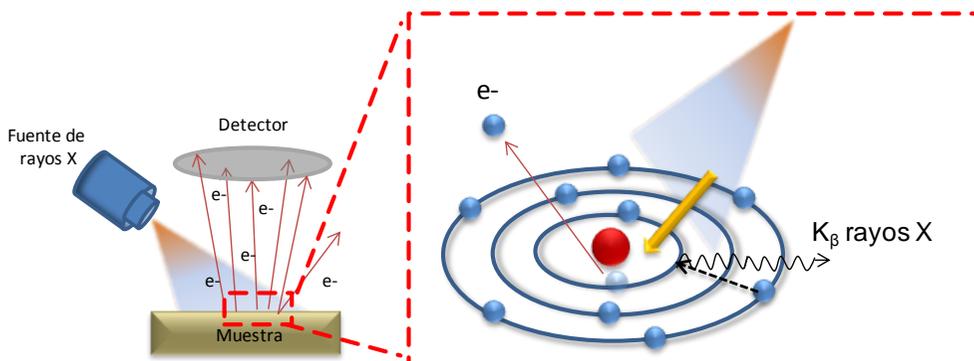


Figura 2.22. Esquema de principio de funcionamiento de la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

Bajo la suposición de que la energía del haz de electrones se describe en forma de cuantos de Planck de energía $h\nu$ y de que la energía total de un cuanto es aceptada por un solo electrón, si el fotoelectrón sale con una energía cinética E_K , de la diferencia entre ambas se obtiene la energía de ligadura (E_L) del átomo en particular, característica de cada elemento. Todo se resume a medir la energía cinética de los electrones emitidos mediante el espectrómetro:

$$E_L = h\nu - E_K \quad (2.3)$$

Para ello es necesario trabajar en condiciones de ultra alto vacío (*UHV*) debido a que a presiones mayores, la tasa de adsorción de contaminación sobre la muestra puede ser del orden de varias monocapas atómicas por segundo, impidiendo la medición de la superficie que realmente se quiere analizar.

El análisis elemental mediante XPS se llevó a cabo en el *Axis Ultra DLD (Kratos Tech.)*. Las muestras fueron evacuadas en una precámara a temperatura ambiente. Se utilizó una fuente monocromática de $AlK\alpha$ (1486.6 eV) trabajando a 15 KV y 10 mA. Los espectros de detalle se tomaron a 20 eV de energía de paso y se analizaron utilizando el software *CasaXPS*, se ajustaron las curvas con suma de funciones Lorentzianas y Gaussianas luego de la sustracción de la línea base. Se tomó como referencia la energía de enlace del C 1s (285 eV).

2.5.1.8 Espectroscopía RAMAN

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de una gran variedad de materiales, permitiendo así su identificación mediante el estudio de modos de baja frecuencia como los vibratorios y rotatorios. Se basa en los fenómenos de dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática al incidir sobre un material. La luz dispersada inelásticamente experimenta ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia del haz incidente.

Fundamento de la técnica

En resumen, la técnica consiste en iluminar una muestra con un haz laser; al incidir la luz sobre una molécula del material analizado, el campo eléctrico oscilante de la radiación incidente provoca una oscilación de la densidad electrónica en la molécula, efecto que viene representado por la aparición de un momento dipolar eléctrico oscilante inducido que actúa, a su vez, como fuente

de radiación, originando las dispersiones elásticas (Rayleigh) e inelásticas (Raman). Estas dispersiones están dirigidas en todas las direcciones, excepto en la de la propia dirección del dipolo. La luz dispersada elásticamente es filtrada de modo que solo la dispersión inelástica pasa a ser dispersada sobre un detector²¹ (ver figura 2.23).

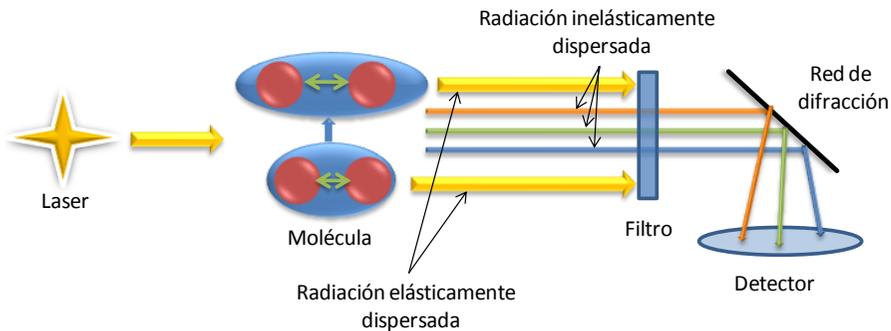


Figura 2.23. Esquema del principio de funcionamiento de la espectroscopía Raman.

La intensidad de la luz dispersada inelásticamente suele ser débil en comparación con la luz dispersada elásticamente; por lo tanto la principal dificultad de la espectroscopía Raman radica en separar ambas señales.

Preparación de la muestra

No es necesario preparar la muestra ya que se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar. Adicionalmente se considera una técnica de análisis no destructiva ya que no conlleva ninguna alteración de la muestra sobre la que se realiza el análisis.

2.5.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS

2.5.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión se empleó para la caracterización morfológica y microestructural de los nanocompuestos magnéticos; observando en ellos el grado de dispersión de las nanopartículas en la matriz. Los estudios se llevaron a cabo en microscopios de transmisión *FEI Tecnai T20* y *JEOL modelo*

2000 FXII, operados a 200 kV. A partir de estas imágenes se visualizó el estado de agregación de las partículas dentro de la matriz polimérica.

Preparación de la muestra

En el caso de los nanocompuestos se hizo necesario cortar laminillas de aproximadamente 60 nm de espesor mediante el *crioultramicrotomo Leica Ultracuts* a -120°C , las laminillas cortadas se depositaron sobre rejillas de cobre y se observaron en el microscopio.

Para realizar el análisis del grado de dispersión se midió la longitud más larga de cada partícula o aglomerado en la matriz; y a partir de cerca de 120 medidas se calculó el tamaño medio ajustando los datos a una función de distribución normal mediante el programa *ORIGIN 8.5*.

2.5.2.2 Medidas magnéticas

Con la finalidad de caracterizar el tipo de comportamiento magnético de los nanocompuestos preparados; así como el efecto de la matriz utilizada sobre las propiedades magnéticas; se obtuvieron curvas de histéresis y curvas *ZFC/FC*. Adicionalmente se realizaron medidas de magnetometría AC en un barrido de frecuencias y temperaturas

Para la medición de los nanocompuestos se cortaron pequeños trozos del material y se fijaron con adhesivo en unos cilindros plásticos que se unen al soporte de la muestra; para su posterior introducción al equipo de medida.

2.5.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

Mediante el análisis termogravimétrico se caracterizaron tanto las nanopartículas como los nanocompuestos. En el caso de los nanocompuestos se determinó la concentración real de nanopartículas en la matriz, así como la estabilidad térmica del mismo bajo recomendaciones de la norma *ISO 11358:1997*.

Preparación de la muestra

Para realizar los análisis termogravimétricos se pesó un trozo de compuesto entre 10 y 20 mg. Los barridos de temperatura se realizaron desde 30°C hasta

900 °C con rampas de calentamiento de 10 °C/min y en presencia de un flujo de 20 ml/min de N₂.

2.5.2.4 Medida de densidad

Para la verificación de la fracción real de nanopartículas en los nanocompuestos poliméricos se realizaron medidas de densidad de los nanocompuestos, y se aplicó la regla de mezclas. Para la medida de densidad se utilizó la balanza analítica hidroestática de *Mettler-Toledo*, que se presenta en la figura 2.24. Esta balanza determina la densidad de sólidos basados en el impulso ascensional, siendo muy rápidas y precisas para la determinación de la densidad de plásticos, gomas, y vidrio, entre otros materiales no metálicos²². Según el principio de Arquímedes, todo cuerpo parcial o totalmente sumergido en un fluido experimenta un empuje ascensional (fuerza dirigida desde abajo hacia arriba), igual al peso del fluido desplazado; de modo que el volumen desplazado (y por tanto volumen del sólido) puede ser determinado a partir de la densidad del fluido.

Para realizar la medida es necesario disponer de un fluido con densidad conocida (en este caso isopropanol) y un termómetro, para conocer de manera precisa la densidad de este. En la figura 2.24 se aprecia que la balanza presenta dos platillos de peso, uno expuesto al aire y otro sumergido en el fluido. El sólido cuya densidad se quiere conocer se pesa en el platillo superior, y luego en el platillo sumergido. A partir de los pesos registrados y el uso de la ecuación 2.4 es posible determinar la densidad del sólido.

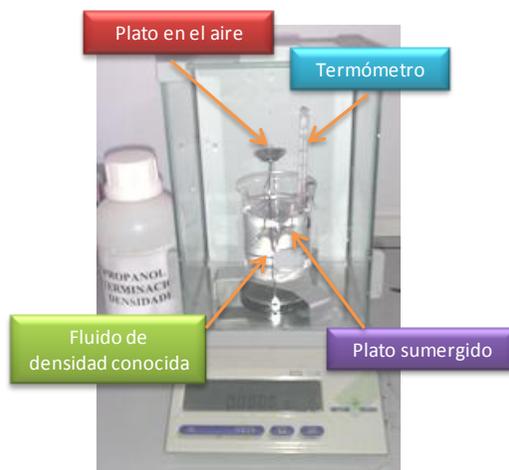


Figura 2.24. Balanza hidroestática.

$$\rho_{\text{Sólido}} = \frac{P_{\text{enaire}}}{P_{\text{enaire}} + P_{\text{enfluido}}} \times \rho_{\text{fluido}} \quad (2.4)$$

A partir de los valores de densidad medidos, fue estimada la fracción real de nanopartículas en los nanocompuestos, usando la ecuación 2.5.

$$\frac{1}{\rho_{\text{compuesto}}} = \frac{X_{\text{partículas}}}{\rho_{\text{partículas}}} + \frac{(1 - X_{\text{partículas}})}{\rho_{\text{matriz}}} \quad (2.5)$$

Donde $X_{\text{partículas}}$ es la fracción peso de las nanopartículas en el nanocompuesto.

2.5.2.5 Ensayos mecánicos

Uno de los objetivos planteados para el desarrollo de esta tesis ha sido la obtención de nanocompuestos con matriz polimérica que presente propiedades magnéticas. Dado que los nanocompuestos aquí desarrollados están constituidos mayoritariamente por una matriz polimérica, la caracterización mecánica y física debe realizarse mediante las técnicas comunes a la caracterización en plásticos.

Para caracterizar el comportamiento mecánico de los plásticos se realizan habitualmente ensayos de tracción, compresión y/o flexión, donde se evalúa la resistencia del plástico a ser deformado y la magnitud de esa deformación en el punto donde se rompe o cambia su régimen, pasando de un comportamiento elástico a plástico¹⁰. La caracterización mecánica de los nanocompuestos se hace indispensable a fin de identificar si la incorporación de nanopartículas a la matriz polimérica, además de “otorgar” propiedades magnéticas a los nanocompuestos sirve como refuerzo mecánico de la matriz, o si por el contrario deteriora sus propiedades mecánicas. Para la caracterización de los nanocompuestos desarrollados se realizaron ensayos de tracción y de torsión.

Ensayo de tracción

Es un ensayo destructivo que consiste en fijar una pieza de dimensiones estándar (generalmente probeta tipo halterio) del material a evaluar en una máquina de ensayos, que consiste de dos mordazas, una fija y otra móvil, una célula de carga y un soporte para desplazamiento. Durante un ensayo de tracción se somete a la probeta a un esfuerzo axial de tracción creciente al aplicar un desplazamiento con la mordaza móvil, a la vez que la carga es medida por la célula de carga. Este ensayo mide la resistencia de un material a una fuerza estática o aplicada lentamente¹⁰. En figura 2.25 se presenta un esquema

de la máquina de ensayo de tracción. Adicionalmente, y como complemento a los datos registrados por el desplazamiento de la mordaza móvil, algunos equipos cuenta con un videoextensómetro; dispositivo óptico que registra el ensayo de tracción a la vez que mide in situ la distancia entre dos puntos referencia de la muestra, marcados antes de iniciar el ensayo, a fin de tener un dato de deformación más preciso.

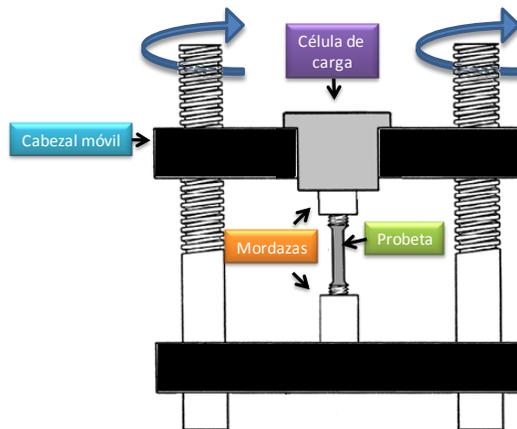


Figura 2.25. Esquema de la máquina de ensayo a tracción.

A partir de un ensayo de tracción pueden determinarse diversas características de los materiales poliméricos: El módulo de Young E , el límite de fluencia, la carga a rotura y el alargamiento a rotura. Las características mecánicas de los polímeros son altamente sensibles a la velocidad de deformación, a la temperatura de ensayo y la naturaleza química del entorno (presencia de humedad, oxígeno, solventes orgánicos, etc.). Los ensayos a tracción durante el desarrollo de la tesis se llevaron a cabo en una máquina de ensayos universal *Zwick Roell* (ver figura 2.26).

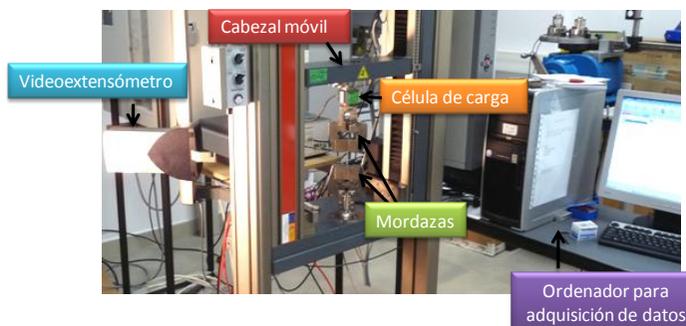


Figura 2.26. Máquina de ensayos Zwick Roell utilizada en los ensayos de tracción de los nanocompuestos.

Generalmente, se suelen encontrar tres tipos diferentes de curvas de tensión-deformación en los materiales poliméricos. Tal y como se presenta en la figura 2.27 los polímeros con comportamiento frágil rompen durante la deformación elástica. El comportamiento de los materiales plásticos presenta una deformación inicial elástica, seguida por el límite de fluencia y una deformación plástica hasta alcanzar la rotura. Finalmente, la deformación asociada a los elastómeros es totalmente elástica¹⁰.

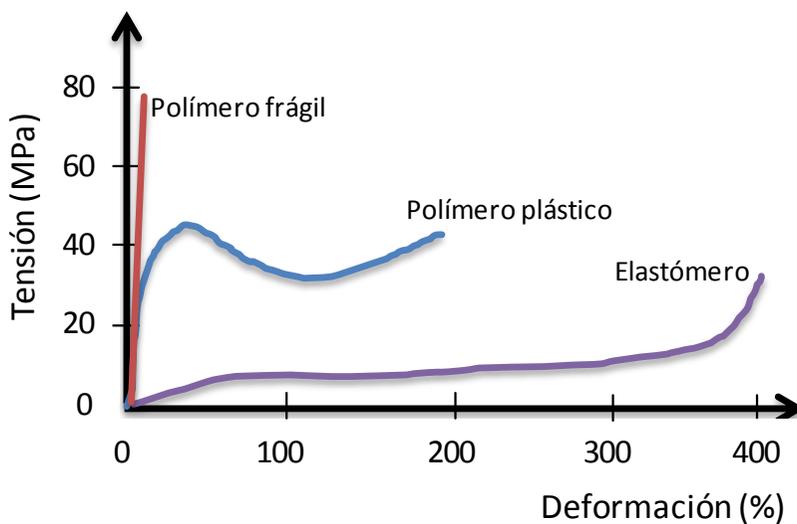


Figura 2.27. Comportamiento tensión-deformación de materiales poliméricos.

Preparación de las probetas para ensayo de tracción

Las probetas de tipo halterio (ver figura 2.28) para los ensayos de tracción se han obtenido mediante inyección (*micro inyectora DSM Xplorer*) y troquelado de placas de 1 mm de espesor que fueron termoconformadas en una prensa uniaxial isotérmica (*prensa KCM*). En todos los casos, dada la alta sensibilidad de los polímeros a la temperatura, las probetas han sido acondicionadas por lo menos durante 3 horas antes del ensayo en una habitación a temperatura y contenido de humedad controladas (21°C y 30% de humedad).

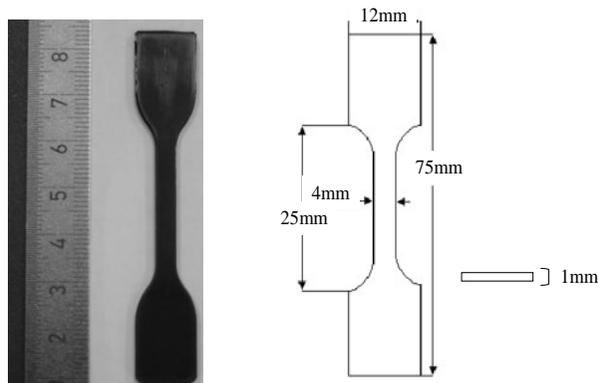


Figura 2.28. Probeta de tracción tipo halterio.

Ensayos de torsión

La torsión se refiere a la deformación helicoidal que sufre un cuerpo cuando se le aplica un par de fuerzas (sistema de fuerzas paralelas de igual magnitud y sentido contrario). En un ensayo de torsión una barra del material a evaluar se sujeta por un extremo a una mordaza fija y por el otro extremo a una mordaza móvil, tal y como se muestra en la figura 2.29. La mordaza móvil aplica un par torsor a la barra del material objetivo en el plano perpendicular al eje.

Los ensayos de torsión se llevaron a cabo en un reómetro *Boblin Gemini HR Nano* de *Malvern*, en modo oscilatorio, bajo una frecuencia de oscilación de 1Hz y un barrido de amplitud de deformación desde 0.01 a 0.1%.

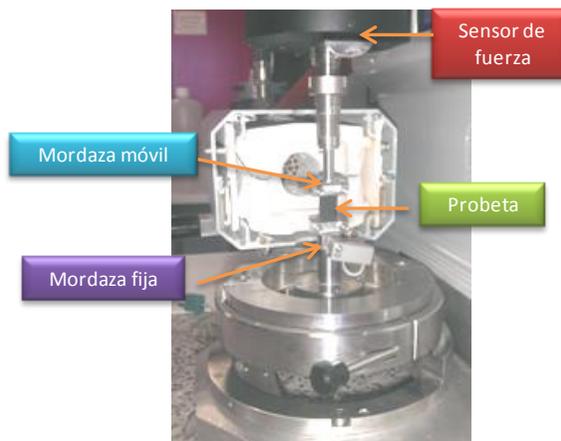


Figura 2.29. Montaje de probeta en reómetro utilizado.

Preparación de las probetas para ensayo de torsión

Para los ensayos de recuperación a fluencia se utilizaron barras rectangulares de dimensiones 5 mmx1mmx10 mm. Estas probetas se obtuvieron mediante troquelado de placas termoconformadas.

Referencias

- 1 J. Chen, J. Seo and J. Lee, *Preparation method of magnetic and metal oxide nanoparticles*, US, 2006.
- 2 A. Gómez Roca, *Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina*, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2009.
- 3 N. J. Tang, W. Chen, W. Zhong, H. Y. Jiang, S. L. Huang and Y. W. Du, *Carbon*, 2006, **44**, 423-427 (DOI:10.1016/j.carbon.2005.09.001).
- 4 W. S. Seo, J. H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P. C. Yang, M. V. McConnell, D. G. Nishimura and H. Dai, *Nat Mater*, 2006, **5**, 971-976.
- 5 Nerin de la Puerta, C. y Rubio Navarro, C.E., *Problemas de Química Analítica. Departamento de química analítica.*, 2006.
- 6 E. E. Finney and R. G. Finke, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **317**, 351-374.
- 7 A. Henglein and M. Giersig, *J. Phys. Chem*, 2000, **104**, 6767.
- 8 A. M. Amin, E. Croiset and W. Epling, *Int J Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 2904-2935 (DOI:10.1016/j.ijhydene.2010.11.035).
- 9 S. P. Chai, S. H. S. Zein and A. R. Mohamed, *A review on carbon nanotubes production via catalytic methane decomposition*, 2004.
- 10 Callister W.D, *Materials science and engineering an introduction*, John Wiley and Sons, Inc., United States of America, 2007.
- 11 Zhang, S., Li l., Kumar, A., *Materials characterization techniques*, CRC press, 2008.
- 12 D. L. Dorset, *Microscopy and Microanalysis*, 1998, **4**, 513 (DOI:10.1017/S143192769800049X).
- 13 A. Mayoral, *Production of nanowires from porous solids*, The university of Birmingham, Birmingham, U.K., 2008.
- 14 Perkin Elmer, *Thermogravimetric analysis (TGA). A begginer`s guide.*, 2012.
- 15 Perkin Elmer, *Differential scanning calorimetry (DSC). A beginner`s guide.*, 2010.

- 16 D. B. Williams, C. B. Carter, D. B. Williams and C. B. Carter, in , ed. nonymous , Springer US, 2009, p. 3-22.
- 17 P. Stadelmann, K. Leifer and C. Verdon, *Ultramicroscopy*, 1995, **58**, 35-41 (DOI:10.1016/0304-3991(94)00176-N).
- 18 A. Urtizberera, *Open problems in the magnetic behavior of iron-oxide nanoparticles* , Universidad de Zaragoza, Zaragoza, 2011.
- 19 G. C. D. Cullity B.D., *Introduction to magnetic materials*, John Wiley and Sons, 2009.
- 20 J. S. Blázquez G., *Cristalización de aleaciones FeCoNbB(Cu): Microestructura y propiedades magnéticas*, Universidad de Sevilla, Sevilla, España, 2002.
- 21 R. S. Das and Y. K. Agrawal, *Vibrational Spectroscopy*, 2011, **57**, 163-176 (DOI:10.1016/j.vibspec.2011.08.003).
- 22 Mettler Toledo, *Instrucciones de manejo. Conjunto de determinación de densidades para balanzas AT y AG*, Suiza, 1994.

Capítulo 3

NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4

Nanopartículas de *Fe₃O₄*

3.1	CARACTERIZACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	79
3.1.1	CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y ESTRUCTURAL	79
3.1.2	CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA.....	85
	CONCLUSIONES.....	93
	Referencias.....	94

3.1 CARACTERIZACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La morfología, distribución y tamaño de las partículas fue estudiada mediante microscopía electrónica de transmisión (S-TEM). El comportamiento magnético de las partículas se determinó mediante curvas de histéresis, ZFC/FC y magnetometría AC. La composición química de las partículas se analizó mediante EDS, EELS y XPS, y la relación nanopartículas/surfactante/disolvente fue determinada mediante termogravimetría (TGA).

3.1.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y ESTRUCTURAL

La estructura cristalina de las nanopartículas fue estudiada mediante difracción de rayos X. En la figura 3.1 se presenta el patrón de difracción de rayos X obtenido de una muestra en polvo de las nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas y lavadas, junto con el patrón de difracción de la magnetita. En el difractograma se observa la presencia de los picos característicos de la magnetita, que de acuerdo a la tarjeta JCPDS No19-0629 corresponden de mayor a menor intensidad con los planos (311), (440), (511) y (400) a valores 2θ de 35.71° , 62.75° , 57.36° y 43.17° , respectivamente. Dado que el patrón de difracción de rayos X de la magnetita y la maghemita son idénticos (JCPDS No25-1402) se requiere un análisis del sistema con técnicas complementarias (como espectros XPS) para su completa caracterización.

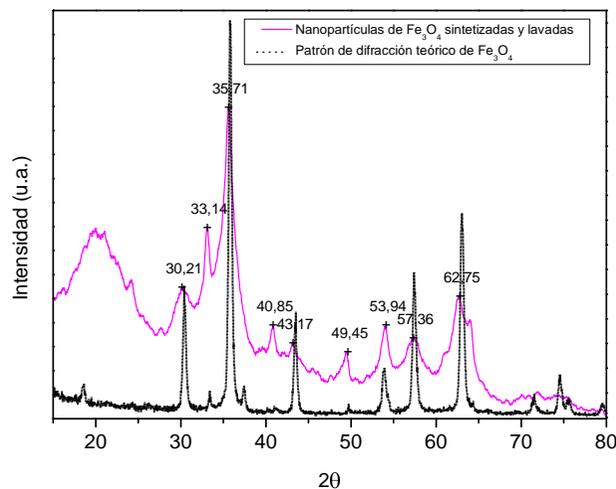


Figura 3.1. Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas en octiléter.

El tamaño cristalino de las nanopartículas sintetizadas ($D_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$) se estimó a partir del plano de mayor intensidad (311) utilizando la ecuación de Scherrer bajo la consideración de $K_w=0.9082^1$. El tamaño cristalino calculado fue de 6,46 nm. Adicionalmente se calculó el parámetro de celda unidad del cristal de un sistema cúbico para el plano (311). El valor del parámetro de red estimado $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8.314 \text{ \AA}$ se corresponde con el valor teórico de la celda unidad de la magnetita $a = 8.396 \text{ \AA}$ (tarjeta JCPDS No 19-0629).

Para la caracterización morfológica y microestructural se depositó una gota de la suspensión en octiléter en una rejilla de cobre/carbono para ser observada en un microscopio *JEOL JEM1010 (100 KV)*. En la figura 3.2 se presenta una micrografía TEM así como un histograma de la distribución de partículas obtenida a partir de medidas individuales de cerca de 200 nanopartículas. De las micrografías se puede apreciar que las nanopartículas sintetizadas presentan morfología esférica y tienen un tamaño medio de $6.57 \pm 0.61 \text{ nm}$ (que se corresponde con el tamaño de cristal estimado a partir del patrón de difracción de rayos X), con una estrecha distribución de tamaños de partículas con diámetros comprendidos entre los 2 y 12 nm que se ajustan a una distribución normal monomodal, donde el 90% de las nanopartículas presentan tamaños de diámetros menores a los 8 nm.

En la Figura 3.2c se presenta la micrografía de TEM obtenida para las partículas de magnetita lavadas y secas, que posteriormente fueron caracterizadas mediante magnetometría, EELS y EDS. Como se puede apreciar hay algunos aglomerados, pero se conserva el tamaño medio de las partículas en dispersión.

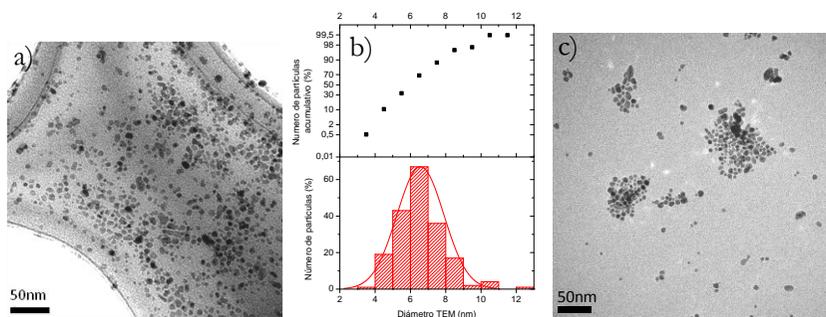


Figura 3.2. Micrografías TEM de a) suspensión de partículas sintetizadas en octiléter, b) distribución de tamaños por análisis de imagen y c) muestra lavada y redispersada en etanol.

Los análisis de alta resolución realizados en un microscopio de transmisión de aberración (C_s) corregida *Titan Fei 60-300*, operado a 300 kV y equipado con un sistema de microanálisis de rayos X *EDAX* revelan la formación de

nanopartículas de Fe_3O_4 altamente cristalinas pertenecientes al sistema fcc con grupo espacial $Fd\bar{3}m$. En las micrografías presentadas en la figura 3.3b y 3.3c el cristal está orientado en la dirección $[211]$. Las distancias d medidas entre planos $\{220\}$ y $\{111\}$ de 3.01 y 5.00 Å respectivamente, concuerdan con el parámetro de red teórico a (8.936 Å tarjeta JCPDS No 19-0629) de la magnetita fcc , que han sido calculados a partir de la ecuación 3.1 para un sistema cúbico (la maghemita pertenece al sistema tetragonal):

$$a^2 = d^2 \times (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.1)$$

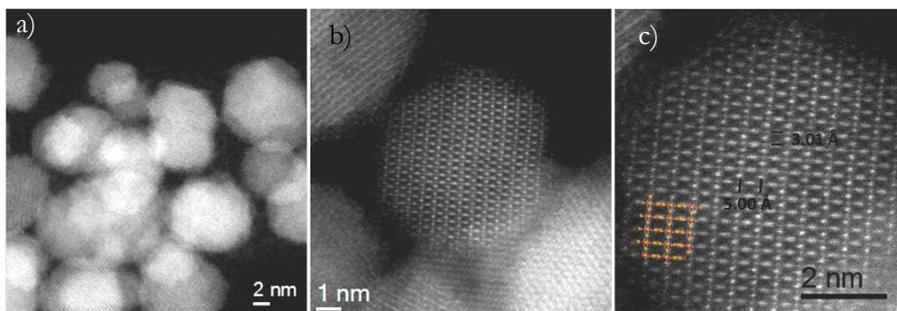


Figura 3.3. Micrografías de C_s corregida STEM-HAADF de a) conjunto de nanopartículas de aproximadamente 6 nm, b) y c) resolución atómica de una partícula de magnetita orientada en la dirección $[211]$.

En la figura 3.4 se presenta la comparativa entre la FFT de la imagen analizada en la figura 3.3c y el patrón de difracción simulado mediante *Crystalmaker*® software para la magnetita de simetría $Fd\bar{3}m$. De acuerdo con lo anterior, la FFT puede ser indexada como magnetita; asumiendo el mismo grupo espacial ($Fd\bar{3}m$). Éste resultado es consistente con las mediciones realizadas mediante la microscopía de alta resolución.

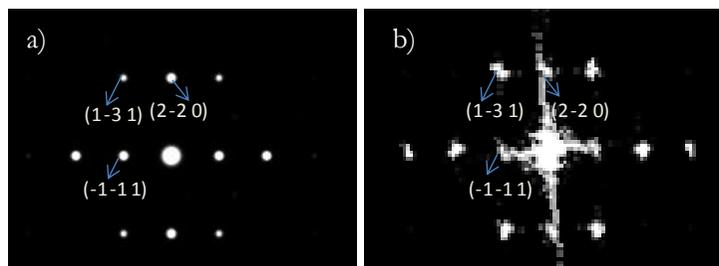


Figura 3.4. Indexación de a) patrón de difracción simulado de la magnetita y b) FFT de imagen presentada en la figura 3.3c.

El análisis EDS realizado sobre las nanopartículas de Fe_3O_4 indica la presencia de Fe, O y C de acuerdo con los picos característicos a energías de 0,26, 0,52, 0,71, 6,39 y 7,08 eV. El pico de carbono se atribuye a la película de carbono de la rejilla TEM utilizada como soporte de las partículas para ser observadas en el microscopio electrónico de transmisión. En la figura 3.5 se presenta el espectro EDS obtenido con la asignación de sus picos a cada uno de los elementos con niveles de energía a los que corresponden.

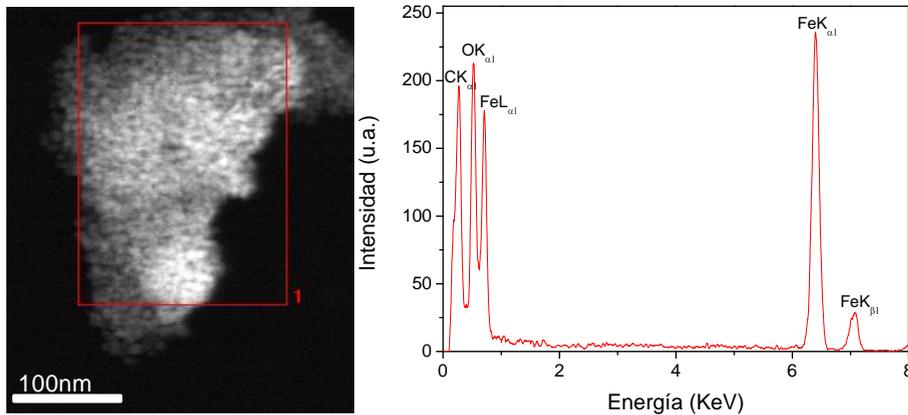


Figura 3.5. Espectro EDS de las nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas.

Adicionalmente, se extrajeron mapas de composición química a partir de los espectros STEM-EELS realizados sobre un conjunto de nanopartículas con tamaño medio de 8 nm. En la figura 3.6 se presentan los mapas de las señales de cada elemento (O y Fe), y a partir de ellas se aprecia que ambos elementos coinciden espacialmente, por lo tanto se puede confirmar también por esta técnica que las nanopartículas son óxido de hierro.

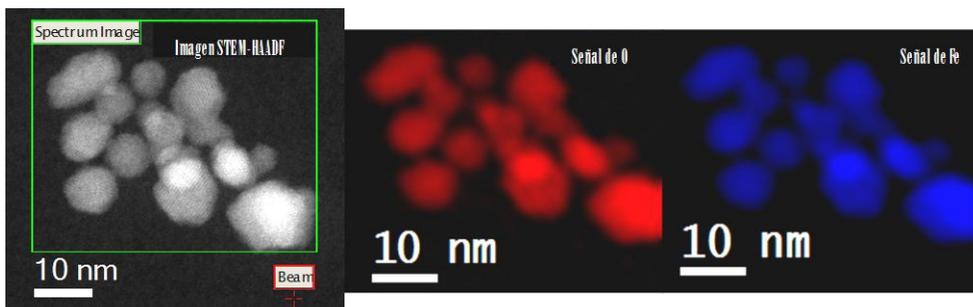


Figura 3.6. Mapa STEM-EELS de composición química de las nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas.

Complementariamente se realizó un análisis elemental mediante XPS a fin determinar con certeza que las nanopartículas sintetizadas son magnetita (Fe_3O_4) y no maghemita (Fe_2O_3). Los espectros se tomaron a 20 eV de energía de paso y se analizaron utilizando el software *CasaXPS*, se ajustaron las curvas con suma de funciones Lorentzianas y Gaussianas introduciendo además un factor de asimetría ya que se sabe que los picos de Fe 2p la presentan luego de la sustracción de la línea base. Se tomó como referencia la energía de enlace del C 1s (284.9 eV). En la tabla 3.1 se muestra la composición atómica de la superficie de la muestra, el alto contenido de carbono se debe a la presencia de material orgánico remanente, pese a que las partículas han sido lavadas y gran parte del oxígeno presente proviene de éste material orgánico, por lo tanto la relación Fe/O del oxido de hierro no puede ser calculada. En la figura 3.7 se muestra el ajuste del pico del Fe 2p y en la tabla 3.1 se muestra la asignación de los picos para el Fe 2p 3/2 con el porcentaje atómico de los mismos. Para hacer este ajuste se tuvo en cuenta que la relación de áreas entre los picos 3/2 y 1/2 debe ser de 2:1 y las distancias entre ellos se fijó en 13,5 eV. El pico a 709.7 eV y su correspondiente satélite a 714.2 eV se asignan a hierro en estado de oxidación 2^+ mientras que el pico a 711.0 eV y su satélite a 718.7 corresponden al hierro con estado de oxidación 3^{+2} . La relación atómica Fe^{3+}/Fe^{2+} encontrada por XPS es de 1.94, muy cercana a la teórica de la magnetita ($Fe^{3+}/Fe^{2+}=2$)³.

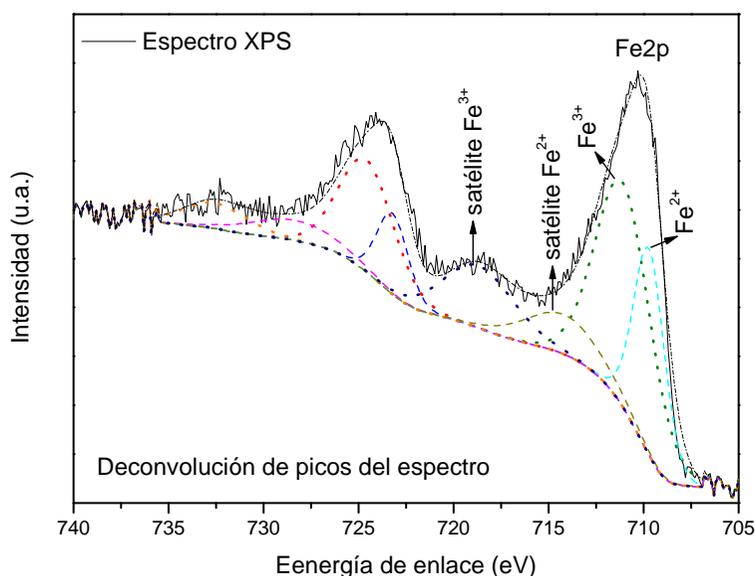


Figura 3.7. XPS de la superficie de las nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas y lavadas.

Tabla 3.1. Ajuste de picos obtenidos en el espectro de XPS de las nanopartículas de Fe₃O₄ sintetizadas y lavadas.

Energía de enlace (eV)			
% atómico			
C1s	O1s	Fe 2p	
284.9 69.80%	530.0 21.57%	710.9 8.63%	
		Fe ²⁺	Fe ³⁺
		5/2	s.o
		709.7 34%	714.2 -
			5/2
			s.o
			711.0 66%
			718.7 -

Para determinar la concentración de las partículas magnéticas en la suspensión obtenida inmediatamente después de la síntesis, se realizó un análisis termogravimétrico en el *Pyris 1TGA* de *PerkinElmer* bajo atmósfera de O₂ y N₂. Para cada análisis se introdujo un volumen de 30 µl de la suspensión en una cápsula de alúmina; la muestra se calentó desde temperatura ambiente a 2 °C/min hasta 600 °C. En la figura 3.14 se presentan los termogramas obtenidos al analizar la suspensión bajo ambas atmósferas. El residuo final fue de 0.37 wt% bajo atmósfera de O₂ y 0.44 wt% bajo N₂, que corresponde al peso total de la magnetita; a partir del peso inicial, el peso residual y el volumen medido, la concentración de nanopartículas en la suspensión para cada atmósfera se estimó en 0.00307 g de Fe₃O₄/ml de suspensión (N₂) y 0.00327 g de Fe₃O₄/ml de suspensión (O₂). En definitiva se puede considerar que la concentración de partículas en la suspensión es reproducible y presenta un valor medio de 0.003169 g de Fe₃O₄/ml. En el termograma de la figura 3.8 se pueden apreciar las etapas correspondientes a la evaporación del solvente (30 – 204 °C, al que se asocia una pérdida de peso del 97.8 wt%) y la descomposición de la amina que recubre las nanopartículas junto con restos de ácido láurico no eliminados durante el lavado (204 -404 °C, una pérdida de peso asociada del 1.7 wt%).

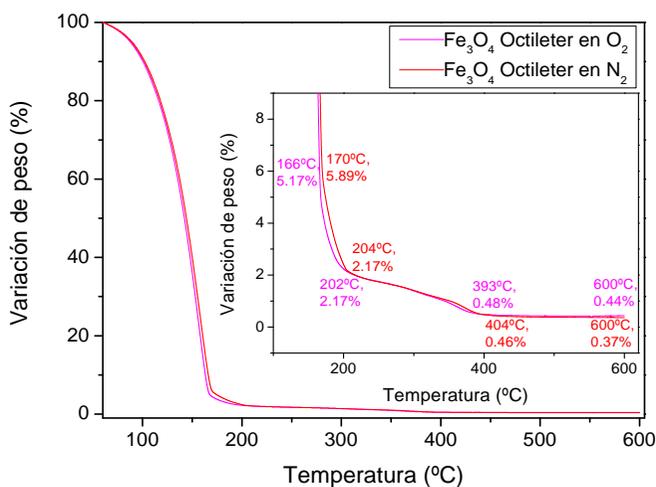


Figura 3.8. Termogramas de la suspensión de nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas en octiléter, bajo atmósferas de O_2 y N_2 .

3.1.2 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

La caracterización magnética de las partículas se llevó a cabo en un magnetómetro *Quantum Design MPMS XL y 5S*, equipados con una sonda superconductor *SQUID*, mediante curvas de histéresis y ZFC/FC (denominadas en inglés “zero field cooled/field cooled”). La curva de magnetización se obtuvo para una muestra de nanopartículas sintetizadas, lavadas y secas; bajo barrido de campo magnético desde $-5T$ hasta $5T$ a temperatura constante de $300K$.

En la figura 3.9 se presenta la curva de magnetización obtenida. De acuerdo con los resultados, las partículas presentan comportamiento superparamagnético con $M_r < 0.5$ emu/g y $H_c < 15$ Oe; valores en el rango de la sensibilidad del equipo, considerándose entonces que no hay histéresis pues la magnetización y el campo coercitivo remanente una vez cesa la acción del campo aplicado son despreciables. Se aprecia que las nanopartículas no saturan y cuyo valor de magnetización bajo la aplicación de 50 kOe de campo $M_{50kOe} = 39.1$ emu/g es bastante menor a la magnetización a saturación de la magnetita masiva (80 emu/g⁴, y que está en concordancia con los efectos de superficie (defectos y vacantes en las capas externas de las partículas) cuando el tamaño de las partículas disminuye por debajo del $D_{Crítico}$ (ver *Apendice B1*).

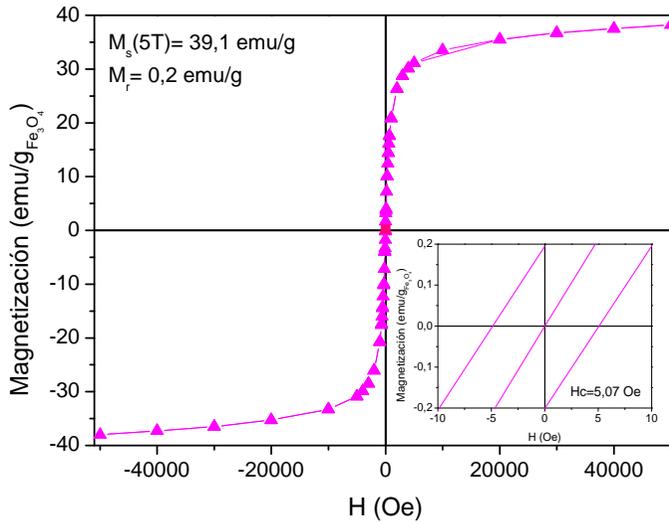


Figura 3.9. Curva de magnetización de las nanopartículas de Fe₃O₄ sintetizadas y lavadas.

La función de Langevin sirve para representar el proceso de magnetización de partículas superparamagnéticas. Bajo la consideración de un conjunto de partículas monodominio, cada una con un momento magnético μ y anisotropía despreciable, la magnetización puede ser representada por la ecuación 3.2.

$$\frac{M}{M_s} = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} = L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

Donde L es la función de Langevin, M es la magnetización de la muestra, M_s es la magnetización cuando la muestra está saturada, H es el campo magnético aplicado y μ es el momento magnético de una partícula individual y k_B es la constante de Boltzmann. Sin embargo, en un sistema real existen varias razones para no obtener un buen ajuste a una curva de magnetización experimental a partir de esta ecuación. Entre estos factores se encuentra la existencia de distribuciones de tamaño⁵, anisotropía superficial e interacciones interparticulares⁶.

Ahora, considerando que para cada distribución de tamaños de partículas se asocia su correspondiente distribución de momentos de partícula; y que la distribución de momentos magnéticos en un sistema de partículas puede ser descrita por una función logarítmica normal (ver apéndice A1) de la siguiente forma:

$$f(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma\mu} e^{-\frac{\left(\ln\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)\right)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.3)$$

Donde, como ya se dijo, μ es el momento magnético de la partícula (que se asocia a su volumen), μ_0 es el momento magnético medio y σ el índice de polidispersidad de la distribución de momentos. La magnetización macroscópica al aplicar un campo sobre un conjunto de partículas con una distribución de tamaños puede ser descrita por la siguiente expresión:

$$M(H)_T = Ms \int_0^\infty \left(\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right) f(\mu) d\mu \quad (3.4)$$

Adicionalmente, si se considera que las partículas presentan forma esférica, es posible obtener el tamaño de partícula magnético medio (D_{MAG}) y su distribución de tamaños (σ) a partir del ajuste. El tamaño magnético obtenido mediante este método corresponde al tamaño dentro de la partícula donde los espines rotan coherentemente cuando se les aplica un campo magnético, y su valor suele ser ligeramente menor al estimado mediante microscopía electrónica de transmisión; en caso de tratarse de un sistema de partículas recubiertas de una capa no magnética. En un conjunto de partículas que no son monodispersas, las partículas más grandes hacen que aumente la susceptibilidad inicial (χ_{ini}) mientras que las pequeñas presentarán un pequeño obstáculo a la hora de alcanzar la saturación magnética.

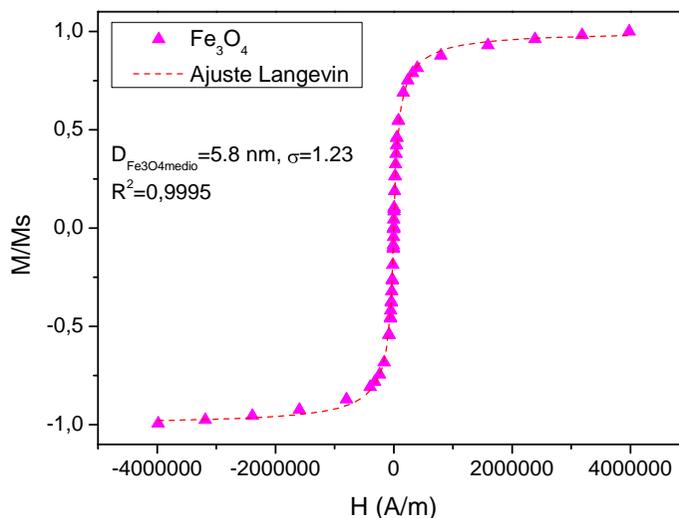


Figura 3.10. Ajuste de Langevin a la curva de magnetización de las nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas y lavadas.

En la figura 3.10 se presenta la curva de magnetización de las nanopartículas de Fe_3O_4 lavadas, junto con el ajuste a la ecuación 3.4. Se aprecia que el modelo se ajusta correctamente a los datos experimentales y el D_{MAG} obtenido es de 5.8 nm; ligeramente inferior al diámetro obtenido a partir de las micrografías TEM.

Las curvas de ZFC/FC son otro tipo de análisis a partir del cual se puede extraer información de las propiedades magnéticas de las partículas mediante medias de susceptibilidad⁷. Ésta técnica proporciona información sobre la temperatura de bloqueo (T_B) a la vez que se considera que puede aportar información cualitativa sobre la distribución de tamaños magnéticos y la presencia o ausencia de interacciones entre las partículas. En cuanto a la rama FC, el valor de la magnetización generalmente disminuye a medida que aumenta la temperatura por efecto del desbloqueo de las partículas, hasta alcanzar la temperatura (T_C) donde converge la rama FC con la rama ZFC y donde todos los momentos de las partículas se encuentran desbloqueados.

Cabe resaltar que durante la medida magnética la T_B se ve muy afectada tanto por el pequeño campo aplicado como por el efecto de las interacciones entre partículas y la energía de anisotropía que tengan las mismas, es por tanto que el campo a aplicar durante el ensayo debe ser lo suficientemente pequeño de modo que el sistema se encuentre lo más cerca posible del equilibrio; pero lo suficientemente grande de modo que supere el campo remanente de los imanes del SQUID. El efecto de aplicar un campo magnético sobre las partículas resulta en una ganancia de energía que consigue reorientar sus momentos en la dirección del campo aplicado a una menor temperatura, por lo que al aumentar el campo aplicado disminuyen T_B y T_C . Las interacciones entre partículas y la magnitud de la constante de anisotropía efectiva (K_{eff}) aumentan la T_B y T_C , ya que se requiere mayor energía térmica para vencer estos efectos y conseguir alinear los momentos magnéticos con el campo.

Durante la realización de la medida ZFC/FC se enfrió la muestra desde temperatura ambiente hasta 5 K en ausencia de campo y posteriormente se registró la evolución de la magnetización frente a la temperatura realizando un barrido desde 5 K hasta 300 K con un pequeño campo aplicado de 100 Oe. Una vez registrada la rama ZFC la muestra fue nuevamente enfriada en presencia del campo magnético aplicado (de 100 Oe) hasta 5 K. Posteriormente, se registraron nuevamente los valores de magnetización desde 5 K hasta 300 K en presencia del mismo campo aplicado siendo ésta la rama FC. En la figura 3.11 se presentan las curvas de ZFC/FC obtenidas. De ellas los valores de las T_B y T_C son 114.9 K y 300.0 K, respectivamente. De lo anterior se concluye que las nanopartículas de Fe_3O_4 lavadas se encuentran desbloqueadas a temperatura ambiente.

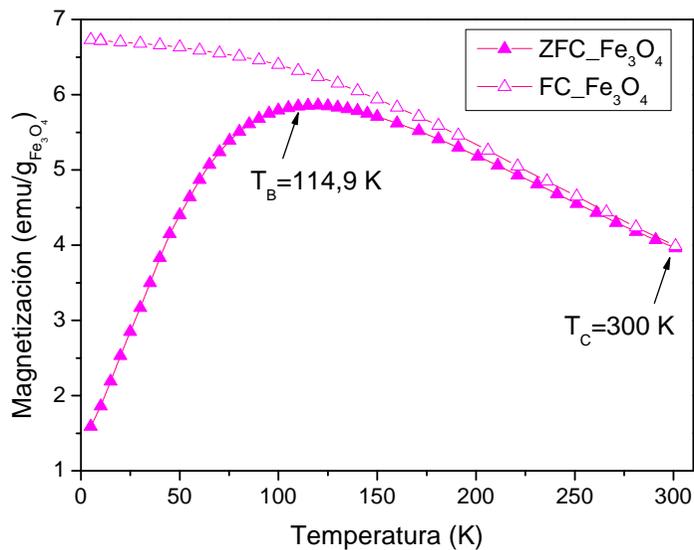


Figura 3.11. Curvas ZFC/FC de las nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas y lavadas.

En un sistema de partículas finas, las partículas están sujetas a distintos tipos de interacciones (fuerzas de Van der Waals y magnéticas). Dichas interacciones pueden afectar las propiedades magnéticas de los sistemas e incluso causar agregación de partículas o interacciones dipolares⁷. Cada uno de los dominios de las partículas magnéticas en un sistema actúa como un dipolo, de modo que cada partícula es afectada por el momento dipolar de sus vecinos. Esta interacción depende de la magnitud del momento y de la separación de las partículas. Los efectos de las interacciones suelen ser dependientes del tamaño de las partículas; de modo que a mayor tamaño de partícula más significativo será el efecto de las interacciones; las cuales suelen causar una reducción de la susceptibilidad inicial, a la vez que incrementan el campo requerido para saturar el material.

Siguiendo en la misma línea de caracterización magnética de las nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas, se propone la verificación cualitativa de la presencia de interacciones dipolares entre ellas. Una de las aproximaciones para modelar el efecto de interacción entre partículas es asumir que la susceptibilidad magnética multiplicada por la temperatura (χT) puede ser representada, para temperaturas mayores a la temperatura de bloqueo, por la ley de Curie-Weiss (ecuación 3.5), donde la magnitud de θ se relaciona con la fuerza de la interacción y el signo con el tipo de interacción. El valor de θ es sin embargo, una combinación de los efectos de interacción y el proceso progresivo de bloque en el sistema; por

tanto, es difícil determinada de manera precisa la contribución de ambos procesos sobre el valor de θ .

θ se obtiene generalmente a partir de la extrapolación lineal de la recíproca de la susceptibilidad magnética⁸; la cual, en caso de ser negativa indicaría en una primera aproximación; interacciones antiferromagnéticas⁹; mientras que siendo positiva describiría interacciones del tipo ferromagnético⁸ y alcanzando un valor igual a cero un comportamiento paramagnético¹⁰ (ausencia de interacciones entre partículas). El-Hilo⁸ analizó el uso de la ecuación 3.5 y concluyó que la relajación magnética influencia θ . Éste efecto es más evidente en la zona donde la dependencia lineal de $1/\chi T$ no es clara; como es el caso de las temperaturas en las proximidades de la T_B de las partículas. Por esta razón el rango de temperatura seleccionado para realizar el análisis se encuentra lo suficientemente por encima de la T_B .

$$\chi \cong \frac{C}{k_B(T-\theta)} \quad (3.5)$$

En la figura 3.12 se presenta la grafica de la recíproca de la susceptibilidad respecto a la temperatura para las nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas y lavadas. La extrapolación lineal resulta en un $\Theta=-150$ K, sugiriendo interacciones interparticulares del tipo antiferromagnéticas.

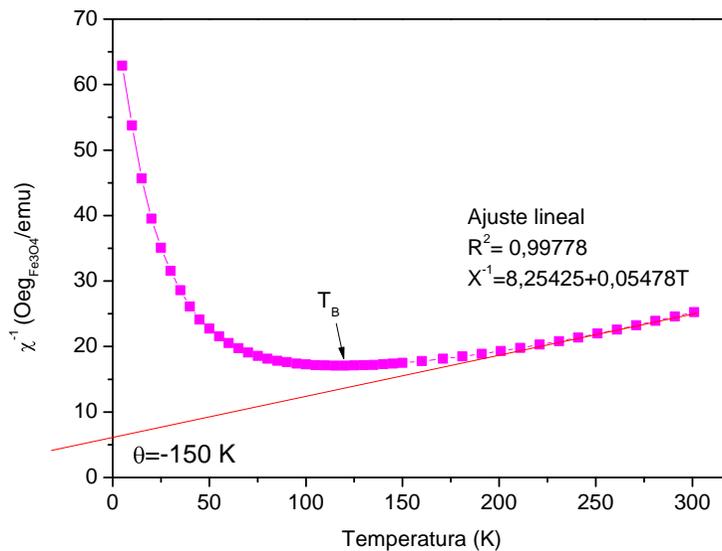


Figura 3.12. Variación de la recíproca de la susceptibilidad respecto al tiempo.

El superparamagnetismo, de acuerdo con la teoría de Néel-Brown; es un fenómeno mediante el cual nanopartículas con monodominios ferromagnéticos pueden exhibir un comportamiento similar al paramagnetismo a temperaturas muy por debajo a las de Curie o Néel. En el estado superparamagnético el momento de cada partícula rota libremente cuando su energía térmica supera su propia energía de interacción magnética. En este estado, existe una probabilidad finita de un giro e inversión de la dirección de magnetización de las nanopartículas. El tiempo medio entre dos giros es llamado tiempo de relajación de Néel y está dado por la ecuación de Néel-Arrhenius⁶.

$$\frac{1}{\tau_N} = f_o e^{(\Delta E / k_B T_B)} \quad (3.6)$$

En la teoría de Néel-Brown se asume que las partículas no interactúan entre sí. ΔE es considerada la energía de barrera de anisotropía asociada a los giros de magnetización y viene dada por el producto de $K_{\text{eff}}V$; donde K_{eff} es la constante de anisotropía efectiva propia de cada material y V es el volumen de las partículas, k_B es la constante de Boltzmann, f_o es considerado por Néel una constante de orden de magnitud entre 10^9 a 10^{11} s⁻¹ y T es la temperatura¹¹.

Un método utilizado experimentalmente en el análisis de la relajación en sistemas magnéticos lo conforman las medidas de susceptibilidad a.c. Éstas medidas sirven de test experimental independiente que complementan los resultados obtenidos por técnicas experimentales en d.c. (curvas de histéresis y ZFC/FC). Dado el tiempo característico de medida comprendido en esta técnica, como la posibilidad de cambiar su valor dentro de un rango que oscila entre $1/t = 10$ Hz y $1/t = 10000$ Hz, es posible estudiar la relajación de los sistemas magnéticos en un amplio intervalo de tiempos.

Las medidas de susceptibilidad a.c. se obtuvieron al aplicar un pequeño campo magnético que oscilaba a determinada frecuencia ω_i bajo barrido de temperatura desde 50 K hasta 255 K (temperaturas por encima y por debajo de la T_B), registrándose los valores de susceptibilidad de la siguiente manera: Se alcanzó una primera temperatura a la cual se realizó el barrido de frecuencia y una vez terminado se fijó el siguiente punto de temperatura donde nuevamente se realizó el barrido de frecuencias, para el resto de puntos de temperatura se realizó el barrido de frecuencias del mismo modo hasta finalizar el barrido en temperatura. Los valores de frecuencia de oscilación usados están comprendidos entre los 10 y 10000 Hz.

Las curvas de la componente en fase, χ' , y fuera de fase, χ'' , de la susceptibilidad magnética de las nanopartículas de Fe_3O_4 se muestran en la figura 3.12. En ellas se pueden observar los máximos correspondientes al bloqueo de los momentos magnéticos de las partículas y su comportamiento con la frecuencia del campo magnético a.c.; algunos autores como Bittova et al., sostienen que el desplazamiento de T_B a mayores temperaturas con el incremento de la frecuencia, es una consecuencia de una relajación de un super-spin de naturaleza SSG (interacciones dipolares entre partículas)¹².

La tendencia de los valores de T_B extraídos de las medidas a.c., $T_B^{\chi' \text{ a.c.}} = 155 - 180 \text{ K}$ ($t \sim 10^{-1}-10^{-4} \text{ s}$), y $T_B^{\chi'' \text{ a.c.}} = 95 - 120 \text{ K}$ ($t \sim 10^{-1}-10^{-4} \text{ s}$) concuerdan con el valor obtenido mediante la curva de magnetización ZFC, $T_B^{\text{ZFC}} = 114,9 \text{ K}$ cuya frecuencia de medida característica es de $0,01 \text{ Hz}$ ($t^{\text{ZFC}} \sim 10^2 \text{ s}$).

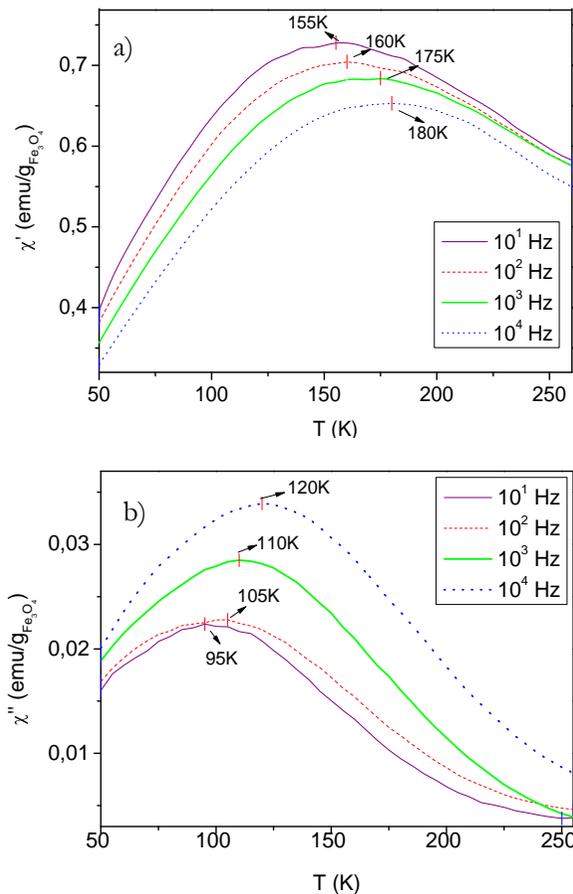


Figura 3.12. χ' y χ'' respecto a la temperatura a diferentes frecuencias del campo magnético A.C.

En la figura 3.13 se presentan los valores de T_B para cada tiempo característico de medida de la susceptibilidad (χ'). Su comportamiento deja de manifiesto la dependencia logarítmica de T_B con el tiempo de medida bajo la expresión de la ecuación (3.6), que aplicando logaritmos a ambos lados y reordenando, resulta en la ecuación (3.7) que describe el ajuste lineal obtenido con r² de 0.929 y pendiente 6805.2, a partir de la cual la energía de barrera ΔE=K_{eff}V de las nanopartículas de Fe₃O₄ sintetizadas se estima en 9.396x10⁻²⁰ J; que asumiendo el diámetro medio de 6.57 nm y calculando el volumen de una esfera, se obtiene una constante de anisotropía K_{eff}=6.328x10⁵J/m³. En el mismo orden de magnitud, pero de valor inferior, se reportan en la literatura constantes de anisotropía para magnetita monoclinica (K_a=2.55x10⁵)¹³ y para un cristal de magnetita a baja temperatura (K₁=1.3 x10⁵)¹⁴.

$$\ln\left(\frac{1}{f}\right) = \ln\left(\frac{1}{f_0}\right) + \frac{KV_0}{k_B} \times \frac{1}{T_B} \quad (3.7)$$

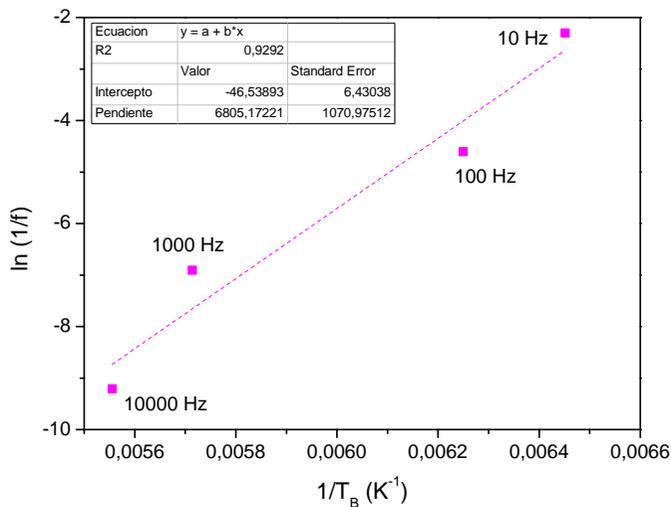


Figura 3.13. Dependencia logarítmica de T_B con el tiempo de medida.

CONCLUSIONES

Se han sintetizado nanopartículas de Fe₃O₄ con 6.57 nm de tamaño medio de partícula, distribución de tamaños estrecha y forma regular y definida. Además, estas partículas son muy cristalinas, con un tamaño de cristalita similar al tamaño físico de las partículas, indicando que se trata de monocristales. La

magnetización a saturación alcanzada es bastante menor a la magnetización del material masivo debido a los efectos de superficie de las pequeñas partículas^{4,15}. Se verifica el carácter superparamagnético de las nanopartículas a temperatura ambiente a partir de los resultados de ZFC/FC (T_B de 114.9 K), y el ajuste a la función de Langevin de la curva de histéresis a 300 K, que reporta un D_{MAG} de 5.8 nm; también muy similar al tamaño físico de las partículas medidas por TEM. Así mismo, a partir del análisis de los tiempos de relajación y el buen ajuste de los datos experimentales al modelo mediante la teoría de Néel-Brown, sería de esperarse que las nanopartículas no interactúen entre sí (condición a partir de la cual se definen ambos modelos). Sin embargo, al realizar el análisis magnético mediante el modelo fenomenológico de Curie-Weiss se aprecia que las partículas presentan interacciones dipolares del tipo antiferromagnéticas, que en magnitud no son despreciables. Estos resultados magnéticos dejan de manifiesto que las medidas de magnetización podrían ser menos sensibles a la presencia de interacciones interparticulares que las medidas de susceptibilidad.

En cuanto a la fase de óxido de hierro, las partículas sintetizadas por descomposición son sino todas, en su mayoría magnetita como así lo demuestra el parámetro de red calculado por difracción de rayos X y el espectro XPS donde la relación atómica Fe^{3+}/Fe^{2+} es de 1.94, muy cercana a la teórica de la magnetita ($Fe^{3+}/Fe^{2+}=2$). Las partículas producidas por otros métodos presentan mayor grado de oxidación. Este hecho es debido a que tanto en aire como en agua, el oxígeno está presente causando la oxidación de magnetita a maghemita, hecho que se evita en el caso de las partículas sintetizadas por descomposición en medio orgánico mediante el burbujeo de argón, encontrándose el oxígeno ausente durante la reacción.

Referencias

- 1 J. I. Langford and A. J. C. Wilson, *J. Appl. Cryst.*, 1978, **11**, 102-113.
- 2 T. Yamashita and P. Hayers, *Applied Surface Science*, 2008, **254**, 2441-2449.
- 3 W. Lu, Y. Shen, A. Xie and W. Zhang, *J Magn Magn Mater*, 2010, **322**, 1828-1833 (DOI:10.1016/j.jmmm.2009.12.035).
- 4 A. Gómez Roca, *Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina*, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2009.
- 5 G. Hassnain Jaffari, T. Ekiert, K. M. Unruh and S. Ismat Shah, *Materials Science and Engineering: B*, 2012, **177**, 935-941 (DOI:10.1016/j.mseb.2012.04.016).

- 6 M. Knobel, W.C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, J. C. Denardin, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008, **8**, 2836.
- 7 A. E. Virden, *Magnetic Studies of Nanoparticles Systems*, University of York, Department of Physics, York, England, 2007.
- 8 M. El-Hilo, K. O'Grady and R. W. Chantrell, *J Magn Magn Mater*, 1992, **117**, 21-28 (DOI:10.1016/0304-8853(92)90286-W).
- 9 S. L. Samal, T. Magdaleno, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland and A. K. Ganguli, *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, **183**, 643-648 (DOI:10.1016/j.jssc.2010.01.007).
- 10 J. E. Atwater, J. R. Akse and J. T. Holtsnider, *Mater Lett*, 2008, **62**, 3131-3134 (DOI:10.1016/j.matlet.2008.02.004).
- 11 L. Suber, S. Foglia, D. Fiorani, H. Romero, A. Montone, A. Roig and L. Casas, *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177**, 2440-2448 (DOI:10.1016/j.jssc.2004.03.042).
- 12 B. Bittova, J. Poltiero, J. Vejpravova, M. P. Morales, A. G. Roca and A. Mantlikova, *J Magn Magn Mater*, 2012, **324**, 1182-1188 (DOI:10.1016/j.jmmm.2011.11.005).
- 13 Ö. Özdemir and D. J. Dunlop, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1999, **165**, 229-239 (DOI:10.1016/S0012-821X(98)00269-6).
- 14 V. Skumryev, H. J. Blythe, J. Cullen and J. M. D. Coey, *J Magn Magn Mater*, 1999, **196-197**, 515-517 (DOI:10.1016/S0304-8853(98)00863-4).
- 15 Batlle X. and Labarta A., *J Phys D: Appl Phys*, 2002, **35**, R15.

Capítulo 4

NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE FeCo/G

Nanopartículas de FeCo/G

4.1	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE FeCo/G	99
4.1.1	CARACTERIZACIÓN FÍSICA, ESTRUCTURAL Y QUÍMICA	99
4.1.2	CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	107
4.2	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE FeCo/G EN MONTAJES ESCALADOS	115
4.2.1	CARACTERIZACIÓN FÍSICA, ESTRUCTURAL Y QUÍMICA	116
4.2.2	CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	126
4.3	EFEECTO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE FeCo/G. ...	137
	CONCLUSIONES	145
	Referencias.....	147

4.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE FeCo/G

La morfología y distribución de tamaño de las partículas fue estudiada mediante microscopía electrónica de transmisión (S-TEM). El comportamiento magnético de las nanopartículas se determinó mediante curvas de histéresis, ZFC/FC y termogravimetría magnética. La estructura cristalina de las nanopartículas fue analizada mediante difracción de rayos X y barridos DSC. La composición química de las partículas se analizó mediante EELS, EDS y XPS. La estabilidad térmica de las partículas y de la capa protectora de grafito fue estudiada mediante termogravimetría (TGA).

4.1.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA, ESTRUCTURAL Y QUÍMICA

La estructura cristalina de las nanopartículas fue estudiada mediante difracción de rayos X. En la figura 4.1 se presentan los difractogramas obtenidos para dos muestras de polvo: Una muestra de nanopartículas de FeCo/grafito soportadas en SiO₂, antes de realizar la digestión química con HF y otra muestra tras la digestión. En ambos difractogramas aparece un pico hacia 44.8° asociado a la difracción del plano (110) de los cristales de la aleación de FeCo (tarjeta JCPDS No 44-1433). El pico a 65.4° que aparece en el espectro de las nanopartículas de FeCo/G después de digestión con HF se atribuye a la difracción del plano (200) de los cristales de FeCo. En la muestra de FeCo/G digerida no se detectaron reflexiones atribuibles a óxidos de Fe y Co; sugiriendo que el núcleo de las nanopartículas está libre de oxidación como resultado de la protección generada por la capa de grafito. En el difractograma de la muestra de FeCo/G+SiO₂ se aprecia la presencia de un “pico” extra, poco definido hacia los 21.86° que se atribuye a la presencia de SiO₂ amorfo con una minoría cristalina (cuarzo_β y/o la tridimita_α), éste pico no está presente en el difractograma de la muestra FeCo/G, lo cual indica que todo el SiO₂ ha sido eliminado mediante el tratamiento con HF. A 51.06° se observa un pequeño pico en el difractograma de la muestra FeCo/G que se atribuye a la presencia de Co sin alear. La presencia de este pico sugiere que probablemente la dispersión de las sales precursoras no se ha realizado correctamente o a la introducción accidental de un pequeño exceso de Co en el precursor. Para solucionar posibles problemas de dispersión se fijó un nuevo procedimiento de dispersión (para los montajes escalados tratados en la sección 2.2.3.) mediante sonicado

con sonda sonicadora *Hielscher* operada al 80% de amplitud y 0.75 de ciclo, en lugar de la dispersión por baño de ultrasonidos.

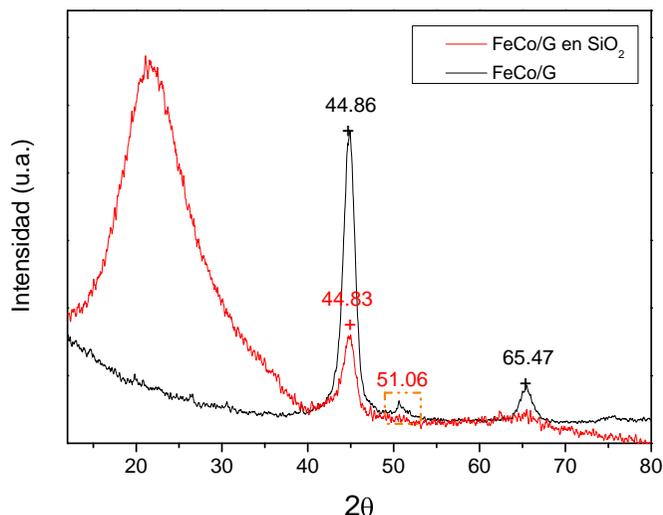


Figura 4.1. Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de FeCo/G antes y después de la digestión con HF.

El tamaño cristalino de las partículas ($D_{\text{FeCo/GDRX}}$) se calculó a partir de la anchura del pico (B_{λ}) asociado a la difracción del plano (110) utilizando la ecuación de Scherrer bajo la consideración de $K=0.8551^1$. El tamaño de cristal obtenido fue de 6.41 nm. También se calculó a partir de esta técnica el parámetro de celda unidad del cristal mediante la ley de Bragg usando la distancia interplanar $d(110)$. El valor del parámetro de red estimado $a_{\text{FeCo/GDRX}}=2.855 \text{ \AA}$ corresponde con el valor teórico de la celda unidad de la aleación *bcc* FeCo^{2, 3} $a=2.857 \text{ \AA}$ (tarjeta JCPDS No 44-1433).

La morfología, microestructura y estudios composicionales de las nanopartículas sintetizadas fueron realizados en un microscopio electrónico de transmisión *FEI Tecnai F30* y en un microscopio de aberración corregida *FEI Titan 60-300* operados a 300 kV, se realizaron análisis mediante STEM en campo claro (BF) y campo oscuro (HAADF), combinado con espectrometría de rayos X (EDS) y espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS).

En la figura 4.2 se presentan las micrografías de las nanopartículas de FeCo/G antes y después de la eliminación del soporte de silicio obtenidas en el microscopio de transmisión *FEI Tecnai F30* de alta resolución (300 Kv). Se aprecia que las nanopartículas presentan morfología esférica, cuyos diámetros oscilan entre los 1.5 y 11 nm. De

la figura 3.15c se puede apreciar el recubrimiento de la capa de grafito (~ 3 nm con un espaciado entre capas de 3.45 \AA) alrededor de una partícula de FeCo, tras la eliminación del SiO₂ con el HF.

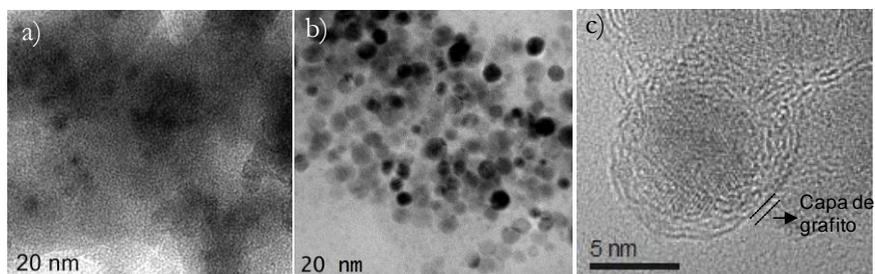


Figura 4.2. Micrografías TEM de a) nanopartículas de FeCo/G en soporte de silicio, b) y c) nanopartículas de FeCo/G tras eliminación del soporte de SiO₂ con HF.

Las distribuciones de tamaños de partícula antes y después de la eliminación del soporte de SiO₂, obtenidas a partir de la medida de 150 nanopartículas de diferentes micrografías se presentan en la figura 4.3. En ellas se aprecia una pequeña diferencia por la presencia de nanopartículas con diámetros entre 1 y 2 nm en las partículas de FeCo/G sobre el soporte de SiO₂ evaluadas, que no están presentes tras la eliminación del soporte. Esta pequeña diferencia puede atribuirse a dos posibles razones: 1. la eliminación de pequeñas partículas no recubiertas completamente durante el proceso de eliminación del soporte de SiO₂ con HF y/o 2. la pérdida de partículas más pequeñas durante los procesos de separación. Al ajustar los histogramas obtenidos a una distribución normal (4.3 derecha) se observa en el análisis acumulativo que las distribuciones se superponen indicando que para un nivel de significancia del 5% no hay diferencias estadísticas entre ambas distribuciones de tamaño de partículas. Los diámetros medios obtenidos son también muy similares, siendo el diámetro medio de las partículas de FeCo/G sobre el soporte de SiO₂ de 6.18 ± 0.73 nm y el de las partículas tras el lavado con HF de 6.27 ± 0.86 nm. De acuerdo con el análisis acumulativo el 90% de las nanopartículas tratadas con HF presentan diámetros iguales o inferiores a 8 nm.

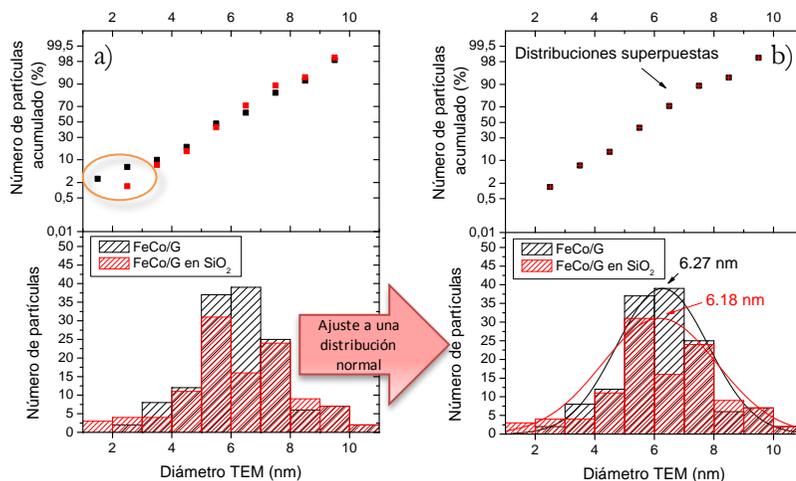


Figura 4.3. Distribución de tamaños de partícula por análisis de imagen de micrografías TEM a) de FeCo/G+SiO₂ y b) FeCo/G.

Usualmente, la estructura cristalina de las nanopartículas bimetálicas es similar a la estructura cristalina de su correspondiente aleación maciza; pero en algunos casos éstas nanopartículas pueden adoptar otro tipo de estructuras, en las cuales la distribución de cada elemento metálico no es idéntica a la obtenida en el material macizo. Estas estructuras, definidas por los modos de distribución de los dos elementos pueden ser: una aleación amorfa, una aleación con estructura cluster-cluster, estructura nucleo-capa o compuesto intermetálico⁴. Con la finalidad de corroborar que las nanopartículas sintetizadas presentan una estructura de compuesto intermetálico, se realizaron análisis químicos sobre conjuntos de partículas y partículas individuales.

Los análisis químicos se llevaron a cabo en el microscopio de aberración corregida *FEI Titan 60-300* mediante espectros EELS, adquisición de líneas de perfil químico y mapeo por STEM-EELS. Los resultados confirman que en realidad las nanopartículas obtenidas son aleaciones de FeCo y no nanopartículas de Fe y Co individuales.

En la figura 4.4 se presenta el análisis EELS de la nanopartícula de FeCo/G señalada con la flecha blanca del recuadro de la misma figura, en ella se observan las líneas espectrales correspondientes al Fe L_{2,3} y Co L_{2,3} (a pérdidas de energía de 708 y 779 eV). La ausencia de la línea espectral correspondiente al O K (a 532 eV) sugiere que las partículas no presentan oxidación. El anterior análisis confirma que los núcleos de las partículas están compuestas por Fe y Co, y que la protección a la oxidación mediante la encapsulación con grafito es efectiva.

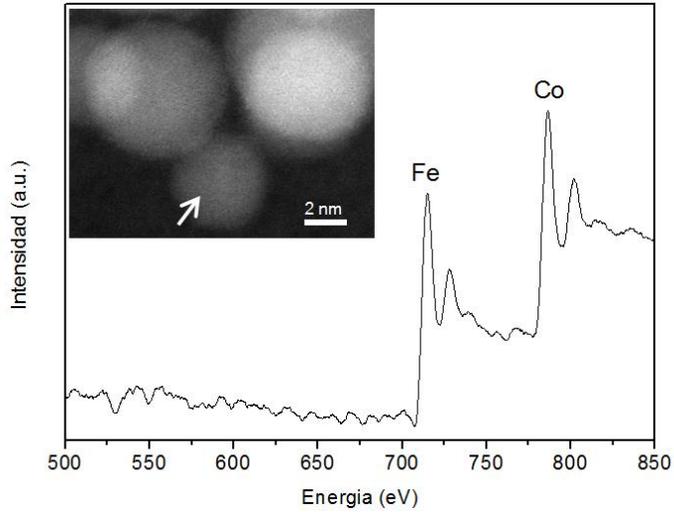


Figura 4.4. Espectros EELS de una nanopartícula de FeCo/G señalada en el recuadro.

En la figura 4.5 se presenta una línea de perfil químico con adquisición simultánea de la señal ADF junto con la intensidad integrada de los umbrales $L_{2,3}$ del Co y el Fe. Se observa claramente que en las 4 nanopartículas seleccionadas, el Fe y el Co están distribuidos espacialmente de la misma manera; indicando que efectivamente se trata de partículas aleadas de FeCo.

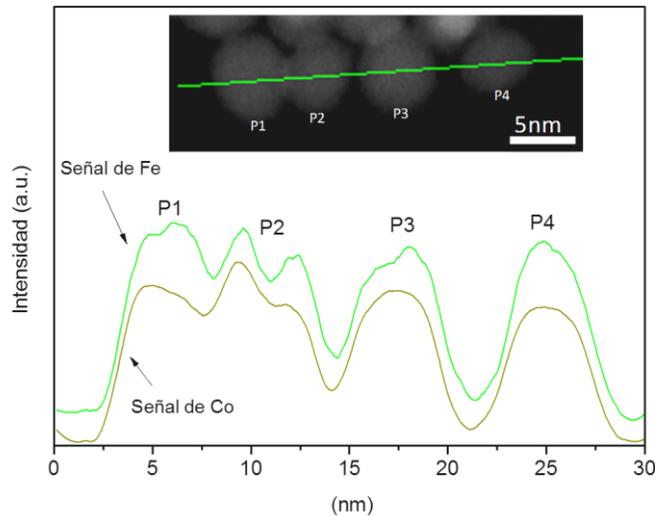


Figura 4.5. Línea de perfil químico de nanopartículas de FeCo/G.

Adicionalmente, se extrajeron mapas de composición química a partir de los espectros STEM-EELS realizados sobre un conjunto de nanopartículas de FeCo/G con tamaño medio de 6 nm. En la figura 4.6 se presentan los mapas de las señales de cada elemento, así como la señal combinada.

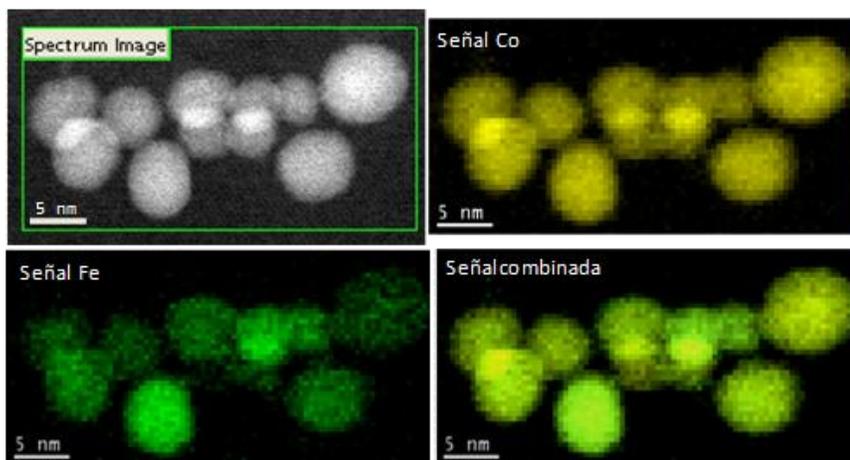


Figura 4.6. Mapa STEM-EELS de composición química de las nanopartículas de FeCo/G.

El análisis EDS realizado sobre las nanopartículas de FeCo/G indica la presencia de Fe, Co y C de acuerdo con los picos característicos a energías de 0.26, 0.67, 0.71, 0.78, 6.39, 6.92, 7.08 y 7.66 eV.

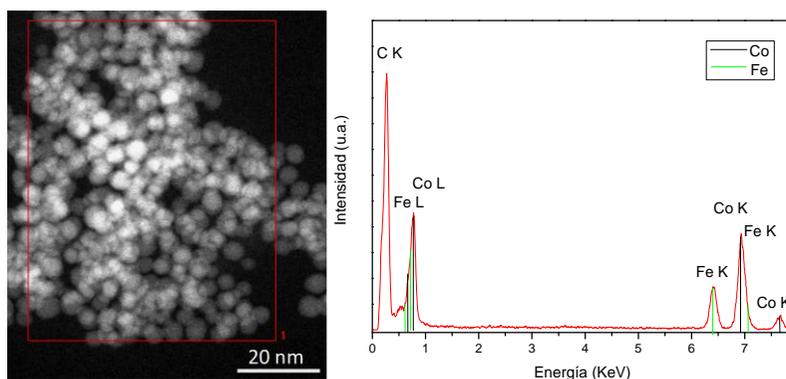


Figura 4.7. Espectro EDS de las nanopartículas de FeCo/G.

El pico de carbono se atribuye a la película de carbono de la rejilla TEM utilizada como soporte de las partículas para ser observadas en el microscopio electrónico de transmisión, así como a la capa de grafito que recubre las nanopartículas; por lo tanto no es posible cuantificar la

relación de grafito que recubre las partículas mediante ésta técnica. En la figura 4.7 se presenta el espectro EDS obtenido con la asignación de sus picos a cada uno de los elementos y los niveles de energía a los que corresponden. La relación Fe/Co cuantificada a partir de la intensidad de los picos es de 0.45/0.55.

Los análisis de alta resolución realizados en un microscopio *Titan Fei 60-300 de aberración corregida*, sobre las nanopartículas de FeCo/G tras el lavado con HF revelan la formación de nanopartículas de FeCo altamente cristalinas pertenecientes al sistema *bcc*. La micrografía presentada en la figura 4.8b fue adquirida con el cristal orientado en la dirección [211]. Las distancias d medidas entre planos (01-1) y (-210) de 2.10 y 1.17 Å respectivamente, concuerdan con el parámetro de red teórico a (2.857 Å, tarjeta JCPDS No 44-1433) de la aleación FeCo, que han sido calculados a partir de la ecuación 3.1 para un sistema cúbico.

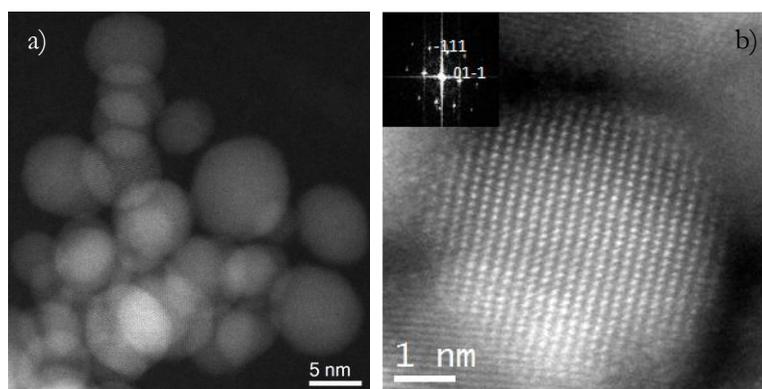


Figura 4.8. Micrografías de *Cs* corregida STEM-HAADF de a) conjunto de nanopartículas de FeCo/G con diámetro medio de 5 nm y b) resolución atómica de una partícula de FeCo/G orientada en la dirección [211].

A fin de estudiar la influencia de la capa de grafito sobre la estabilidad térmica de las nanopartículas recubiertas se llevó a cabo un análisis termogravimétrico de las nanopartículas de FeCo/G. Durante el ensayo termogravimétrico se realizó un calentamiento a una rampa de 5 °C/min desde 30 °C hasta 760 °C bajo atmósfera de O₂ (flujo continuo de 20 ml/min). De acuerdo con el termograma que se presenta en la figura 4.9, la curva TGA presenta una pérdida de peso gradual a partir de 150 °C; ésta pérdida está asociada a la progresiva combustión de la capa de carbono que recubre las nanopartículas; por lo tanto se puede inferir que las partículas recubiertas son estables en

aire a temperaturas inferiores a los 150 °C. A temperaturas más altas una vez eliminada la capa de grafito el núcleo de las partículas de FeCo sufre oxidación, que se evidencia con el aumento de peso a mayores temperaturas. El mínimo de la curva TGA a 480 °C se asocia a la compensación entre la ganancia de peso por oxidación y la pérdida de peso por la combustión de la capa de grafito.

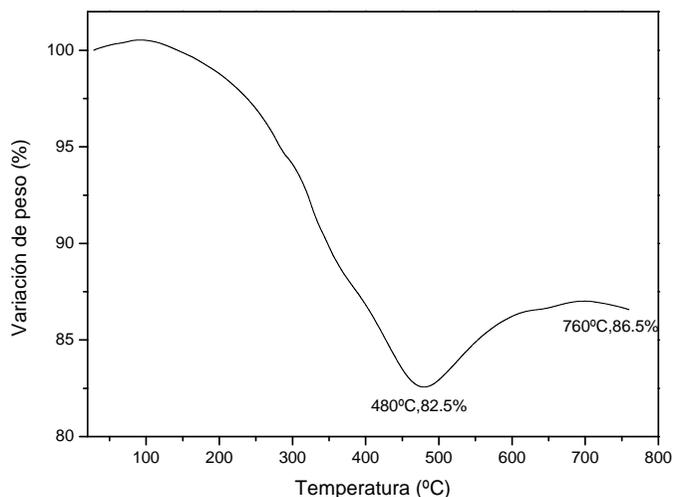


Figura 4.9. Termograma TGA de las nanopartículas FeCo/G bajo flujo continuo de O_2 .

Se estimó que el contenido de carbón de las nanopartículas de FeCo/G es de aproximadamente 38.9 wt%. La estimación de esta proporción se realizó a partir del peso inicial de la muestra (a 30 °C) y el peso final (a 760 °C) de las nanopartículas de FeCo oxidadas. Para calcular el contenido de grafito se fijó $FeCo_3$ como óxido final tras el ensayo de TGA (ver Anexo A2). A continuación se describen los cálculos realizados para su determinación.

$$\text{Peso final (g } FeCoO_3) \times \frac{1 \text{ mol } FeCoO_3}{\frac{g}{\text{mol}} FeCoO_3} \times \frac{1 \text{ mol } Fe}{1 \text{ mol } FeCoO_3} \times \frac{\frac{g}{\text{mol}} Fe}{1 \text{ mol } Fe} = g \text{ Fe en } FeCoO_3 \quad (4.1)$$

$$\text{Peso FeCo inicial} = g \text{ Fe en } FeCoO_3 + g \text{ Fe en } FeCoO_3 \times \frac{\frac{g}{\text{mol}} Co}{\frac{g}{\text{mol}} Fe} \quad (4.2)$$

$$\% FeCo = \frac{\text{Peso FeCo inicial}}{\text{Peso inicial muestra}}, \% C = 100 - \% FeCo \quad (4.3)$$

4.1.2 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

La caracterización magnética de las partículas se llevó a cabo mediante curvas de histéresis y ZFC/FC. La curva de magnetización se obtuvo a temperatura ambiente (300 K) bajo la aplicación de un barrido de campo desde $-5T$ a $5T$.

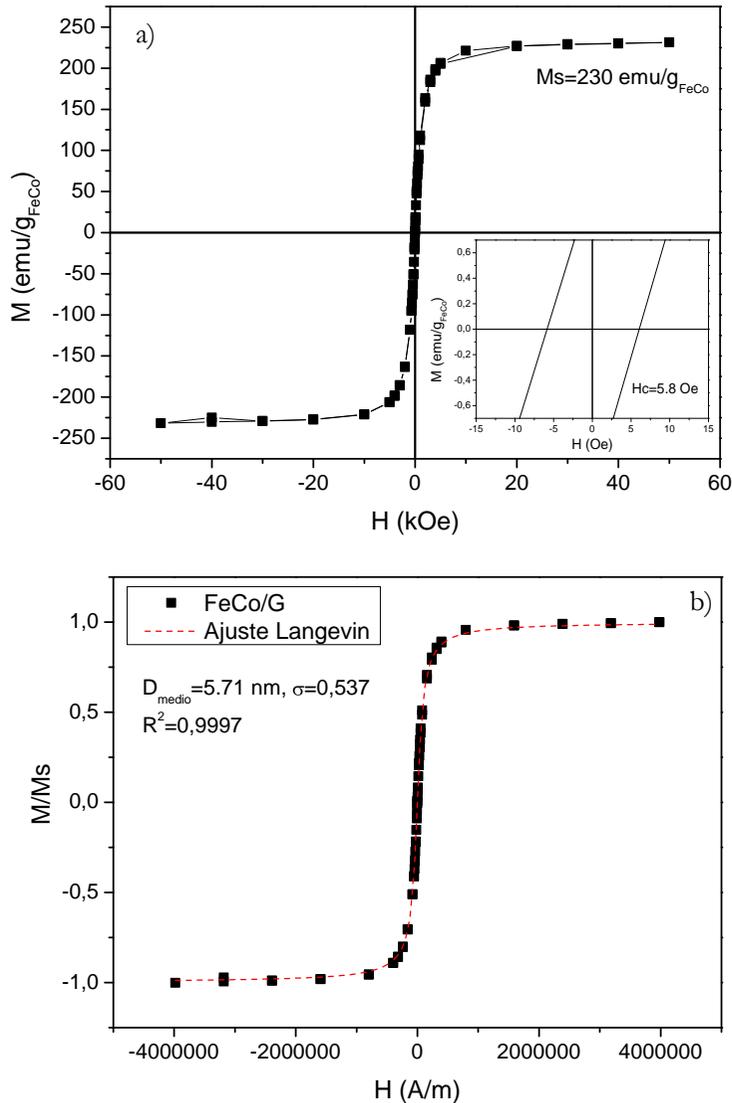


Figura 4.10. a) Curva de magnetización isotérmica a 300 K de nanopartículas de FeCo/G. Recuadro: Magnetización a bajo campo y b) Ajuste de Langevin.

En la figura 4.10 se presenta la curva de imanación obtenida. El campo coercitivo medido $H_{c_{\text{FeCo/G}}} = 6.0 \text{ Oe}$ es inferior a la resolución del

equipo (15 Oe), lo cual sugiere que las nanopartículas presentan comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente, sin embargo éste comportamiento debe ser verificado mediante medidas de ZFC/FC. La magnetización a saturación de las partículas FeCo/G lavadas es de aproximadamente $230 \text{ emu/g}_{\text{FeCo}}$, muy cercana a la magnetización a saturación de la aleación FeCo masiva ($235\text{-}245 \text{ emu/g}_{\text{FeCo}}$)^{3,5-8}. De la figura 4.10b se aprecia que los resultados experimentales se ajustan a la función de la Langevin modificada por la distribución de momentos magnéticos (ecuación 3.4), donde el D_{MAG} calculado es 5.71 nm; ligeramente inferior al determinado a partir de las micrografías TEM.

En la figura 4.12 se presentan las curvas del ZFC/FC de las nanopartículas de FeCo/G evaluadas en dos rangos de temperaturas, de acuerdo a la configuración permisible del equipo de medida: 5-300 K y 300-800 K. De la figura 4.12a se aprecia que las curvas ZFC y FC se cortan a 300 K y que la curva ZFC es creciente en todo momento y presenta una tendencia asintótica a altas temperaturas. La tendencia de la curva FC casi horizontal suele asociarse a la presencia de interacciones interparticulares^{9,10}. Dado que la temperatura de transición no se encuentra claramente definida en las curvas ZFC/FC estudiadas hasta 300 K, se hizo necesario estudiar el sistema a mayores temperaturas; de 300 K a 800 K. Para este ensayo, una muestra virgen de nanopartículas fue encapsulada en un portamuestras de cuarzo, donde se depositó el polvo de partículas en una extremo cerrado del portamuestras, y con un pistón de cuarzo se fijó la muestra en ese extremo; posteriormente el portamuestras fue sellado en el extremo contrario al de la ubicación de la muestra en el servicio de soplado de vidrio de la Universidad de Zaragoza (ver figura 4.11).

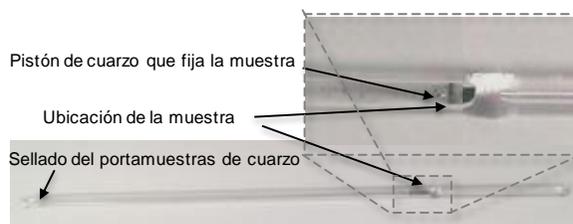


Figura 4.11. Montaje con portamuestras de cuarzo para el registro de curvas ZFC/FC bajo campo magnético de 100 Oe en rangos de alta temperatura.

Para el inicio del ensayo la muestra fue localizada en el equipo de medida (MPMS XL adaptado con horno eléctrico) a 300 K y se inició la medida de la rama ZFC hasta 800 K, la rama FC fue medida durante el enfriamiento hasta 300 K.

De la figura 4.12b se aprecia que la curva ZFC de alta temperatura es siempre creciente hasta alcanzar un valor constante a los 350 K, a partir del cual empieza a decrecer. Contrario a lo esperado, hacia los 640 K la curva ZFC es nuevamente creciente hasta alcanzar un segundo máximo a 680 K. Finalmente las curvas ZFC y FC se cortan a 800 K; indicando que todas las partículas se encuentran desbloqueadas a esa temperatura (502 °C).

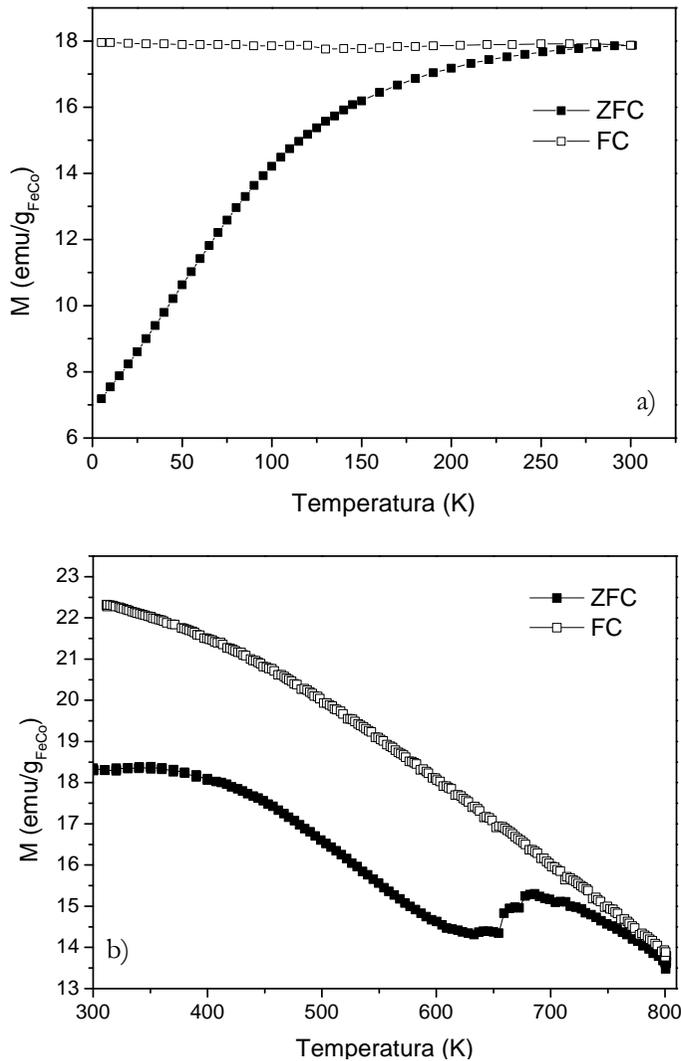


Figura 4.12. Curvas ZFC/FC bajo campo magnético $H = 100 \text{ Oe}$, a) en el intervalo de temperatura de 5 K a 300 K y b) en el intervalo de temperatura de 300 K a 800 K.

Si se analizan con detenimiento las curvas ZFC/FC llama la atención el hecho de que para las ramas obtenidas a baja temperatura las curvas ZFC y FC se cortan a 300 K; sin embargo este efecto no se aprecia en las curvas obtenidas con el barrido de altas temperaturas a los mismos 300 K. Así mismo es sorprendente la diferencia de niveles de magnetización de las ramas FC a 300 K (18 y 22.4 emu/g_{FeCo}, para las ramas de baja y alta temperatura, respectivamente); estas diferencias de niveles sugieren la presencia de cambios en el comportamiento magnético de las nanopartículas, asociados a cambios de temperatura en el sistema. A partir de esta observación se consideró necesario la realización de termogramas magnéticos, donde por medio del registro de la variación de peso aparente, debido a los cambios de imanación en una muestra a medida que aumenta su temperatura en atmósfera inerte, se pueden detectar transiciones magnéticas o estructurales que conllevan al desarrollo, aparición o desaparición de fases magnéticas¹¹ (ver sección 2.5.1.6).

Se registraron termogramas magnéticos de barridos de calentamiento y enfriamiento sucesivos para las nanopartículas de FeCo/G y se presentan en la figura 4.13. Para el primer calentamiento se observa un aumento de peso aparente entre 30 y 180 °C, a continuación el peso aparente disminuye lentamente. Durante el primer enfriamiento se aprecia un aumento del peso aparente, indicando la presencia de una transición magnética asociada a la temperatura de Curie. Ésta transición magnética está mejor definida para el calentamiento y enfriamiento 2 y calentamiento 3, registrándose para la aleación una T_{Curie} de 470 °C. El aumento de peso aparente observado en el calentamiento 1 se corresponde con cambios en la magnetización que podrían estar asociados a cambios estructurales en las nanopartículas, tales como recristalización o transiciones desorden-orden^{2,11}, por lo tanto ya no se evidencia dicho aumento en el calentamiento 2 y 3, donde las nanopartículas ya se encuentran completamente ordenadas y cristalizadas. Meng *et al.* reportan que nanopartículas de Fe₅₀Co₅₀ mantienen el índice de Honeycutt y Andersen (HA) y el parámetro de orden enlace-orientación (BOP); que determinan la fase estructural del cristal hasta temperaturas algo superiores a los 900 K; a partir de allí, los cambios estructurales en las partículas bimetálicas se asocian a transiciones de fase (de *bcc* a *fcc*) y transiciones al estado líquido^{2,12}.

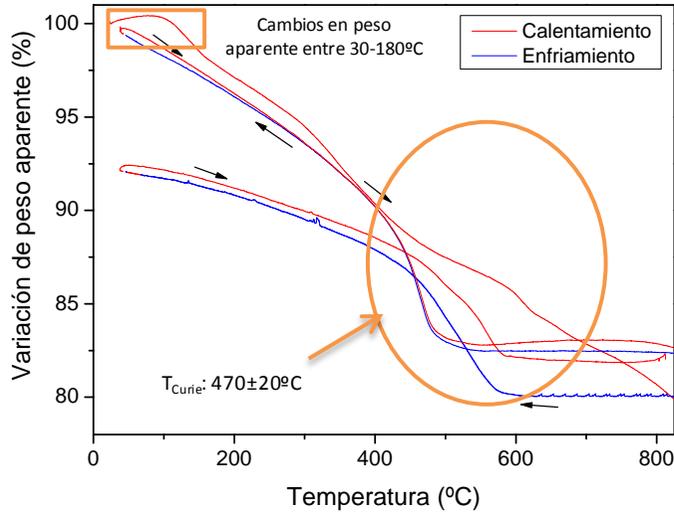


Figura 4.13. Termograma TGA magnético de las nanopartículas FeCo/G bajo flujo continuo de N₂.

Así mismo, al revisar detenidamente el diagrama bifásico Fe-Co que se presenta en la figura 4.14 se observa que para la composición Fe₅₀Co₅₀ a 800 °C la fase de la aleación es α ; a medida que disminuye la temperatura para ésta misma composición, aparece delimitada con una línea punteada la presencia de la fase α' que se refiere al estado ordenado de la estructura bcc^2 . Es importante que durante el análisis de estos termogramas se tenga en cuenta que el reordenamiento de la estructura cristalina puede tener lugar a temperaturas mayores a 180 °C, ya que durante el análisis termogravimétrico magnético los cambios totales del peso aparente se deben a la suma del aumento de la magnetización por reordenamiento cristalino, la disminución de la magnetización por efecto de la temperatura y la disminución del peso real por pérdida de carbón amorfo (debida a la baja estabilidad térmica de las capas de a-C:N y/o a-C:H crecidas por CVD en presencia de N₂, que se usó en este caso como gas inerte)¹³. De acuerdo con éste análisis es coherente adjudicar el aumento de la magnetización con la temperatura a un reordenamiento de la estructura bcc que tiene lugar a partir de los 33 °C, cuya estructura inicial estaría de acuerdo con lo reportado por Gallagher *et al.* durante la obtención de nanocristales de FeCo de estructura bcc desordenada³. Éste aumento de la magnetización a consecuencia de un reordenamiento cristalino estaría en concordancia con los resultados obtenidos durante el registro de las curvas ZFC/FC a baja y alta temperatura. El hecho de que a pesar de que las curvas ZFC/FC de baja temperatura se corten hacia 300 K, pero que, la curva ZFC no decrezca sino a partir de los 350 K; y

teniendo en cuenta que la reorganización cristalina tiene lugar a partir de 33 °C (306 K), deja de manifiesto que a partir de 306 K las curvas ZFC/FC no solo están registrando la disminución de la magnetización con la temperatura por efecto de la energía térmica; sino que también registran el aumento de la magnetización por efecto de los cambios estructurales; de modo que las variaciones magnéticas resultantes se deben a la competencia entre estos dos fenómenos.

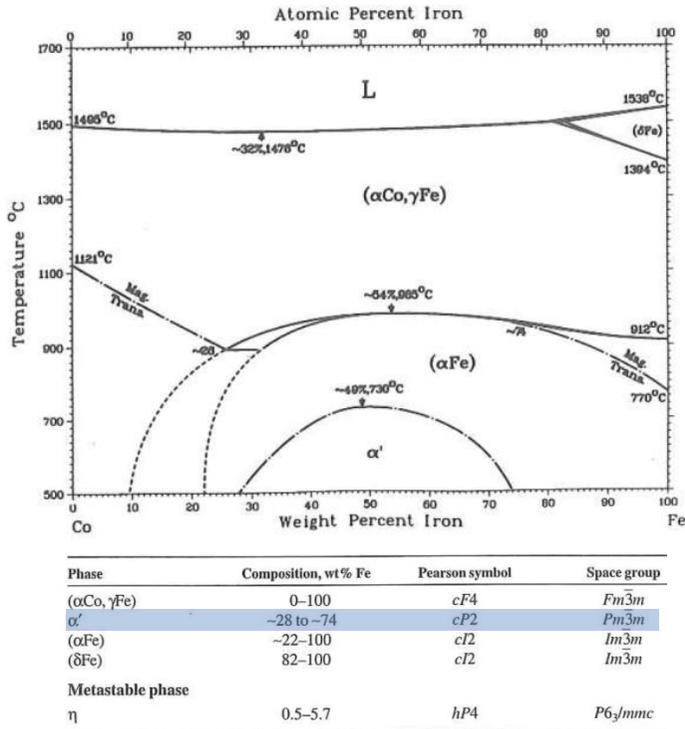


Figura 4.14. Diagrama de equilibrio de fases Fe-Co y datos de la estructura cristalina del FeCo¹⁴.

El anterior análisis deja de manifiesto que no es posible determinar la T_B de las nanopartículas “vírgenes” mediante las medidas de las curvas ZFC/FC y explica el hecho de que las ramas ZFC y FC no se corten en el barrido de altas temperaturas; cuando sí lo hacen para el barrido de bajas temperaturas (figura 4.12). Por tanto, para tener una idea sobre la T_B de las partículas de FeCo/G con estructura cristalina ordenada, se han realizado barridos sucesivos de ZFC/FC desde 300 hasta 800 K y se presentan en la figura 4.15a. En ella se aprecia que para un segundo barrido de ZFC/FC aun se evidencian cambios estructurales que afectan la magnetización. Sin embargo, ya para el tercer y cuarto barrido, estos cambios estructurales no se aprecian y la curva ZFC es

siempre decreciente, indicando que la T_B de las nanopartículas ordenadas se encuentra a 300 K o temperaturas inferiores. En la figura 4.15b se presentan micrografías TEM de alta resolución de las partículas tras los 4 barridos.

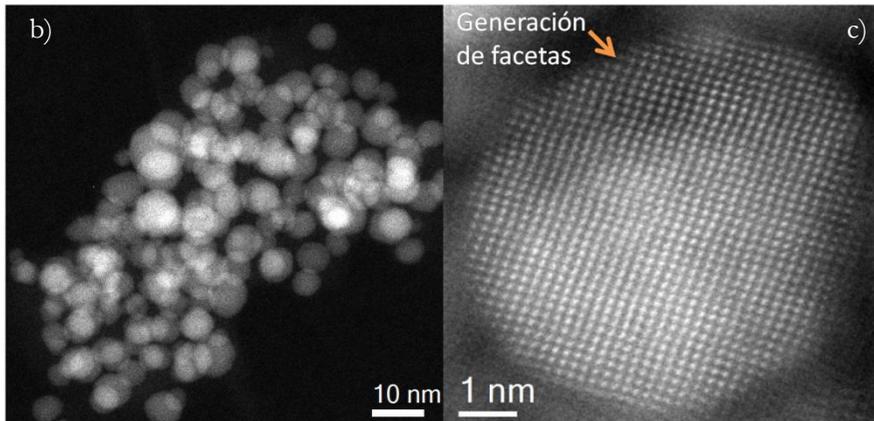
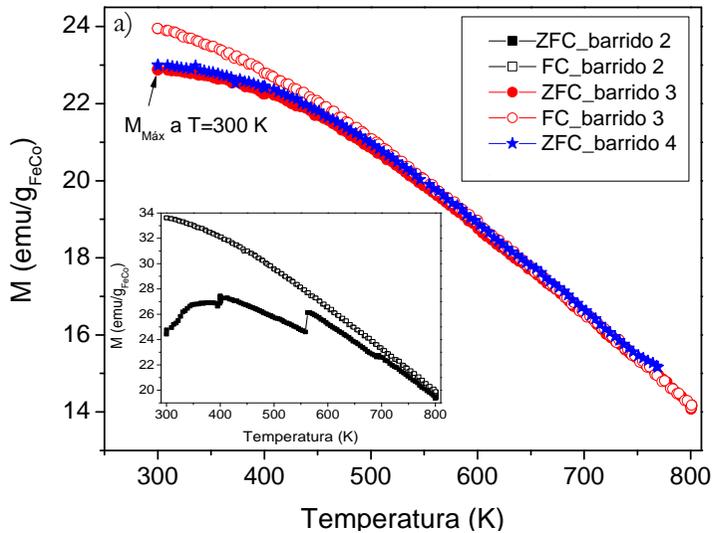


Figura 4.15. a) Barridos de ZFC/FC de alta temperatura de las nanopartículas de FeCo/G y b) Micrografías de alta resolución de TEM de las nanopartículas de FeCo/G tras barridos ZFC/FC.

De la micrografía tomada a bajas magnificaciones (4.15b) se aprecia que tras los 4 barridos en temperatura, las nanopartículas se mantienen como entidades individuales en ausencia de aglomeración conservando su morfología esférica. Sin embargo, al analizar estas nanopartículas a altos aumentos (resolución atómica) se aprecia que las nanopartículas presentan una morfología cuboctaedral, la cual es una truncación

particular de un octaedro; que es la morfología de equilibrio del cristal cúbico⁴, éste cambio en la morfología de la partícula, que inmediatamente después de la síntesis era esférica (ver figura 4.8), es resultado de la formación de facetas en la superficie de las partículas durante el reordenamiento cristalino por difusión de los átomos más externos (superficiales), durante los barridos de tratamiento térmico¹⁵.

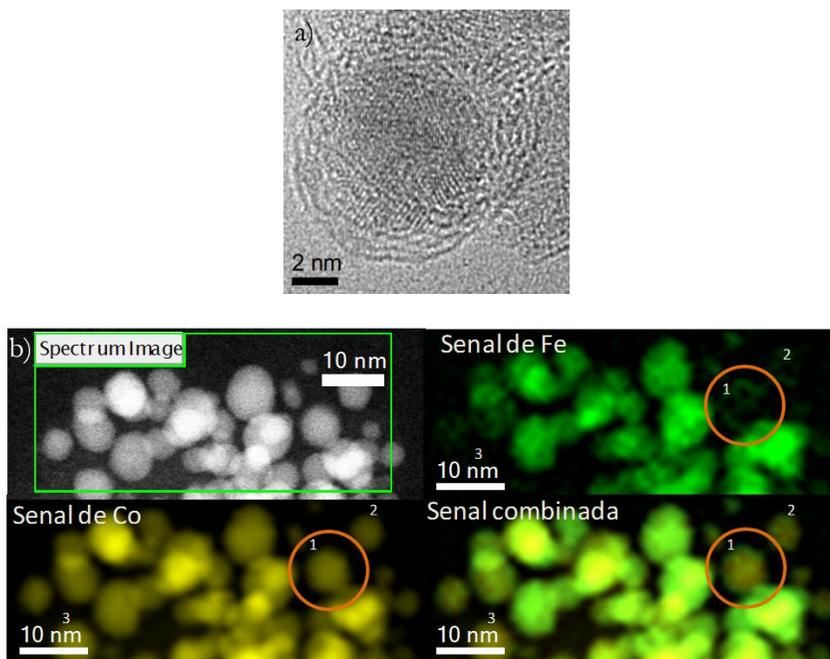


Figura 4.16. a) Micrografía de alta resolución y b) mapeo químico de un conjunto de nanopartículas de FeCo/G tras barridos ZFC/FC de alta temperatura.

Adicionalmente, tras los barridos ZFC/FC de alta temperatura se inspeccionaron las nanopartículas respecto a la capa de grafito y su composición química. En la figura 4.16a se presenta una micrografía de alta resolución donde se aprecia una partícula de 6 nm de diámetro recubierta por 4 capas de grafito. En la figura 4.16b se presenta un mapeo químico de un conjunto de nanopartículas con diámetros entre 2 y 9 nm. A partir del mapa químico se aprecia la presencia de algunas nanopartículas cuya composición química se encuentra empobrecida en Fe (partículas 1, 2 y 3). Ésta variación en la concentración fue constatada mediante análisis EDS donde la relación atómica de Fe/Co es de 41/59; sobre la cual, a pesar de que es cercana a la composición química de las nanopartículas inmediatamente después de la síntesis (45/55), no se tiene la certeza si se debe al análisis de una zona de la muestra donde no estaban correctamente aleadas las nanopartículas (y

se corresponden con la presencia del pico a 51.06° en el difractograma de rayos X) o a un efecto adicional de la temperatura, que desencadena el empobrecimiento de Fe en las nanopartículas aleadas. Esta cuestión será resuelta a partir del análisis de las nanopartículas sintetizadas en los montajes escalados.

4.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE FeCo/G EN MONTAJES ESCALADOS

La producción de nanopartículas con alta magnetización a una escala industrial es de gran importancia si se desea extender su uso a un amplio rango de aplicaciones, donde grandes cantidades de este material son requeridas. A fin de verificar la escalabilidad de éste método de síntesis se diseñaron dos nuevos montajes en pasos sucesivos de escalado, el montaje escalado 1 permite procesar 1200 mg de mezcla impregnada y el montaje escalado 2 permite procesar 12 g de mezcla; siendo posible trabajar en ambos montajes a caudales de hasta 800 ml/min. De éste modo, es posible obtener por bacht 53 mg y 494 mg, en el montaje escalado 1 y escalado 2, respectivamente.

Las nanopartículas bimetálicas de FeCo/G obtenidas con el montaje inicial presentan alta magnetización y campo coercitivo nulo a temperatura ambiente. Se verificó que efectivamente se han obtenido nanoaleaciones de FeCo en proporción aproximada $Fe_{50}Co_{50}$ y que las nanopartículas son altamente cristalinas con morfología esférica.

A fin de determinar las posibles diferencias entre las nanopartículas sintetizadas en el montaje original y los escalados, se llevó a cabo una caracterización completa, similar a la realizada con las nanopartículas de FeCo/G originales. Las nanopartículas obtenidas a partir de los sistemas escalados fueron caracterizadas respecto a su morfología y distribución de tamaño mediante microscopía electrónica de transmisión (S-TEM). La composición química de las nanopartículas se analizó mediante EELS, EDS y XPS. La estructura cristalina fue analizada mediante difracción de rayos X. El comportamiento magnético de las nanopartículas se estudió mediante curvas de histéresis y ZFC/FC. Finalmente, la estabilidad térmica de las partículas y de la capa protectora de grafito fue estudiada mediante termogravimetría (TGA).

4.2.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA, ESTRUCTURAL Y QUÍMICA

La estructura cristalina de las nanopartículas fue estudiada mediante difracción de rayos X en el difractómetro *Ricagu/Max RU 300* con paso de análisis de $3^\circ/\text{min}$. En la figura 4.17 se presentan los patrones de difracción de rayos X obtenidos para una muestra en polvo de las nanopartículas sintetizadas en ambos sistemas escalados. En el difractograma de las partículas obtenidas en el sistema escalado 1 se observa la presencia de 2 picos bien definidos a valores 2Θ de 44.89° y 65.29° , asociados a la difracción de los planos (110) y (200) de los cristales de la aleación de FeCo, respectivamente (tarjeta JCPDS No 44-1433). En la muestra no se detecta la presencia de picos extras asociados a la difracción de metales puros Fe y Co, ni de sus respectivos óxidos; validándose el uso de la sonda de ultrasonidos en lugar del baño de ultrasonidos, sugerido a partir de los resultados obtenidos en la sección 4.1.

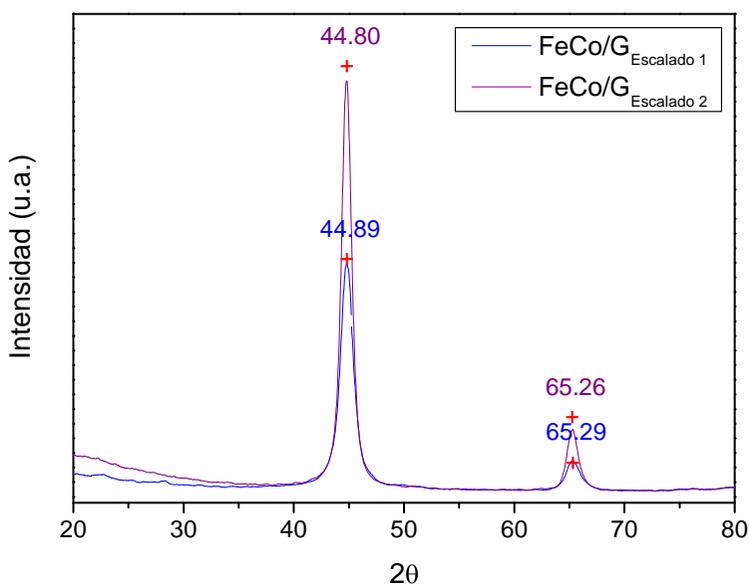


Figura 4.17. Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de FeCo/G escalado1 y escalado2.

El tamaño cristalino de las cristalitas obtenidas en el reactor escalado 1 ($D_{\text{FeCo/GDRXescalado1}}$) también se estimó a partir del plano (110) utilizando la ecuación de Scherrer bajo la consideración de $K=0.8551^1$. El tamaño cristalino calculado fue de 7.33 nm, algo mayor al tamaño de cristal obtenido con las nanopartículas sintetizadas en el montaje original. De

igual modo, se calculó el parámetro de celda unidad del cristal para el plano (110), cuyo valor $a_{\text{FeCo/GDRXescalado1}}=2.853 \text{ \AA}$, corresponde con el valor teórico de la celda unidad de la aleación FeCo $a=2.857 \text{ \AA}$ (tarjeta JCPDS No 44-1433). En el caso de la muestra de nanopartículas sintetizadas en el sistema escalado 2, se observa en el difractograma la presencia de 2 picos bien definidos a valores 2Θ de 44.80 y 65.26° . El tamaño cristalino de las cristalitas obtenidas en éste último sistema ($D_{\text{FeCo/GDRXescalado2}}$) estimado a partir del plano (110) es de 9.27 nm . El parámetro de celda unidad del cristal calculado para el plano (110) reportó un valor de $a_{\text{FeCo/GDRXescalado2}}=2.858 \text{ \AA}$.

En la figura 4.18 se presentan las micrografías obtenidas; antes y después de la digestión con HF para las partículas sintetizadas en el montaje escalado 1. Se aprecia que las nanopartículas presentan morfología esférica, y sus diámetros oscilan entre los 1 y 14 nm . En la figura 4.18c se puede apreciar el recubrimiento de la capa de grafito sobre las partículas.

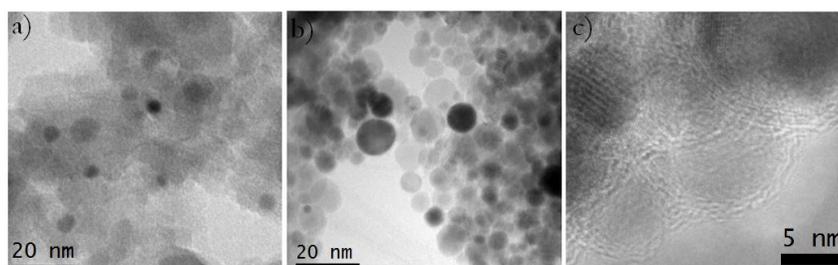


Figura 4.18. Micrografías TEM de nanopartículas de FeCo/ $G_{\text{escalado1}}$. a) en soporte de silicio, b) y c) nanopartículas de FeCo/ G tras eliminación del soporte con HF.

En la figura 4.19 se presentan las micrografías de las nanopartículas sintetizadas en el montaje escalado 2. De la figura 4.19c también se puede apreciar el recubrimiento de la capa de grafito sobre las nanopartículas. Si se compara este recubrimiento con el obtenido en las partículas sintetizadas en los otros dos montajes, se aprecia que estas partículas presentan menos capas de grafito (2-3) que las partículas obtenidas en el montaje escalado 1 (3-4); las cuales a su vez presentan menos capas de grafito que las partículas obtenidas en el montaje original (4-5). Estas diferencias se comentaran más adelante al cuantificar el contenido de carbono de las muestras.

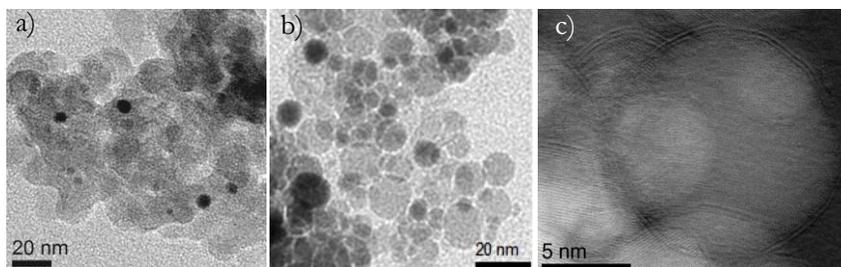


Figura 4.19. Micrografías TEM de nanopartículas de FeCo/G_{escalado2}. a) en soporte de silicio, b) y c) nanopartículas de FeCo/G tras eliminación del soporte con HF.

En la figura 4.20 se presenta la distribución de tamaños de partícula obtenida para las partículas sintetizadas en ambos montajes escalados. En el caso de las partículas sintetizadas en el montaje escalado 1, el diámetro medio calculado a partir del ajuste a una distribución normal es de 5.84 ± 0.95 nm antes de la digestión con HF y de 6.85 ± 1.27 nm después de la digestión, y aunque si se aprecian diferencias estadísticas para ambas distribuciones, el análisis acumulativo deja de manifiesto que el 90% de las nanopartículas tienen diámetros iguales o inferiores a los 8 nm. La pequeña diferencia encontrada en ambos diámetros medios (de 1 nm) puede atribuirse nuevamente a que durante el lavado con HF aquellas partículas no recubiertas con grafito fueron eliminadas, y a la inherente pérdida de las partículas más pequeñas durante la separación magnética. En la figura 4.20b se presenta la distribución de tamaños de partícula obtenida con el escalado 2. El diámetro medio calculado a partir del ajuste a una distribución normal es de 7.44 ± 1.20 nm en el soporte de silicio, y de 7.95 ± 1.45 nm después de la eliminación del soporte; en ambos casos el análisis acumulativo deja de manifiesto que el 90% de las nanopartículas tienen también diámetros iguales o inferiores a los 8 nm. En la figura 4.20c se presenta una comparativa entre las distribuciones de tamaños obtenidas con los 3 montajes de síntesis de nanopartículas de FeCo/G utilizados en el desarrollo de esta tesis. Se observa que las nanopartículas presentan diámetros medios similares: 6.27 nm para las nanopartículas sintetizadas en el montaje original, 6.85 nm para las sintetizadas en el montaje escalado 1, y 7.95 nm para las sintetizadas en el escalado 2, ésta pequeña diferencia se corresponde con la tendencia encontrada al calcular los diámetros medios de las cristalitas a partir de los patrones de difracción de rayos X; siendo el diámetro medio de las partículas sintetizadas en el montaje 2 la que mayor incremento en el diámetro de partículas reporta respecto al montaje original (1.68 nm); así mismo para este tercer montaje la distribución de tamaños es más ancha que

las obtenidas en los dos primeros montajes. Las diferencias encontradas en los tamaños y distribuciones podría deberse a que a medida que aumenta el volumen de los reactores (con los pasos de escalado) la distribución de temperaturas en el sistema de mayor capacidad es menos uniforme, siendo coherente con el incremento de tamaños de nanopartículas de Fe al aumentar la distancia radial del centro del reactor reportado en 2005 por Kuwana y Saito; a partir del modelado de la formación de partículas de Fe mediante la descomposición en fase de gas del ferroceno¹⁶, y durante el procedimiento de escalado de la síntesis de CdSe “quatum dots” reportado por Zhang *et al.*¹⁷, que predice estas diferencias a partir del estudio de los efectos de la rampa de calentamiento durante la síntesis (ver sección 4.3).

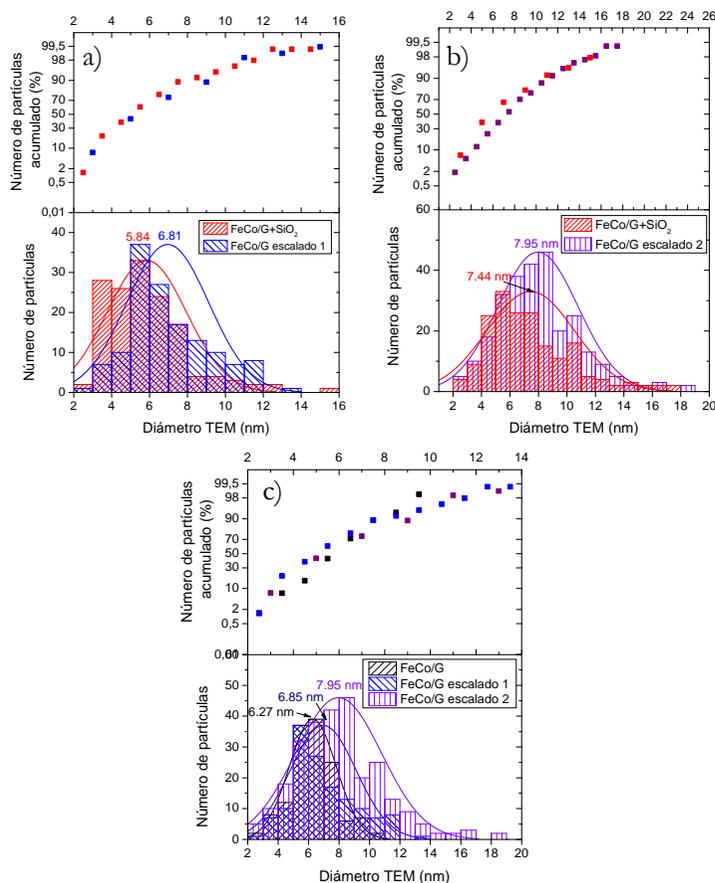


Figura 4.20. Distribución de tamaños de partícula de a) FeCo/G sintetizadas en montaje escalado 1, b) FeCo/G sintetizadas en montaje escalado 2 y c) comparativa de distribución de tamaños de partícula de material sintetizado en los tres montajes de síntesis

En la figura 4.21a se presenta el espectro EELS obtenido para la nanopartícula de FeCo/G_{escalado 1} que se señala con la fecha blanca, en ella se observan las líneas espectrales correspondientes al Fe L_{2,3} y Co L_{2,3} (pérdidas de energía de 708 y 779 eV). La ausencia de la línea espectral correspondiente al O K (a 532 eV) sugiere que la partícula no presenta oxidación. El anterior análisis confirma que los núcleos de las partículas son efectivamente aleaciones de FeCo y que tanto la producción de nanopartículas como la generación de la capa de grafito protectora se ha hecho correctamente en el montaje escalado, bajo las condiciones de síntesis descritas en el apartado 2.2.3. El espectro EELS tomado sobre una partícula sintetizada en el sistema escalado 2 demuestra de la misma manera que las partículas no están oxidadas y son nanoaleaciones de FeCo (ver figura 4.21b).

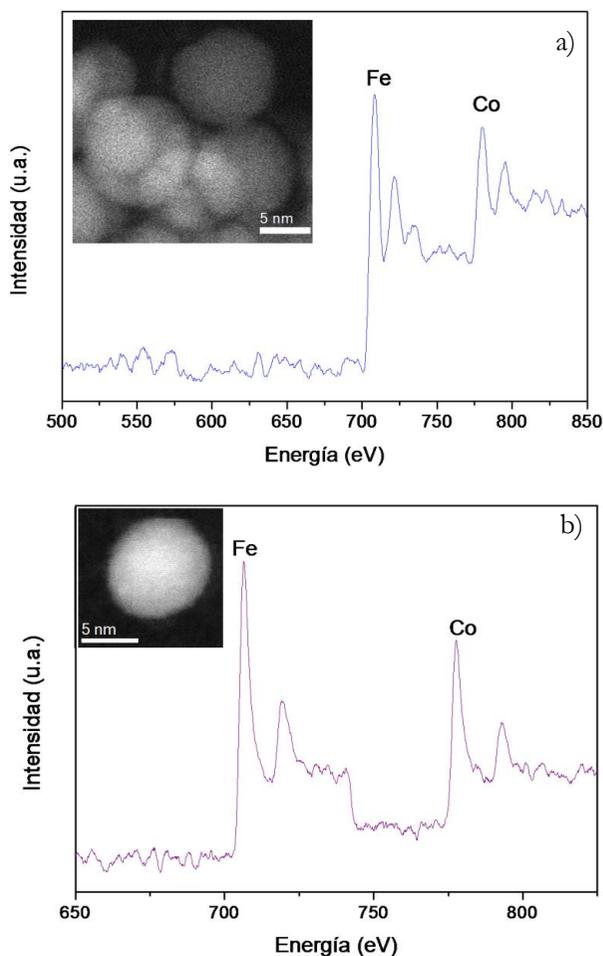


Figura 4.21 Espectros EELS de a) nanopartícula de FeCo/G_{escalado1} y b) nanopartícula de FeCo/G_{escalado1} señalada en el recuadro.

En la figura 4.22 se presenta una línea de perfil químico con adquisición simultánea de la señal ADF junto con la intensidad integrada de los umbrales $L_{2,3}$ del Co y el Fe para partículas sintetizadas en ambos montajes escalados. La figura 4.22a, corresponde a la línea de perfil de las nanopartículas sintetizadas en el montaje escalado 1, y de ella se observa claramente que en las 2 nanopartículas seleccionadas el Fe y el Co están distribuidos espacialmente de la misma manera; tal y como se observaba en las partículas de FeCo/G sintetizadas en el montaje original. Ésta misma distribución espacial ha sido observada en el espectro de la figura 4.22b, correspondiente a las partículas sintetizadas en el montaje escalado 2.

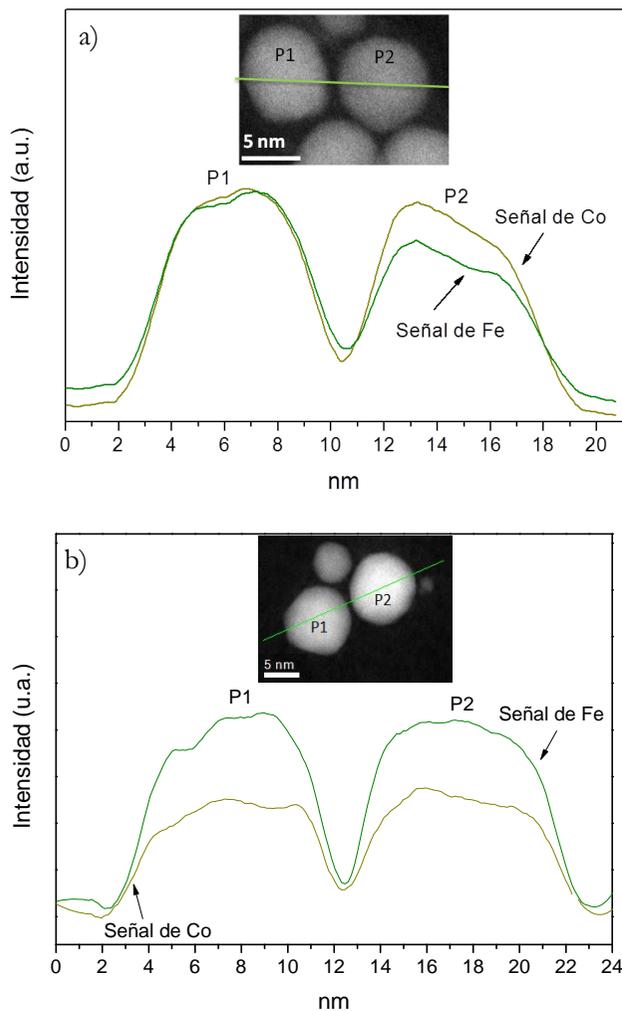


Figura 4.22. Espectros EELS de dos nanopartículas de FeCo/G a) sintetizadas en el sistema escalado 1 y b) en el sistema escalado 2.

El análisis EDS realizado sobre las nanopartículas de FeCo/G_{escalado1} que se presenta en la figura 4.23a indica la presencia de Fe, Co y C de acuerdo con los picos característicos a energías de 0.26, 0.67, 0.71, 0.78, 6.39, 6.92, 7.08 y 7.66 eV. El pico de carbono se atribuye a la película de carbono de la rejilla TEM y al grafito que recubre las partículas. La relación Fe/Co calculada a partir de la intensidad de los picos es de 0.52/0.48, de acuerdo con la proporción de sales precursoras usadas en la impregnación de SiO₂. El análisis EDS realizado sobre las nanopartículas de FeCo/G_{escalado2} (figura 4.23b) reporta una relación Fe/Co de 0.45/0.55 calculada a partir de la intensidad de los picos.

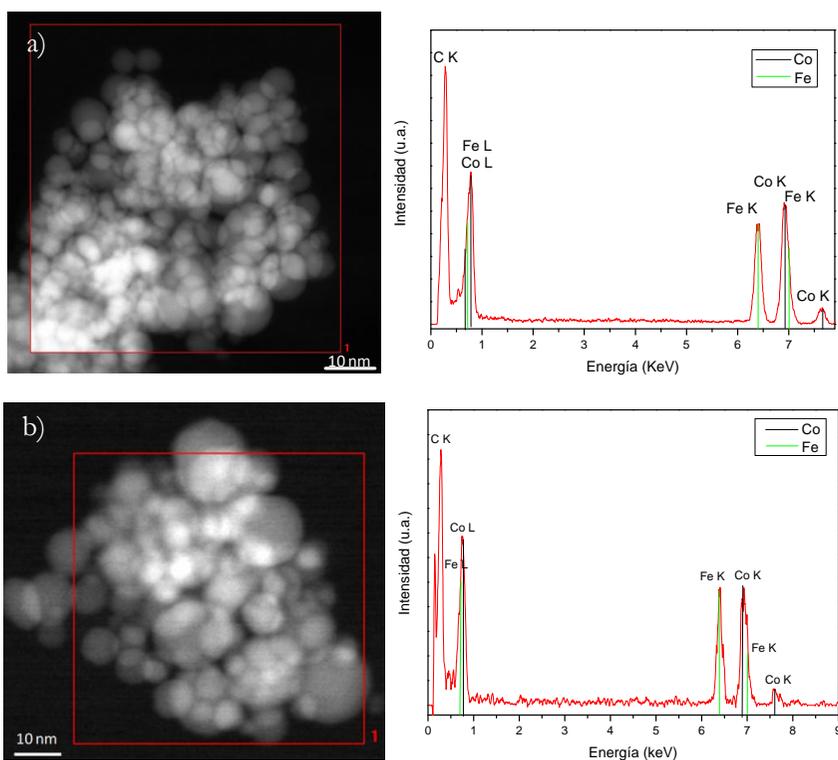


Figura 4.23. Espectro EDS de las nanopartículas de FeCo/G sintetizadas en a) montaje escalado 1 y b) montaje escalado 2.

En la figura 4.24a se presentan los espectros XPS de Fe 2p y Co 2p obtenidos de las nanopartículas sintetizadas en el sistema escalado1. La posición de los picos a 707.4 y 720.5 eV para el Fe y 778.7 y 793.6 eV para el Co, corresponden a los de los metales individuales zero-valentes. En el caso de las nanopartículas sintetizadas en el montaje escalado 2 las posiciones de los picos se encuentran a 707.5 y 720.5 eV para el Fe y 778.8 y 790.7 eV para el Co.

Dado que el Fe y el Co poseen electronegatividades idénticas, con números atómicos, tamaños y configuración electrónica similares, no se espera que haya un desplazamiento químico en la aleación¹⁸. Por otro lado, la presencia de óxidos daría como resultado la presencia de picos a más altas energías de enlace y con mayor diferencia de energía entre los dobletes¹⁹. La detección de Fe y Co en la superficie de las nanopartículas preparadas, sugiere que el espesor de la capa de grafito es menor que la sensibilidad superficial del XPS (entre 5 y 10 nm). Resultados similares han sido observados con las nanopartículas de FeCo/G sintetizadas en el montaje escalado 2 (fig. 4.24b).

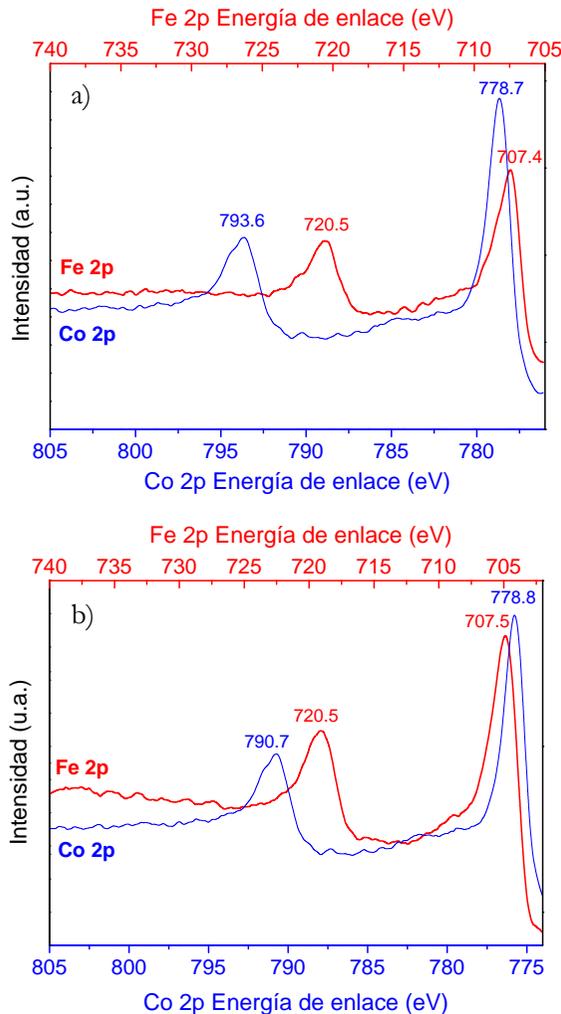


Figura 4.24. Espectro XPS de las nanopartículas de a) FeCo/G_{escalado 1} y b) FeCo/G_{escalado 2}.

Lo espectros de XPS muestran solamente la presencia de Fe, Co y C. La proporción atómica obtenida experimentalmente entre Fe:Co es de 1:1.004 para las partículas sintetizadas en el montaje escalado 1 y de 1:1.09 para las sintetizadas en el montaje escalado 2; ambos corresponden con la proporción inicial de los precursores en la mezcla (1:1).

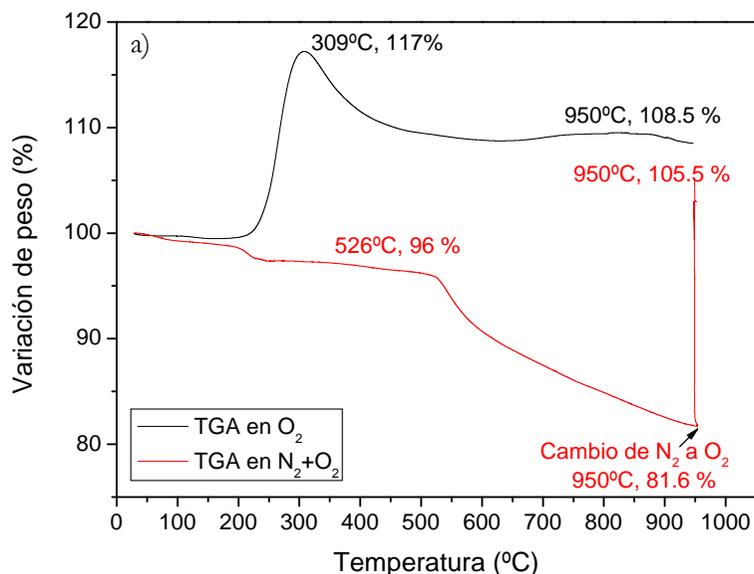
Tabla 4.1. Deconvolución de picos obtenidos en el espectro de XPS de las nanopartículas de FeCo/G escalado2.

Montaje de síntesis de nanopartículas de FeCo/G	Energía de enlace (eV)				Relación Fe/Co
	% atómico				
	O 1s	C 1s	Fe 2p	Co 2p	
Escalado 1	-----	284.9 (68.43%)	707.5 (15.75%)	778.8 (15.82%)	0.99
Escalado 2	-----	284.9 (69.75%)	707.4 (14.48%)	778.7 (15.78%)	0.92

En la figura 4.25 se presentan los termogramas de las nanopartículas de FeCo/G_{escalado1} y FeCo/G_{escalado2}, obtenidos mediante un ensayo de termogravimetría bajo flujo continuo de 20 ml/min de O₂ y flujo combinado de N₂/O₂ (20 ml/min de N₂ durante calentamiento hasta 900 °C y posterior isoterma a esa temperatura durante una hora con cambio de N₂ a O₂). En la curva TGA de las nanopartículas FeCo/G_{escalado1} obtenida en atmósfera de O₂ se observa una ganancia de peso gradual a partir de 200 °C asociada a la progresiva oxidación de las nanopartículas. El máximo de la curva TGA a 309 °C se asocia a la compensación entre la ganancia de peso por oxidación y la pérdida de peso por la combustión de la capa de grafito. De la curva TGA evaluada en atmósfera combinada de N₂ y O₂ se observa una pequeña pérdida de peso gradual (4 wt%) desde temperatura ambiente hasta 526 °C; a partir de esa temperatura se presenta una mayor pérdida de peso (cerca del 17 wt%), que estaría asociada a la pirólisis de una fracción del recubrimiento de carbón (debida a la baja estabilidad térmica de las capas de a-C:N y/o a-C:H crecidas por CVD en presencia de N₂)¹³. La variación de peso al finalizar los ensayos termogravimétricos en ambas atmósferas presenta valores muy similares. En el caso de las nanopartículas de FeCo/G sintetizadas en el montaje escalado 2

presenta un comportamiento similar al observado con el montaje escalado 1; con una ganancia de peso gradual a partir de 250 °C asociada a la progresiva oxidación de las nanopartículas y una mayor pérdida de peso bajo atmósfera de N₂ a partir de 535 °C (7.5 wt%).

Se estimó que el contenido de carbón de las nanopartículas de FeCo/G_{escalado1} es de aproximadamente 23 wt%, mientras que el contenido de carbón de las nanopartículas de FeCo/G_{escalado2} es de aproximadamente 19 wt%, un 16% y 20 wt%, respectivamente; inferior al contenido de grafito de las nanopartículas sintetizadas en el montaje original. Esta diferencia de contenido de grafito puede estar relacionada con la configuración de ambos equipos de síntesis: El equipo del montaje original está posicionado de manera vertical (ver esquema de figura 2.3), mientras que los hornos tubulares del escalado 1 y 2 se posicionan de manera horizontal (ver esquema de figura 2.6), de modo que el metano no tiene que atravesar todo el lecho de silicio+las nanopartículas hasta la salida del reactor, como en el caso del montaje de síntesis original; así mismo el flujo del metano durante la etapa de generación de la capa de grafito es de 100 ml/min en el montaje original, mientras que en los montajes escalados es de 800 ml/min²⁰. Adicionalmente, la pequeña diferencia del contenido de grafito en los montajes escalados podría estar asociada a la variación en la relación caudal de metano/masa de precursor; la cual para los 3 montajes utilizados sigue la tendencia del contenido de grafito; con valores de 0.83, 0.66 y 0.07 ml/min.mg para el montaje original, escalado 1 y escalado 2, respectivamente.



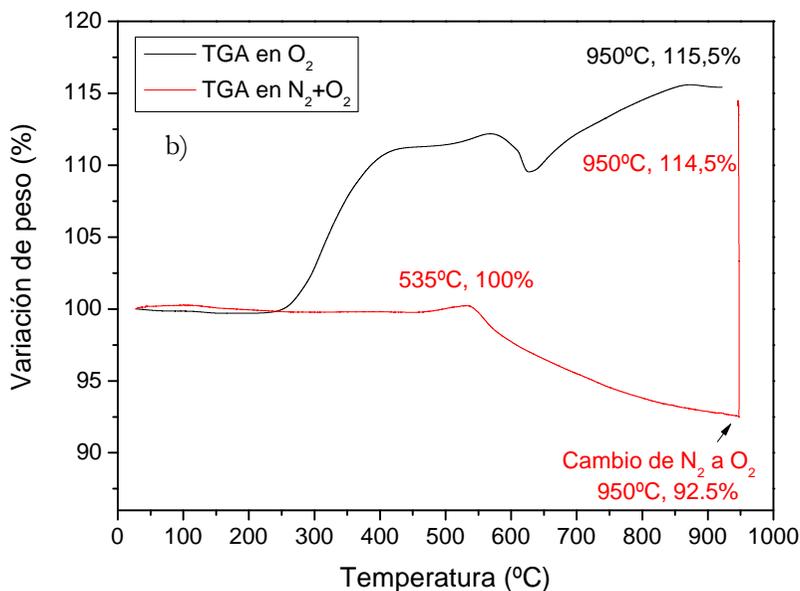


Figura 4.25. Termograma TGA de las nanopartículas de a) FeCo/G_{escalado1} y b) FeCo/G_{escalado2} bajo flujo continuo de O₂ y bajo flujo combinado de N₂ + O₂.

4.2.2 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

La curva de histéresis a 300 K de las nanopartículas sintetizadas en el montaje escalado 1 se presenta en la figura 4.26. El campo coercitivo medido es de 3 Oe. La magnetización a saturación de las partículas de FeCo/G_{escalado1} es de aproximadamente 233 emu/g_{FeCo}, cercana al valor de la magnetización a saturación de la aleación FeCo masiva (235-245 emu/g_{FeCo})^{3, 5-8}, y correspondiente a la de las nanopartículas de FeCo/G sintetizadas en el montaje original (230 emu/g_{FeCo}). El ajuste a la función de Langevin reporta un D_{MAG} de 5.46nm.

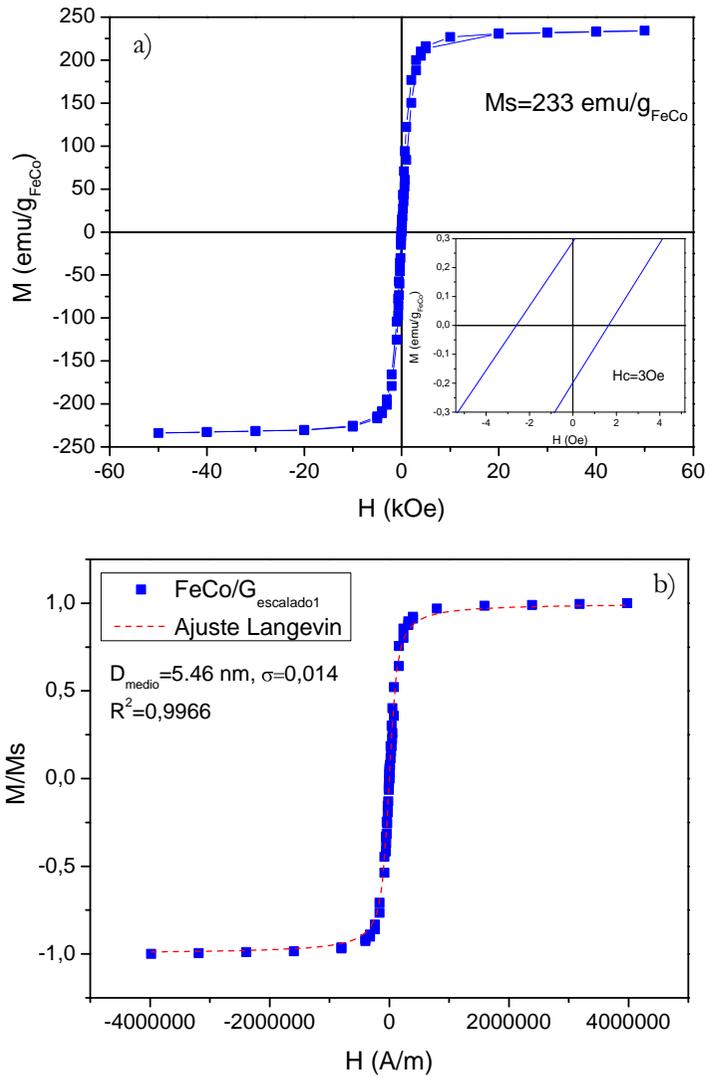


Figura 4.26. a) Curva de magnetización isotérmica a 300 K de las nanopartículas de $\text{FeCo}/G_{\text{escalado1}}$. Recuadros: Magnetización a bajo campo. b) Ajuste de Langevin.

La curva de histeresis de las nanopartículas de FeCo/G sintetizadas en el montaje escalado 2, así como el ajuste de Langevin se presentan en la figura 4.27. El campo coercitivo medido es de 6.1 Oe. La magnetización a saturación de las partículas de $\text{FeCo}/G_{\text{escalado2}}$ es de 230 $\text{emu/g}_{\text{FeCoescalado2}}$.

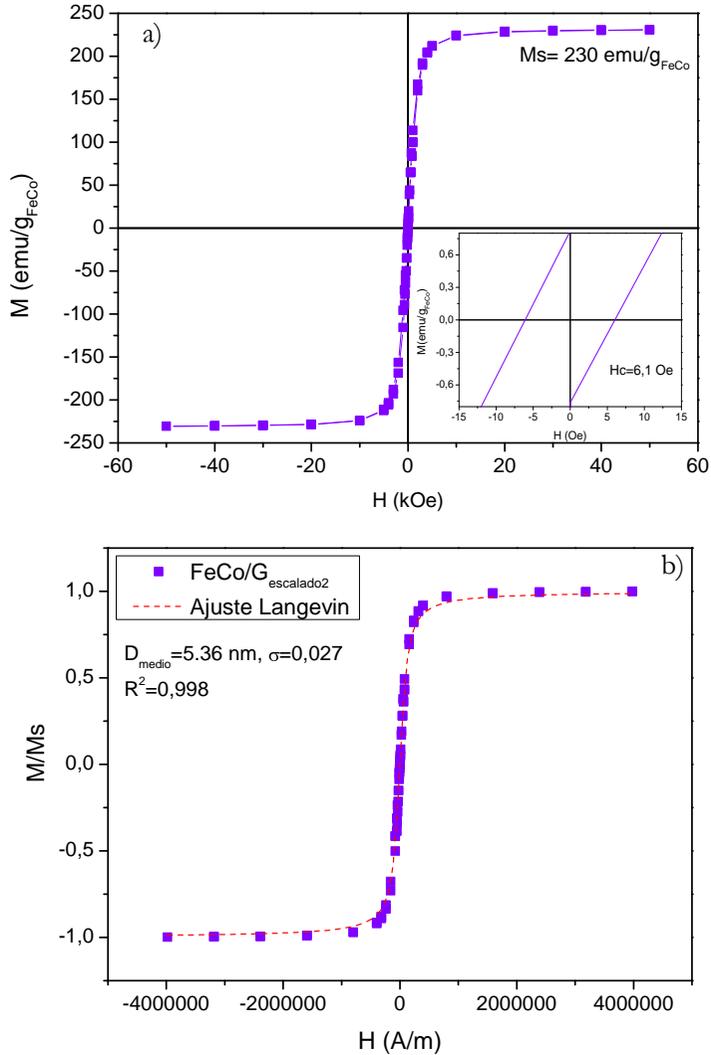


Figura 4.27. Caracterización magnética de las nanopartículas de $\text{FeCo}/\text{G}_{\text{escalado2}}$ a) Curva de magnetización isotérmica a 300 K. Recuadros: Magnetización a bajo campo y b) Ajuste de la curva de magnetización experimental a la función de Langevin.

En la figura 4.28 se presentan las curvas ZFC/FC de las nanopartículas de $\text{FeCo}/\text{G}_{\text{escalado1}}$ y $\text{FeCo}/\text{G}_{\text{escalado2}}$; en ella se aprecia que a diferencia de las nanopartículas de FeCo/G sintetizadas en el montaje original, las curvas ZFC y FC no se cortan en todo el rango de temperaturas evaluado; lo cual podría deberse al aumento en el tamaño de las nanopartículas en los montajes escalados respecto al montaje original, así mismo se aprecia que la curva ZFC es creciente en todo momento y

que ya la rama FC presenta un leve aumento en la magnetización a partir de algunas temperaturas del rango evaluado.

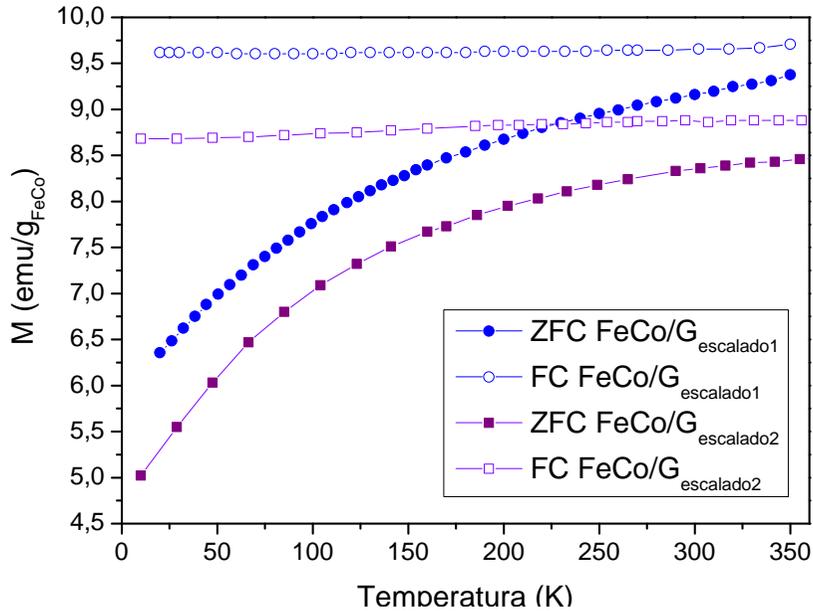


Figura 4.28. Curvas ZFC/FC bajo campo magnético $H = 100 \text{ Oe}$ de las nanopartículas de $\text{FeCo/G}_{\text{escalado1}}$.

A fin de tener una mejor idea de las transiciones magnéticas/estructurales se registraron los termogramas magnéticos de barridos de calentamiento y enfriamiento sucesivos de las nanopartículas de $\text{FeCo/G}_{\text{escalado1}}$ (figura 4.29a) y $\text{FeCo/G}_{\text{escalado2}}$ (figura 4.29b). Al igual que con las nanopartículas obtenidas en el montaje original, se observa un aumento de peso en el primer calentamiento, cuya variación tiene lugar entre 53-340 °C para el escalado 1 y 45-322 °C para el escalado 2; la transición magnética entre ferro y paramagnetismo viene marcada por la temperatura de Curie a 545 °C y 535 °C, respectivamente. El aumento de peso aparente observado en el calentamiento 1 se atribuiría a cambios estructurales de reordenamiento en las nanopartículas^{2,11}.

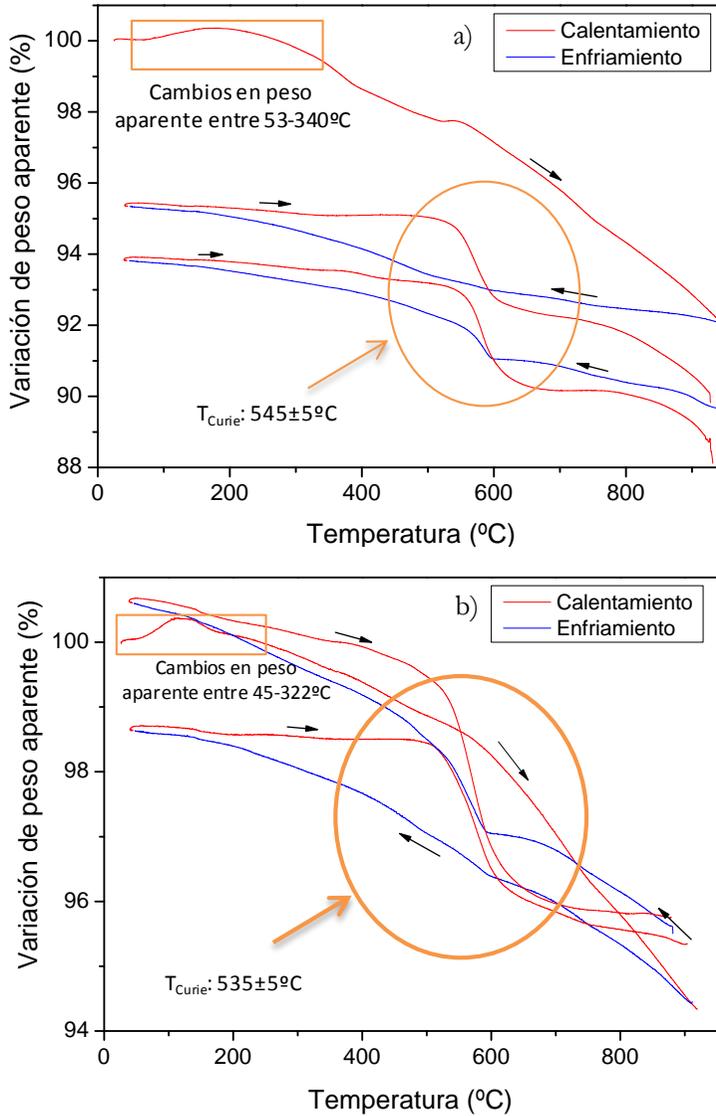


Figura 4.29. Termograma TGA magnético de las nanopartículas de a) $FeCo/G_{escalado1}$ y b) $FeCo/G_{escalado2}$ bajo flujo continuo de N_2 .

De acuerdo con el análisis del diagrama bifásico Fe-Co hecho en la sección 4.1.2 (figura 4.14), sería coherente adjudicar el aumento de la magnetización con la temperatura a un reordenamiento de la estructura bcc ; ésta suposición fue contrastada con un ensayo de calorimetría diferencial DSC, cuyo termograma se presenta en la figura 4.30 para las nanopartículas de FeCo/G sintetizadas en ambos montajes escalados. En ellos se registra la presencia de un flujo exotérmico en el rango de temperaturas 33-450 °C para las partículas sintetizadas en el montaje

escalado1 y 33-433 °C para las sintetizadas en el montaje escalado 2; sugiriendo el paso de un estado desordenado a otro ordenado que durante la transición libera energía⁶. Para temperaturas superiores a los 450 °C y 433 °C, respectivamente, se registra un flujo endotérmico, que estaría asociado a un cambio de fase (fusión, evaporación), y coincide con la disminución de peso reportado en el TGA bajo atmósfera de N₂ (pérdida de peso) y TGA magnético (pérdida de peso+desmagnetización), asociada a la pirolisis de un fracción de carbón que recubre las nanopartículas.

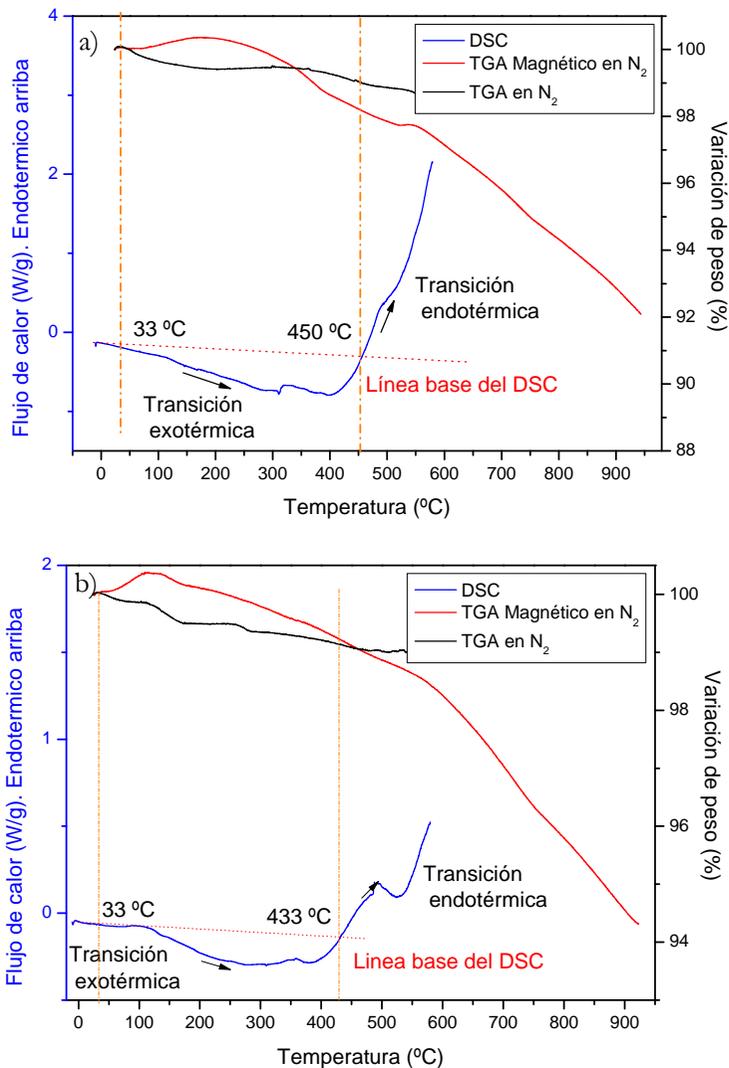


Figura 4.30. Comparativa de termogramas TGA y DSC de las nanopartículas de a) FeCo/G_{escalado1} y FeCo/G_{escalado2} bajo flujo continuo de N₂.

Adicionalmente, para las partículas de FeCo/G_{escalado1} se realizaron barridos de campo del primer cuadrante de la curva de histéresis a diferentes temperaturas a fin de determinar la dependencia del campo coercitivo con la temperatura. En la figura 4.31 se presentan las curvas de histéresis obtenidas, así como un acercamiento en la abscisa 0 para visualizar el campo coercitivo. Se observa que para una temperatura de 200 K (-73°C) las nanopartículas siguen presentando un campo coercitivo muy bajo (10.9 Oe). Ya para temperaturas más bajas de 100 K e inferiores, el campo coercitivo supera la remanencia de los imanes SQUID alcanzando a 10 K una coercitividad de 109.7 Oe. De acuerdo con este resultado, cabría esperar que el máximo de una curva ZFC de las partículas vírgenes se encontrase entre los 100 y 200 K.

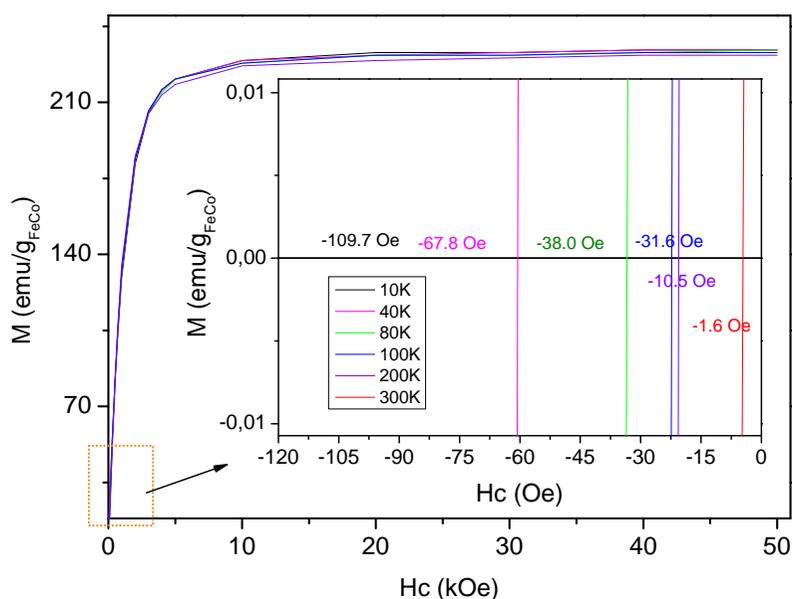


Figura 4.31. Curvas de histéresis (primer cuadrante) de las nanopartículas de FeCo/G sintetizadas en el sistema escalado1.

La variación de la coercitividad con la temperatura a temperaturas menores de la T_B para un sistema de partículas que no interactúan siguen una relación lineal, que puede ser escrita en la forma de un simple modelo de activación térmica de los momentos de las partículas a través de la barrera de anisotropía (conocida como la ley de Kneller)^{21, 22}.

$$Hc = H_0 \left(1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

Al graficar los valores de campo coercitivo en función de la temperatura, se observa un incremento monótono de la coercitividad con la disminución de la temperatura, sin embargo el ajuste de la variación de H_c como función de $T^{1/2}$ no es lineal, indicando la naturaleza interactuante de las nanopartículas^{9, 23}. La variación de la coercitividad con la temperatura se ajusta mejor a una relación exponencial del tipo:

$$H_c(T) = H_c(0)e^{-\beta T} \quad (4.5)$$

Donde H_{c0} es el campo coercitivo a 0 K y β es una constante. Del ajuste presentado en la figura 4.32, $H_{c0} = 124.24$ y $\beta = 0.0145 \text{ K}^{-1}$. Este tipo de incremento exponencial de la coercitividad bajo la T_B ha sido observado para algunas aleaciones amorfas donde la rama FC es constante a temperaturas menores de la T_B ^{9, 10}

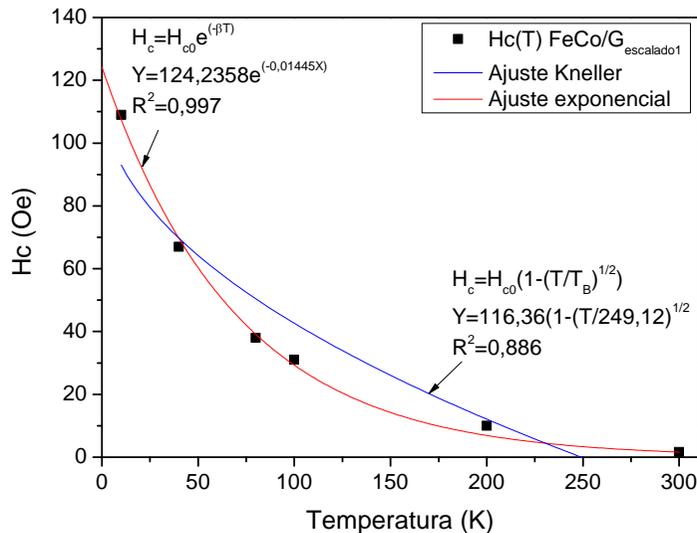
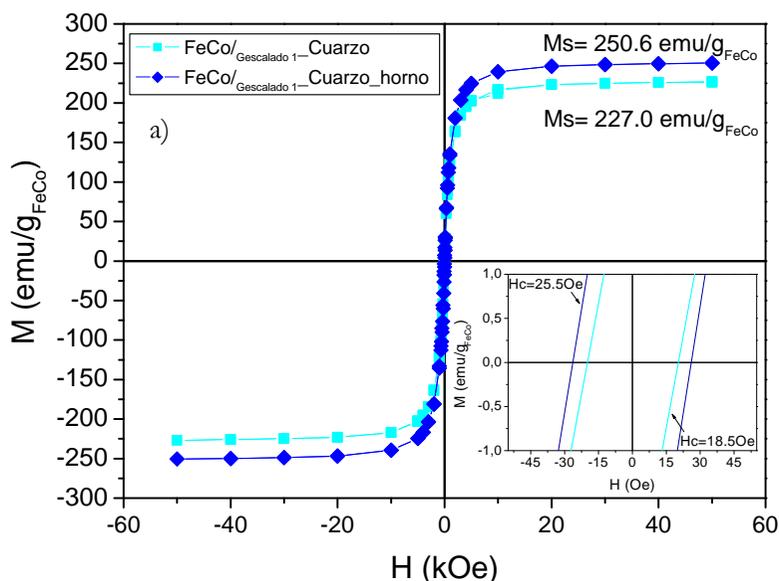


Figura 4.32. Variación del H_c con la temperatura de las nanopartículas de $FeCo/G_{escalado1}$.

Siguiendo en la línea del estudio de los cambios estructurales (recristalización, transiciones desorden-orden) de las nanopartículas y su efecto sobre las propiedades magnéticas, se registraron las curvas ZFC/ZFC/FC a alta temperatura de las nanopartículas de $FeCo/G$ sintetizadas en el escalado1. Adicionalmente se obtuvieron las curvas de histéresis de las nanopartículas antes y después de ser analizadas en el rango de altas temperaturas. Estas curvas fueron obtenidas con la muestra en el montaje de cuarzo que se describe en la figura 4.11. En la figura 4.33 se presentan las curvas de histéresis y las ramas

ZFC/ZFC/FC obtenidas. De la figura 4.33a se aprecia que a 300 K la magnetización inicial de las nanopartículas es de $227 \text{ emu/g}_{\text{FeCo}}$ la cual tras el paso por altas temperaturas registra un valor de magnetización un 10.4 % más alto a los mismos 300 K ($250.6 \text{ emu/g}_{\text{FeCo}}$). Los aumentos en magnetización podrían atribuirse a dos posibles causas; diferentes a los procesos de ordenamiento cristalino: cambio en la composición de la aleación de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, donde con un enriquecimiento de Fe hasta alcanzar una composición $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ se alcanza el máximo de magnetización que es posible obtener con la aleación de $\text{Fe}_x\text{Co}_{x-1}$ ⁸ y/o al aumento de la cristalinidad, que generalmente está asociado a un aumento en el tamaño de partícula que puede ser obtenido con tratamientos térmicos a temperaturas mayores de los $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ^{24, 25}.

Por otro lado, de estas curvas de histéresis se aprecia que los campos coercitivos obtenidos son superiores a los obtenidos con las partículas de FeCo/G sintetizadas en los distintos sistemas de síntesis y medidas en el montaje convencional (cápsula de gelatina). Estas diferencias podrían atribuirse a la termalización del cuarzo, a la presión ejercida sobre el polvo de partículas (de acuerdo con su configuración) y/o posibles impurezas presentes en el soporte de cuarzo; siendo la magnitud del campo coercitivo lo suficientemente pequeño para ser ocasionado por alguno/s de éstos factores.



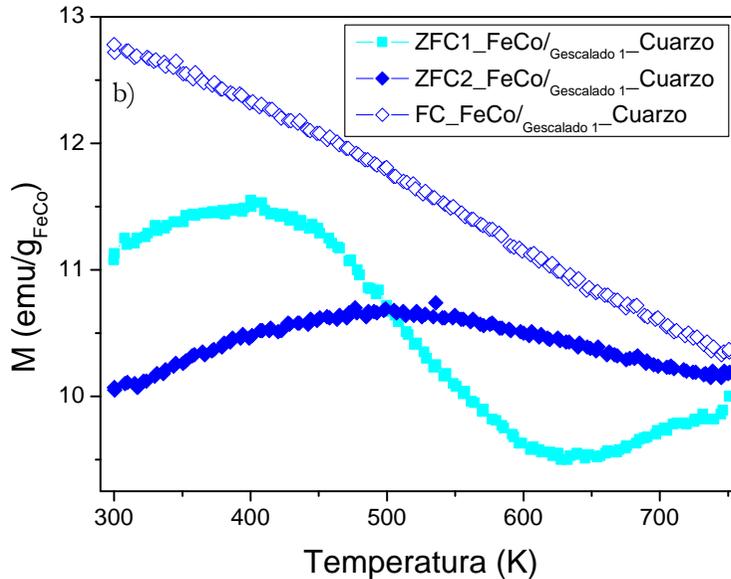


Figura 4.33. Caracterización magnética complementaria de las nanopartículas de $\text{FeCo}/\text{G}_{\text{escalado1}}$. a) Curvas de histéresis a 300 K antes y después de curvas ZFC/ZFC/FC a alta temperatura y b) Curvas ZFC/ZFC/FC a alta temperatura bajo campo magnético de 100 Oe.

En la figura 4.33b se presentan las ramas ZFC/ZFC/FC obtenidas a altas temperaturas sin exceder la temperatura de Curie de estas nanopartículas ($750 \text{ K} = 477 \text{ }^\circ\text{C}$). Se aprecia la forma cambiante de la curva ZFC durante y después de “un tratamiento térmico” que sugiere los cambios de magnetización ya predichos a partir de la termogravimetría magnética y presentes en las nanopartículas de FeCo/G sintetizadas en el montaje original.

En la figura 4.34 se presentan las micrografías STEM de las nanopartículas de $\text{FeCo}/\text{G}_{\text{escalado1}}$ tras los ensayos magnéticos a alta temperatura. En ellas se evidencian que las nanopartículas no se han aglomerado, ni han aumentando de tamaño, presentando partículas con diámetros entre los 2 y 10 nm y conservando un diámetro medio de $6.4 \pm 0.86 \text{ nm}$. Así mismo se presentan micrografías a magnificaciones de resolución atómica, donde se evidencia la presencia de facetas en partículas de 3 y 7 nm de diámetro. En la figura 4.34c se aprecia el recubrimiento de la capa de grafito sobre una partícula de 6.5 nm de diámetro. A partir del análisis de estas imágenes, se descarta el crecimiento de las nanopartículas como causa del aumento de la magnetización.

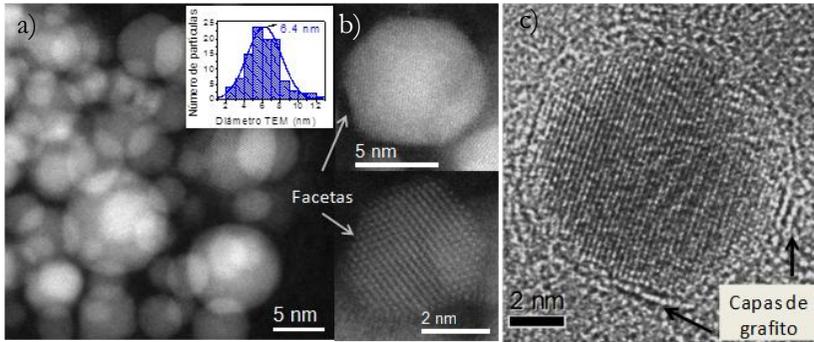


Figura 4.34. Micrografías de C_s corregida STEM-HAADF de nanopartículas de $FeCo/G_{escalado1}$ tras curvas de ZFC/ZFC/FC a alta temperatura de a) Conjunto de nanopartículas, b) partículas individuales a resolución atómica y c) partícula recubierta con grafito.

El análisis EDS realizado sobre las nanopartículas (no se presenta) reporta una relación Fe/Co de 0.52/0.48, junto con una señal de O de baja intensidad que se asocia a una oxidación superficial y/o adsorción de O del aire, que quedó atrapado en el portamuestras de cuarzo durante la introducción de la muestra y posterior sellado. En la figura 4.35a se presenta una línea de perfil químico con adquisición simultánea de la señal ADF, junto con la intensidad integrada de los umbrales $L_{2,3}$ del Co y el Fe. Se observa que en las 4 nanopartículas seleccionadas el Fe y el Co están distribuidos espacialmente de la misma manera; indicando que efectivamente se trata de partículas aleadas de FeCo con una relación Fe/Co de 53/47. El mapa químico de la figura 4.35b sugiere que las nanopartículas están compuestas de Fe y Co, sin presentar enriquecimiento preferencial por alguno de los elementos.

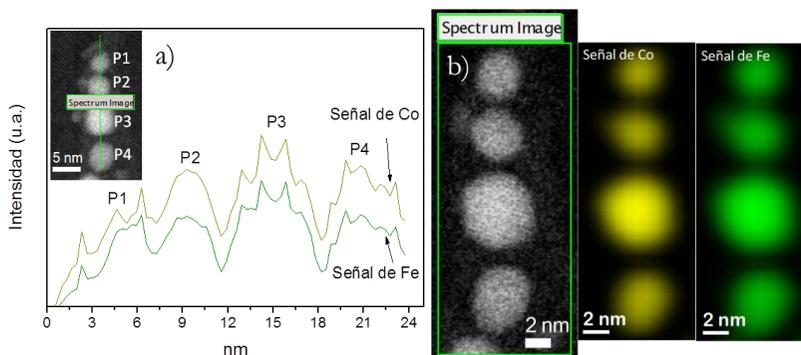


Figura 4.35. Análisis químico mediante EELS nanopartículas de $FeCo/G_{escalado1}$ tras análisis magnético a alta temperatura. a) Línea de perfil químico y b) Mapa químico.

A continuación se presenta una tabla resumen/comparativa de las propiedades físicas, magnéticas y químicas de las nanopartículas de FeCo/G sintetizadas en los tres montajes.

Tabla 4.2. Resumen de propiedades y parámetros físicos/magnéticos de las nanopartículas de FeCo/G sintetizadas en los 3 montajes.

Parámetro/propiedad	Montaje de síntesis de FeCo/G		
	Original	Escalado 1	Escalado 2
Diámetro medio (nm)	6.27	6.85	7.95
Índice de polidispersidad de la distribución de tamaños (σ)	0.86	1.27	1.45
Magnetización a saturación (emu/g_{FeCo})	230	233	222
Relación Fe/Co (EDS)	0.82	1.08	0.82
Número de capas de grafito	4-7	3-5	2-3
Contenido de grafito (%)	39	23	19
Capacidad de procesamiento de acuerdo a dimensiones (mg)	<120	~1200	>12000
Cantidad de producto obtenido por batch (mg)	1.5*	52.8	493.6
Eficiencia de la síntesis (%)	70*	71	75

**Durante su determinación se manipularon cantidades muy pequeñas de producto (1.5 mg de FeCo/G), donde las pérdidas durante la eliminación del soporte de SiO₂ pueden no ser despreciables.*

4.3 EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE FeCo/G.

A fin de estimar el efecto de los diferentes parámetros de síntesis sobre las propiedades físicas, químicas y magnéticas de las nanopartículas de FeCo/G, se variaron de manera individual parámetros como la rampa

de calentamiento, la concentración inicial de precursores y el tiempo de exposición al metano durante la deposición de la capa de grafito. Todos estos ensayos fueron realizados en el montaje de síntesis escalado 1.

4.3.1 RAMPA DE CALENTAMIENTO

El efecto de la rampa de calentamiento utilizada sobre el rendimiento, el tamaño final de las nanopartículas y la cantidad de grafito depositado fue el primer parámetro estudiado. Para esto se fijaron tres rampas de calentamiento de 25 a 800 °C: 2, 6.5 y 20 °C/min. En la figura 4.36 se presentan las micrografías comparativas de las nanopartículas tras la eliminación del soporte de SiO₂; en la figura 4.37 se presenta la comparativa de distribución de tamaños de las partículas (medidas a partir de las micrografías TEM) cuando se utilizan las distintas rampas de calentamiento.

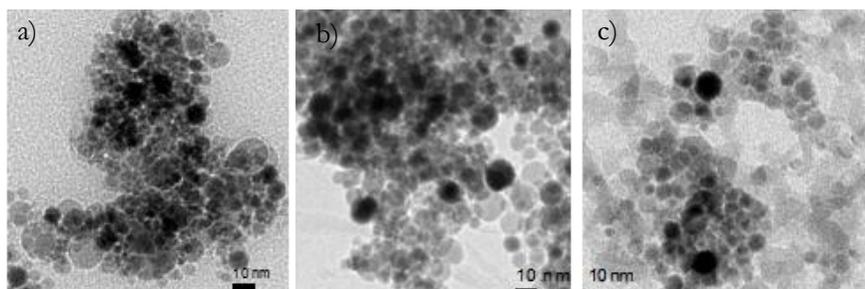


Figura 4.36 Micrografías TEM de a) Nanopartículas de FeCo/G sintetizadas a una rampa de 2 °C/min, b) 6.5 °C/min y c) 20 °C/min.

Como se puede ver de los histogramas la velocidad de calentamiento afecta el tamaño de las nanopartículas; de este modo a menores rampas de calentamiento las nanopartículas presentan mayor tamaño medio, con una distribución de tamaño más ancha que las partículas sintetizadas a mayores rampas de calentamiento. Éste efecto en el tamaño medio de partículas y su distribución, sugiere que la formación de las nanopartículas sigue un mecanismo de nucleación y crecimiento (difusivo o autocatalítico)²⁶; de modo que a menores rampas de calentamiento las nanopartículas tienen mayor tiempo de residencia en el reactor, lo que les permite alcanzar un mayor tamaño en comparación con aquellas partículas sintetizadas a altas rampas de calentamiento; éste efecto ha sido ampliamente reportado en la literatura durante el crecimiento de granos de materiales^{17, 27} y se conoce como la teoría de nucleación clásica (CNT), la cual predice que

al disminuir el tamaño crítico de los núcleos; mediante la variación de los parámetros de síntesis (temperaturas, concentraciones y rampas de calentamiento, entre otros), se genera una alta concentración de núcleos dando lugar a partículas de menor tamaño con una distribución de tamaños más estrecha^{28, 29}. Zhang *et al.* reportan el efecto de la rampa de calentamiento usada durante la síntesis de quatum dots de CdSe sobre el tamaño de las partículas¹⁷, concluyendo que cuando se observan efectos de la rampa de calentamiento sobre la morfología y tamaño del material final, este efecto predice que el escalado no se limita sólo al uso directo de grandes reactores, ya que la velocidad de transferencia de calor depende de la geometría¹⁷, afectando (ver figura 4.20) la termalización del reactor y por tanto el tamaño final de las nanopartículas. Estos resultados sugieren que el leve incremento de tamaño medio de partícula obtenido al realizar los pasos de escalado, podría ser reducido con la optimización (aumento) de la rampa de calentamiento aplicada en cada uno de los sistemas de síntesis.

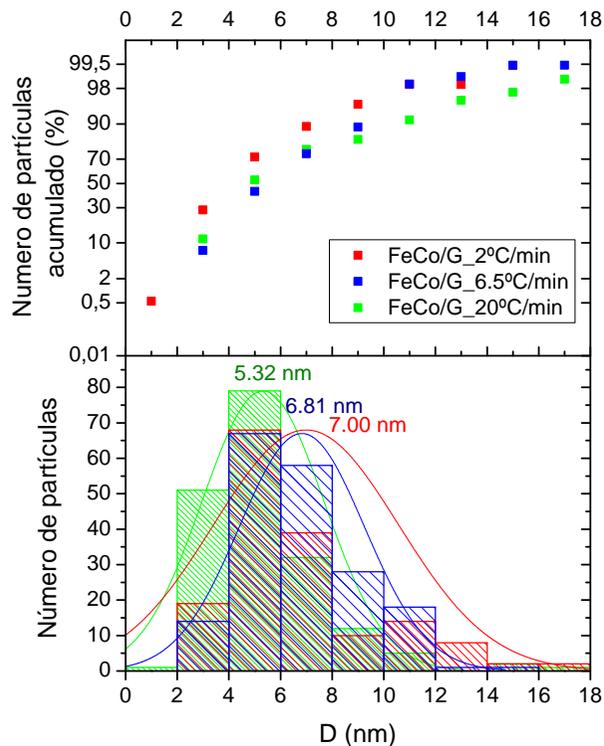


Figura 4.37. Distribución de tamaños de partículas de las nanopartículas de FeCo/G sintetizadas a distintas rampas de calentamiento.

4.3.2 RELACIÓN PRECURSORES/SiO₂

Otro de los parámetros estudiados fue la concentración inicial de precursores respecto al soporte de SiO₂; para esto se preparó un precursor manteniendo la relación Fe:Co 1:1 y disminuyendo la concentración de ambos precursores a la mitad, manteniendo el peso de SiO₂ constante; es decir, en lugar de pesar 0.145 g y 0.105 g de nitratos de Fe y Co, se pesaron 0.0725 y 0.0525 g de los nitratos para 1 g de SiO₂. La síntesis se llevó a cabo en las condiciones establecidas 2.1.2.2. para el montaje escalado 1. A continuación se presenta una micrografía TEM y el correspondiente histograma de distribución de tamaños de partícula. Se observa que efectivamente al disminuir la concentración inicial de precursores respecto al soporte de SiO₂ disminuye el tamaño medio de partículas de 6.85 a 4.00±0.63 nm, manteniendo la cristalinidad (ver recuadro), a la vez que la distribución de tamaños se hace más estrecha; en comparación con las características de las nanopartículas preparadas con las concentraciones de precursores descritas en la tabla 2.2, confirmando los resultados reportados por Seo et al⁵.

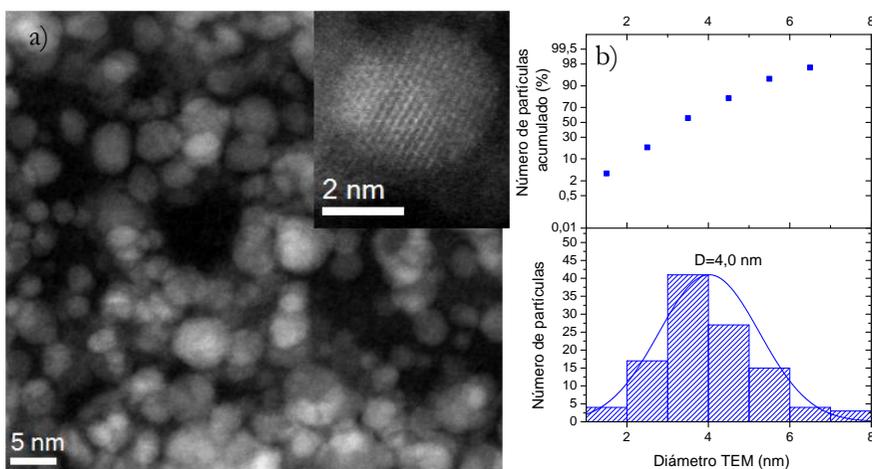


Figura 4.38. a) Micrografía TEM de las nanopartículas de FeCo/G en relación sales/soporte reducida a la mitad y b) Distribución de tamaños de partícula obtenida.

En la figura 4.39 se presenta la curva termogravimétrica de las partículas bajo flujo continuo de O₂. Se aprecia que las partículas son estables en atmósfera oxidativa a temperaturas inferiores a los 210°C; al sobrepasar dicha temperatura las partículas comienzan a oxidarse. Se

estimó que el contenido de carbón de las nanopartículas de FeCo/G es de aproximadamente 28.9 wt%.

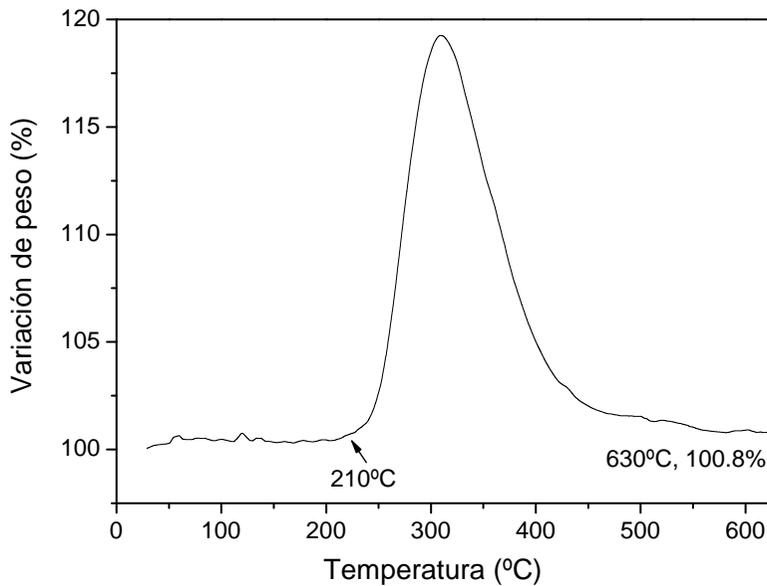


Figura 4.39. Termograma TGA en O_2 de FeCo/G en relación sales/soporte reducida a $1/2$.

En la figura 4.40 se presenta la rama de magnetización del primer cuadrante de las nanopartículas sintetizadas a partir del precursor preparado en menor relación sales/soporte. De la curva se aprecia que las partículas no presentan campo coercitivo y que tienen una magnetización a saturación de $207,9 \text{ emu/g}_{\text{FeCo}}$; algo inferior a la magnetización de las nanopartículas de FeCo/G en la relación inicial de sales/soporte y que estaría asociado a la disminución de tamaño (paso de 6.85 nm a 4.00 nm). De las curvas ZFC/FC que se presentan en la figura 4.40b, se aprecia que las nanopartículas tienen una temperatura de bloqueo de 150 K , y que para temperaturas mayores a los 318 K (20 °C) hay un leve incremento de la magnetización, que podría estar asociado al inicio de un reordenamiento cristalino en las nanopartículas, tal y como ha sido observado con las partículas de FeCo/G sintetizadas en los tres montajes (secciones 4.1.2 y 4.2.2).

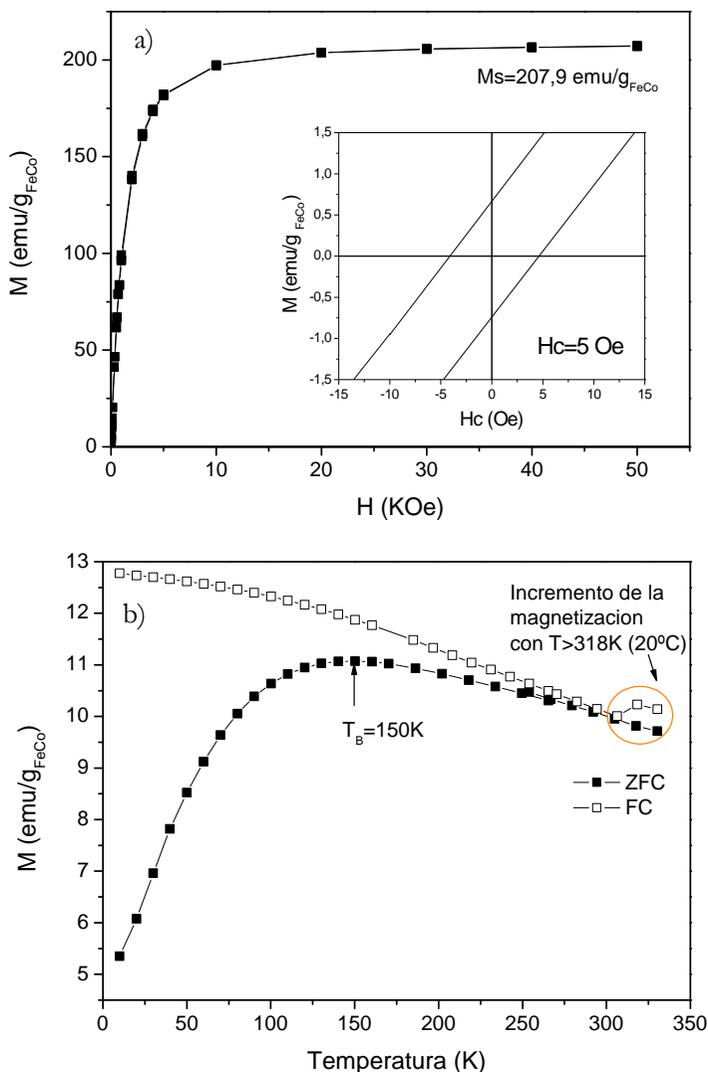


Figura 4.40. a) Primer cuadrante de la curva de histéresis de FeCo/G en relación sales/soporte reducida a la mitad y b) curvas ZFC/FC bajo campo magnético $H = 100$ Oe.

Con la finalidad de verificar la naturaleza de interacción interparticular entre las nanopartículas de FeCo/G, se analizó el comportamiento de las curvas ZFC/FC de FeCo/G de tamaño medio 4.0 nm, siguiendo la aproximación al modelo de Curie-Weiss descrito en la sección 3.1.³⁰

En la figura 4.41 se presenta la grafica de la recíproca de la susceptibilidad respecto a la temperatura para las nanopartículas de FeCo/G en relación sales/soporte reducida 1/2. La extrapolación lineal resulta en un $\theta = -950$ K, sugiriendo interacciones interparticulares

grandes en magnitud y del tipo antiferromagnéticas. A pesar de que el tamaño medio de estas partículas es 2.85 nm menor que las obtenidas con la relación sales/soporte inicial en el montaje escalado 1, este análisis confirma la naturaleza interactuante de las nanopartículas sugerida a partir de análisis de la dependencia del campo coercitivo con la temperatura presentado en la figura 4.32.

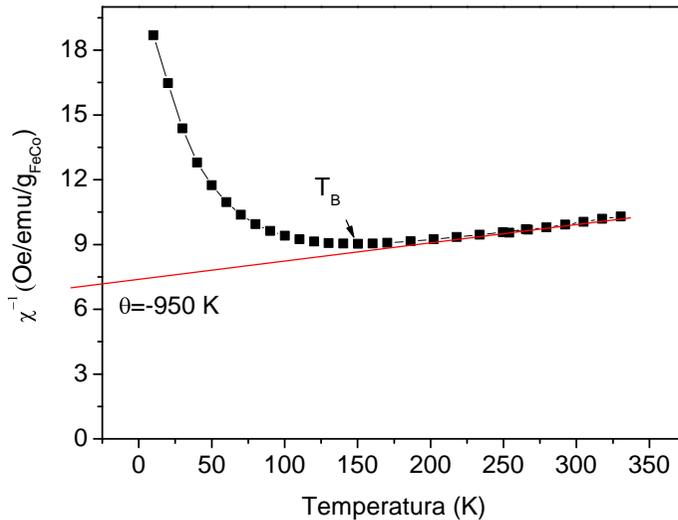


Figura 4.41. Recíproca de susceptibilidad frente al tiempo de FeCo/G en relación sales/soporte reducida 1/2.

4.3.3 TIEMPO DE EXPOSICIÓN AL METANO

Finalmente, se analizó el efecto del tiempo de exposición de las nanopartículas al flujo de metano sobre la cantidad de capa de grafito generada, se sintetizaron nanopartículas con dos tiempos de exposición adicionales al ya establecido en el capítulo 2: 20 segundos y 10 minutos. Posteriormente se analizó su estado de oxidación mediante XPS y se determinó el contenido de grafito generado mediante ensayos termogravimétricos. En la figura 4.42 se presenta la comparativa de los termogramas de las nanopartículas de FeCo/G escalado 1 con tiempos de exposición a metano de 20 s, 5 min y 10 min. En la tabla 4.3 se presentan los valores estimados del contenido de carbono para las tres muestras.

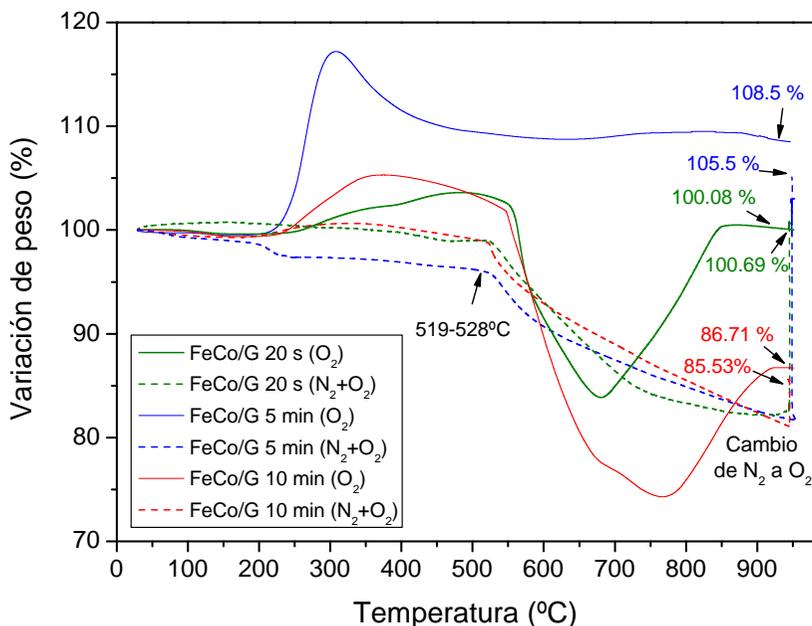


Figura 4.42. Termogramas TGA bajo flujo continuo de O_2 y N_2+O_2 , de las nanopartículas de $FeCo/G_{escalado1}$ sintetizadas a diferentes tiempos de exposición a metano.

El contenido de carbono determinado mediante TGA es muy similar para las muestras con tiempo de exposición de 20 s y 5 min, pero difieren respecto a la muestra con mayor tiempo de exposición (10 min). Éste resultado sugiere que la generación de la capa de grafito no presenta una dependencia lineal con el tiempo de exposición y que podrían haber otros factores que le afecten; como puede ser el contacto entre las partículas y la fuente de carbono²⁰, o la estabilización del flujo y distribución de la fuente de carbono en el interior del reactor; tal y como sucede durante la deposición de films de grafito mediante CVD a partir de una mezcla gaseosa de H_2-CH_4 reportada por Obratsov *et al.*³¹

Tabla 4.3. Estimación de contenido de grafito de las nanopartículas de $FeCo/G_{escalado1}$ sintetizadas a diferentes tiempos de exposición a metano.

$FeCo/G_{escalado1}$	Tiempo	Contenido G (wt%)
	20 s	29
	5 min	23
	10 min	39

En la tabla 4.3. se resumen los datos de la composición atómica determinada por XPS de las nanopartículas de FeCo/G sintetizadas en el montaje escalado 1 bajo distintos tiempos de exposición al metano. Estos análisis se realizaron a fin de complementar los resultados obtenidos mediante TGA.

Tabla 4.4 Deconvolución de picos obtenidos en el espectro de XPS de las nanopartículas de FeCo/G con distintos tiempos de exposición al metano.

Muestra	Tiempo de exposición al metano	Energía de enlace (eV) (% atómico)			
		O 1s	C 1s	Fe 2p	Co 2p
FeCo/G escalado1	20 s	-	284.9 86.45%	707.2 7.69%	778.5 5.86%
	5 min	-	284.9 85.82%	707.3 7.33%	778.7 6.85%
	10 min	-	284.9 90.82%	707.5 4.86%	778.7 4.32%

La ausencia total de oxígeno en las muestras a 20 s, 5 y 10 min sugiere que no hay óxidos, y que incluso el carbón no presenta grupos oxigenados, lo que es razonable dado que las muestras permanecen en atmosfera reductora mientras están a alta temperatura. El porcentaje atómico de carbón presente en las muestras sigue la tendencia observada en los resultados de termogravimetría.

CONCLUSIONES

Se han sintetizado nanopartículas bimetalicas de FeCo recubiertas con una capa de grafito con tamaño medio de partícula de 6.27 nm. Estas nanopartículas presentan morfología esférica y son altamente cristalinas con un tamaño de cristalita similar al tamaño físico de las partículas. Las propiedades magnéticas son reflejo de las propiedades cristalinas ya que las partículas sintetizadas poseen valores de magnetización a saturación similares a los del material masivo. Se evidencia la presencia de transiciones estructurales desorden-orden a bajas-medias temperaturas que aumentan la susceptibilidad de las nanopartículas, alcanzando una magnetización a saturación superior a la que poseía el material antes de su paso por altas temperaturas. El ciclo de magnetización predicho por la función de Langevin a temperatura ambiente con un D_{MAG} de 5.71 nm, se ajustan correctamente a los

datos experimentales. Así mismo se verifica el carácter superparamagnético de las nanopartículas a temperatura ambiente tras barridos de ZFC/FC entre 300 y 800 K.

En cuanto a la composición química de las nanopartículas, se confirmó que se trataba efectivamente de una aleación $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ mediante análisis químico por EELS, líneas composicionales, mapeo químico y XPS. Estudiando por estas mismas técnicas; junto con un análisis químico por EDS, se determinó el efecto protector de la capa de grafito contra la oxidación de las partículas. Mediante ensayos de termogravimetría se estableció que las nanopartículas sintetizadas son estables bajo atmosfera oxidativa hasta los 150 °C.

Se construyeron y utilizaron dos sistemas de escalado para la síntesis de partículas bimetálicas de FeCo/G, en el primero de ellos se alcanzó una producción de 52.8 mg de nanopartículas por batch, con 6.85 nm de diámetro medio y 233 $\text{emu/g}_{\text{FeCo}}$ de magnetización a saturación. A partir del segundo montaje escalado fue posible obtener 493.6 mg de producto, con diámetro medio de 7.95 nm y 230 $\text{emu/g}_{\text{FeCo}}$ de magnetización a saturación. Al igual que las partículas obtenidas en el montaje de síntesis original, estas nanopartículas presentan morfología esférica, alta cristalinidad, transiciones desorden-orden y composición química $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, así como la ausencia de oxidación y estabilidad en atmosferas oxidativas hasta temperaturas algo superiores: 210 °C. La mayor diferencia entre las partículas sintetizadas en los montajes escalados respecto al montaje original se encuentra en el porcentaje de grafito depositado; lo cual, dado que el contenido de grafito que recubre las nanopartículas depende, entre otros factores; del flujo del metano durante la deposición²⁰, y del contacto entre la fuente de carbono y las nanopartículas³², es de esperarse que las nanopartículas obtenidas con el montaje original presenten mayor contenido de grafito que las obtenidas en los montajes escalados. Adicionalmente, la pequeña diferencia del contenido de grafito en los montajes escalados podría deberse a la relación caudal de metano/g de precursor; la cual para los 3 montajes utilizados sigue la tendencia del contenido de grafito; con valores de 0.83, 0.66 y 0.07 para el montaje original, escalado 1 y escalado 2, respectivamente.

Los ciclos de magnetización predichos por la función de Langevin se ajustan correctamente a los datos experimentales de las nanopartículas sintetizadas en los tres montajes; lo que sugiere que al aplicar el campo magnético las partículas rotan individualmente e interactúan débilmente entre ellas; sin embargo, a partir del análisis de la dependencia del campo coercitivo con la temperatura, al no obtener un ajuste lineal se sospecha que las interacciones interpartículas pueden no

ser despreciables; y de acuerdo a la extrapolación lineal de χ^{-1} de las partículas de FeCo/G de 4 nm de tamaño medio; estas interacciones sería del tipo antiferromagnéticas.

En cuanto a la variación de parámetros durante la síntesis de partículas; tales como la relación inicial de sales precursoras/soposte de SiO₂, rampas de calentamiento y tiempos de exposición al metano; se confirmó que es posible reducir el tamaño de partículas, a la vez que se obtiene una distribución de tamaños más estrecha, cuando se reduce la proporción de sales precursoras respecto al soporte de SiO₂, manteniendo la composición química Fe₅₀Co₅₀, con alta cristalinidad, pero menor magnetización a saturación asociada al aumento de la anisotropía superficial como consecuencia de la reducción de tamaño. La rampa de calentamiento afecta el tamaño medio de partículas y su distribución, de modo que menores tamaños de partículas, con distribuciones más estrechas, se pueden obtener con mayores rampas de calentamiento (20 °C/min); este efecto es la causa de las pequeñas diferencias de tamaño medio de partícula obtenidas durante los pasos de escalado, siendo posible ajustar los tamaños medios de las nanopartículas en sistemas escalados mediante la variación de la rampa de calentamiento. Finalmente, se evidenció que el tiempo de exposición a la fuente de metano durante la etapa de generación de la capa de grafito, no es el único factor que afecta la cantidad de capa generada; cuando se trata de tiempos de exposición cortos; siendo de gran importancia el contacto entre las nanopartículas y el metano.

Referencias

- 1 J. I. Langford and A. J. C. Wilson, *J. Appl. Cryst.*, 1978, **11**, 102-113.
- 2 T. Sourmail, *Progress in Materials Science*, 2005, **50**, 816-880 (DOI:10.1016/j.pmatsci.2005.04.001).
- 3 K. Gallagher, F. Johnson, E. M. Kirkpatrick, J. H. Sacott, S. Majetich and M. E. McHenry, *IEEE Trans. on Magn.*, 1996, **32**, 4842-4844.
- 4 J. Penuelas, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza, A. Ouerghi and N. Bouet, *Surf. Sci.*, 2008, **602**, 545-551 (DOI:10.1016/j.susc.2007.11.002).
- 5 W. S. Seo, J. H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P. C. Yang, M. V. McConnell, D. G. Nishimura and H. Dai, *Nat Mater*, 2006, **5**, 971-976.
- 6 C. Desvaux, P. Lecante, M. Respaud and B. Chaudret, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 103-109.

- 7 M. Zamanpour, L. H. Lexis and V. G. Harris, *Fabrication of novel magnetic nanostructures towards efficient powder generation*, 2012.
- 8 G. S. Chaubey, C. Barcena, N. Poudyal, C. Rong, J. Gao, S. Sun and P. Liu, *J Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 7214-7215.
- 9 V. Sreeja and P. A. Joy, *Mater. Res. Bull.*, 2007, **42**, 1570-1576 (DOI:10.1016/j.materresbull.2006.11.014).
- 10 D. A. Read, T. Moyo and G. C. Hallam, *J Magn Magn Mater*, 1984, **44**, 279-286 (DOI:10.1016/0304-8853(84)90254-3).
- 11 J. S. Blázquez G., *Cristalización de aleaciones FeCoNbB(Cu): Microestructura y propiedades magnéticas*, Universidad de Sevilla, Sevilla, España, 2002.
- 12 L. J. Meng, X. Y. Peng, K. W. Zhang, C. Tang and Zhong J. X., *J. Appl. Phys.*, 2012, **111**.
- 13 Friedmann T. A., McCarty K. F., J. C. Barbour, Siegal M. P. and D. C. Dibble, *Applied Physics Letters*, 1996, **68**.
- 14 J. R. Davis and ASM International Handbook Committee, in *ASM Specialty Handbook*, ed. anonymous, United States of America, 2007.
- 15 A. Mayoral, H. Barron, R. Estrada-Salas, A. Vazquez-Duran and M. Jose-Yacamán, *Nanoscale*, 2010, **2**, 335-342.
- 16 K. Kuwana and K. Saito, *Carbon*, 2005, **43**, 2088-2095 (DOI:10.1016/j.carbon.2005.03.016).
- 17 L. Zhang, H. Nakamura, C. Lee and H. Maeda, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 3708-3713.
- 18 G. Zhang, S. Sun, M. Bostetter, S. Poulin and E. Sacher, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **350**, 16-21 (DOI:10.1016/j.jcis.2010.06.065).
- 19 A. K. Dokania, B. Kocdemir, R. Diebolder, J. Cai, R. J. Behm, R. Hibst and U. Herr, *Materials Science and Engineering: A*, 2007, **456**, 64-71 (DOI:10.1016/j.msea.2006.11.141).
- 20 P. Koskela, M. Teirikangas, A. Alastalo, J. Forsman, J. Juuti, U. Tapper, A. Auvinen, H. Seppä, H. Jantunen and J. Jokiniemi, *Advanced Powder Technology*, 2011, **22**, 649-656 (DOI:10.1016/j.appt.2010.09.010).
- 21 K. Maaz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain and M. F. Bertino, *J Magn Magn Mater*, 2010, **322**, 2199-2202 (DOI:10.1016/j.jmmm.2010.02.010).
- 22 G. C. D. Cullity B.D., *Introduction to magnetic materials*, John Wiley and Sons, 2009.
- 23 C. J. Bae, Y. Hwang, J. Park, K. An, Y. Lee, J. Lee, T. Hyeon and J. -. Park, *J Magn Magn Mater*, 2007, **310**, e806-e808 (DOI:10.1016/j.jmmm.2006.10.746).

- 24 C. H. Chia, S. Zakaria, M. Yusoff, S. C. Goh, C. Y. Haw, S. Ahmadi, N. M. Huang and H. N. Lim, *Ceram. Int.*, 2010, **36**, 605-609 (DOI:10.1016/j.ceramint.2009.10.001).
- 25 Q. A. Pankhurst, G. R. Thompson, V. K. Sankaranarayanan and D. P. E. Dickson, *J Magn Magn Mater*, 1996, **155**, 104-106 (DOI:10.1016/0304-8853(95)00709-1).
- 26 B. Tokay and A. Erdem-Şenatalar, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **148**, 43-52 (DOI:10.1016/j.micromeso.2011.07.011).
- 27 C. Zhou, J. Yi, S. Luo, Y. Peng, L. Li and G. Chen, *J. Alloys Compounds*, 2009, **482**, L6-L8 (DOI:10.1016/j.jallcom.2009.03.176).
- 28 E. E. Finney and R. G. Finke, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **317**, 351-374.
- 29 D. H. Everett, *Basic principles of colloid science*, London, 1988.
- 30 M. El-Hilo, K. O'Grady and R. W. Chantrell, *J Magn Magn Mater*, 1992, **117**, 21-28 (DOI:10.1016/0304-8853(92)90286-W).
- 31 A. N. Obraztsov, E. A. Obraztsova, A. V. Tyurnina and A. A. Zolotukhin, *Carbon*, 2007, **45**, 2017-2021 (DOI:10.1016/j.carbon.2007.05.028).
- 32 A. M. Amin, E. Croiset and W. Epling, *Int J Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 2904-2935 (DOI:10.1016/j.ijhydene.2010.11.035).

Capítulo 5

NANOPARTÍCULAS DE FeNi/G Y NiCo/G

Nanopartículas de FeNi/G y NiCo/G

5.1	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DEL TIPO FeNi Y NiCo RECUBIERTAS CON GRAFITO.	151
5.1.1	CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE FeNi/G Y NiCo/G	151
5.1.1.1	Caracterización física, química y estructural.....	151
5.1.1.2	Caracterización magnética.....	163
5.1.1.3	Efecto de los parámetros de síntesis en las características del producto obtenido	170
5.1.2	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE FeNi Y NiCo SIN CAPA DE GRAFITO.....	174
	CONCLUSIONES	179
	Referencias.....	180

5.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DEL TIPO FeNi Y NiCo RECUBIERTAS CON GRAFITO.

En ésta sección se quiere verificar la versatilidad del método de síntesis en estado sólido mediante su extensión a la síntesis de un nuevo tipo nanopartículas bimetálicas: FeNi/G y NiCo/G. Para la obtención de éste nuevo tipo de nanopartículas se trabajó directamente con el montaje de síntesis escalado desarrollado en la sección anterior.

La síntesis de las nanopartículas bimetálicas recubiertas con grafito fue llevada a cabo siguiendo un procedimiento similar al usado para la obtención de nanopartículas de FeCo/G. En resumen, 0.1049 g de nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) y 0.145 g de nitrato de hierro ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) o 0.105 g de nitrato cobalto ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) fueron disueltos en metanol (CH_3OH) con una relación molar 1:1 de $Ni^{2+}:M^2$ (M=Fe ó Co). 50 ml de la solución se añadió a 1 g de dióxido de silicio (*Aerosil@300*) y la suspensión fue sonicada mediante sonda de ultrasonidos durante 1h. El metanol fue eliminado y el precursor tratado de la misma manera que el usado en la síntesis de las nanopartículas de FeCo/G. La síntesis en el horno eléctrico se realizó de la misma manera y en las mismas condiciones establecidas en la sección 1.2.2 para el escalado 1: Introducción de 1200 mg de precursor, calentamiento del horno de 25°C hasta 800°C a una rampa de 6.5 °C/min bajo flujo de 800 ml/min de H_2 , paso de CH_4 a 800 ml/min durante 5 minutos una vez alcanzados los 800°C. El material sintetizado fue enfriado en atmósfera de Ar y posteriormente tratado con HF.

5.1.1 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE FeNi/G Y NiCo/G

5.1.1.1 Caracterización física, química y estructural.

Los difractogramas de rayos X de las nanopartículas de FeNi/G y NiCo/G se presentan en la figura 5.1. El difractograma de las nanopartículas de FeNi/G presenta los picos característicos a valores 2θ de 43.67°, 50.90° and 74.92° correspondientes a la difracción de los planos cristalinos (111), (200) and (220) de la estructura cúbica centrada en la cara (*fcc*) de la aleación γ -FeNi. El parámetro de red $a_{\gamma-FeNiCal}$ = 3.587 Å fue calculado a partir de los datos de difracción del plano

(111), usando la ley de Bragg y su valor se corresponde con el parámetro de red teórico la aleación cristalina de γ -FeNi (tarjeta JCPDS No 47-1417, $a = 3.597\text{\AA}$). Por otro lado, las reflexiones a 44.33° , 51.58° y 76.21° se pueden indexar al los planos (111), (200) y (220) de la estructura *fcc* de la aleación α -NiCo¹. El parámetro de red fue calculado a partir del plano (111) y su valor $a_{\text{NiCoCal}}=3.536\text{\AA}$ se corresponde con el valor teórico de parámetro de red para la aleación α -NiCo $a=3.534\text{\AA}$, reportado en ICSD C.C: 108308. La presencia de un pico/hombro poco definido hacia 25.61 y 25.67° podría ser atribuido a la capa de grafito² o a la presencia de SiO_2 residual.

En los espectros de difracción no se observa la presencia de ninguna señal que pueda ser asignable a los metales puros de Ni, Fe y/o Co. Éste resultado sugiere que los núcleos de las nanopartículas están compuestos exclusivamente de aleaciones de FeNi y NiCo. Un pequeño hombro que aparece alrededor de los 35° puede ser debido a la presencia de trazas de óxidos de hierro-níquel (JCPDS números 87-2335, 74-1913 y 87-2338) y óxido de níquel-cobalto (JCPDS números 02-1074 y 10-0188). El tamaño medio de cristal de las nanopartículas de FeNi/G y NiCo/G fue estimado mediante la fórmula de Scherrer, bajo la consideración de $K=0.8551^3$ y B_c del pico asociado a la difracción del plano (111) de los difractogramas de FeNi/G y NiCo/G. Sus valores estimados fueron de 5.47 nm para FeNi/G y 2.76 nm para NiCo/G.

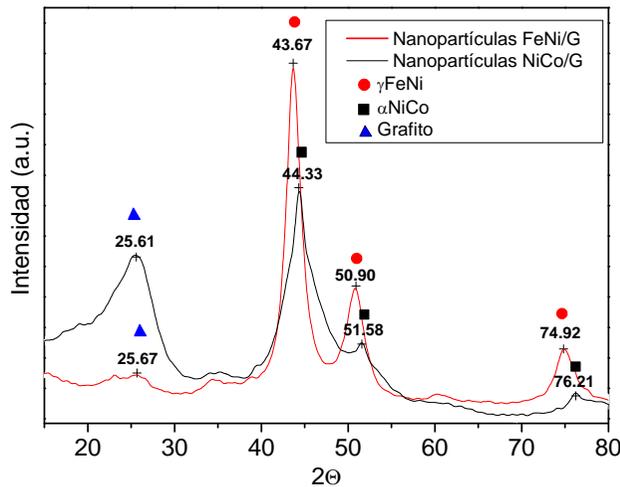


Figura 5.1. Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de FeNi/G y NiCo/G.

La morfología, microestructura y estudios composicionales fueron realizados en un microscopio electrónico de transmisión FEI Tecnai F30 y en un microscopio de aberración corregida FEI Titan 60-300 operados a 300 kV, se realizaron análisis mediante STEM en campo claro (BF) y campo oscuro (HAADF), combinado con espectrometría de rayos X (EDS) y espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS).

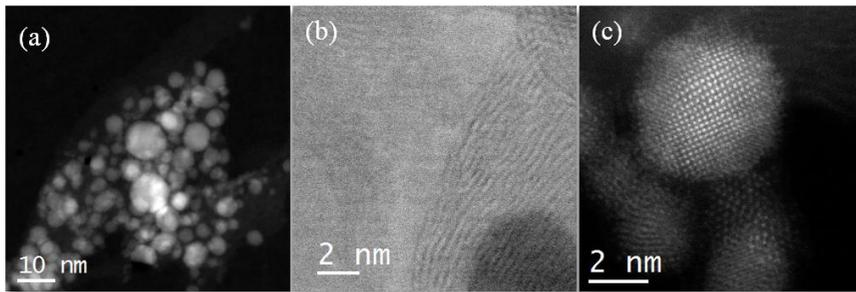


Figura 5.2. Imágenes de STEM de aberración corregida de nanopartículas de FeNi/G. a) Micrografía HAADF a baja magnificación. b) Imagen BF que presenta las capas de grafito y c) Imagen de resolución atómica en HAADF.

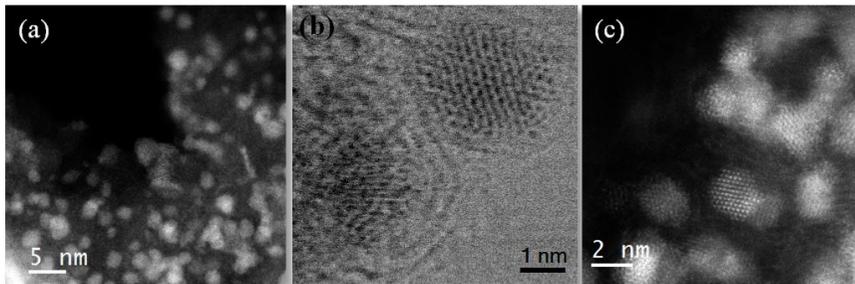


Figura 5.3. Imágenes de STEM de aberración corregida de nanopartículas de NiCo/G. a) Micrografía HAADF a baja magnificación. b) Imagen BF que presenta las capas de grafito y c) Imagen de resolución atómica en HAADF.

La micrografía a baja magnificación de las nanopartículas de FeNi/G que se presenta en la figura 5.2a muestra nanopartículas esféricas con un diámetro máximo de 10 nm sin presencia de residuos del soporte de SiO_2 , confirmando que las difracciones de rayos X observadas a 25.61° y 25.67° se deben a la presencia del grafito. En la figura 5.2b pueden apreciarse fácilmente las capas de grafito que recubren las nanopartículas de FeNi. Las imágenes HAADF que se presentan en la figura 5.2c muestra una nanopartícula bimetallica de 6 nm de diámetro orientada a lo largo del eje [001] con un d-espaciado entre los planos $\{200\}$ de 1.80 Å; éste valor fue obtenido mediante la medición de las

posiciones atómicas en la imagen real. La figura 5.3 presenta un conjunto de micrografías STEM de las nanopartículas de NiCo/G. La micrografía de la figura 5.3a fue adquirida a bajas magnificaciones en STEM-HAADF, y muestra un conjunto de nanopartículas con diámetro medio por debajo de los 4 nm. Para una mejor apreciación de las capas de grafito depositadas, una micrografía con acercamiento en campo claro (BF modo) se presenta en la figura 5.3b, donde las capas de grafito son claramente identificadas. El análisis de alta resolución revela la formación de nanopartículas *fcc* bien definidas, con distancias entre familias de planos {111} de aproximadamente 2.05 Å (ver figura 5.3c). En ambos sistemas los parámetros de la celda unidad experimentales están en concordancia con los resultados obtenidos mediante DRX y los valores teóricos reportados en las tarjetas JCPDS numero 47-1417 para el γ -FeNi y el parámetro de red reportado en ICSD C.C: 108308 para la aleación α -NiCo. En las figuras 3.64c y 3.65c, Las imágenes tomadas en BF-STEM revelan que ambos tipo de nanopartículas están encapsuladas con varias capas de grafito (hasta 8 capas) con un espaciado entre capas de grafito de 3.45 Å; consistente con el valor teórico para el grafito.

En general, las nanopartículas de FeNi/G y NiCo/G se presentan como entidades individuales y no se observó en ellas la aglomeración de los núcleos metálicos. Ésta notable resistencia al sinterizado durante la formación de las nanopartículas, demuestra el papel estabilizante del soporte de SiO₂ que ni aún alcanzando temperaturas tan altas como los 800 °C la aglomeración tiene lugar durante la síntesis. El papel del soporte de SiO₂ en la producción de nanopartículas había sido ya observado por De Julián *et al.*⁴ quien obtuvo nanopartículas de NiCo con diámetro medio de 3.5 nm, dispersadas en una matriz de SiO₂.

Las distribuciones de tamaño de partícula fueron obtenidas a partir de las micrografías STEM mediante la medida individual de cerca de 200 partículas de FeNi/G y NiCo/G a partir de diferentes micrografías (ver figura 5.4). Las nanopartículas de FeNi/G presentan una amplia distribución de tamaños con diámetros de partículas comprendidos entre los 2.4 y 25 nm. Por el contrario, la distribución de tamaños que presentan las nanopartículas de NiCo/G es más estrecha y comprende diámetros menores, entre 1.4 y 11.1 nm (ver figura 5.4b). En ambos casos las distribuciones de tamaño fueron ajustadas asumiendo distribuciones normales y los valores medios de diámetro obtenidos fueron de 6.20 ± 1.22 nm y 2.60 ± 0.42 nm para las partículas de FeNi/G y NiCo/G, respectivamente. A pesar de la dispersión en tamaños observada, las nanopartículas más pequeñas son claramente

predominantes en la distribución de tamaños, con 95.5% de ellas debajo de 10 nm de diámetro en el caso de FeNi/G, y 94.8% debajo de los 4 nm en el caso de las nanopartículas de NiCo/G.

El rendimiento de la síntesis, calculado a partir del peso de la porción metálica a obtener de acuerdo con la adición inicial de los precursores, y el peso de la porción metálica obtenida, es del 71% para las nanopartículas de FeNi/G; similar al obtenida en la síntesis de nanopartículas de FeCo/G; sin embargo el rendimiento de la síntesis de nanopartículas de NiCo/G es muchísimo menor, alcanzando sólo un rendimiento del 10%. Este bajo rendimiento puede deberse a pérdidas del material durante la eliminación del soporte de SiO₂ y la separación magnética, como consecuencia de su pequeño tamaño y menor magnetización.

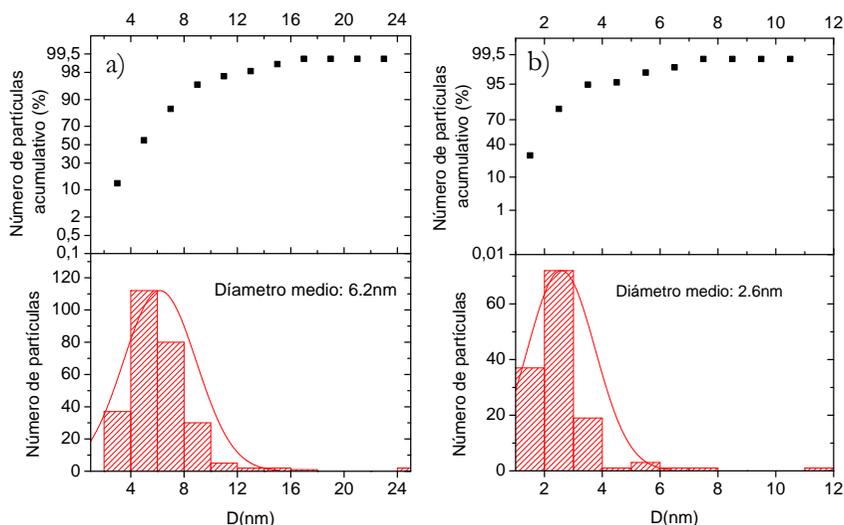


Figura 5.4. Distribución de tamaños de partículas medios a partir de micrografías STEM de a) nanopartículas de FeNi/G y b) nanopartículas de NiCo/G.

El microanálisis cuantitativo por EDS (ver figura 5.5) de las nanopartículas de FeNi/G indica solo la presencia de Fe, Ni y C, donde la relación atómica entre Fe/Ni es de 0.99. Para las nanopartículas de NiCo/G nuevamente, solo se detecta la presencia de los elementos de la aleación Ni y Co, junto con el C correspondiente al grafito y al carbón de la rejilla TEM, la relación atómica Ni/Co es de 0.91. Se confirma de esta manera la completa eliminación del soporte de sílice.

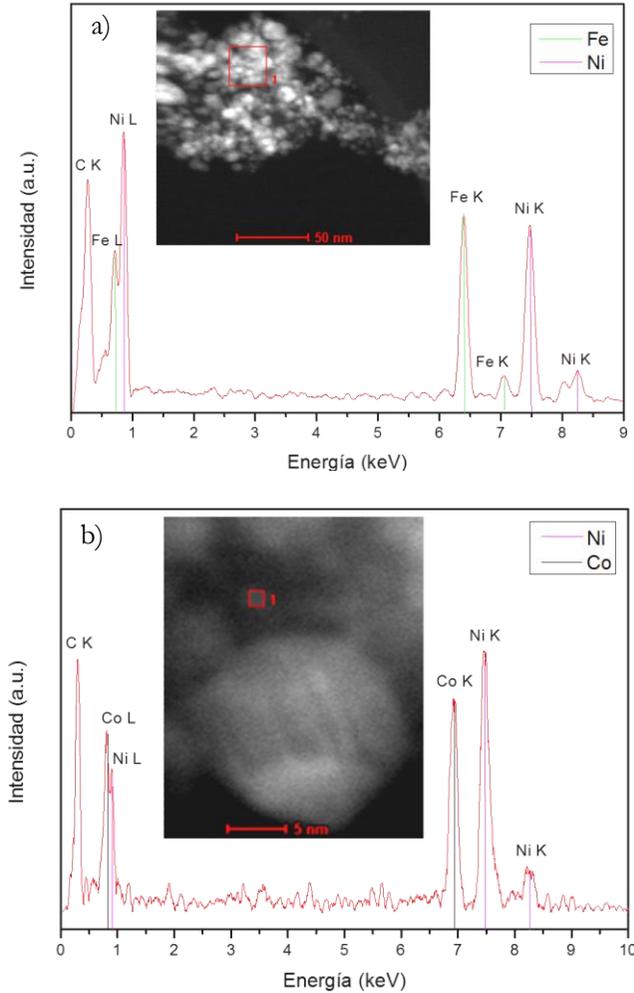


Figura 5.5. Espectros EDS de las nanopartículas de a) FeNi/G y b) NiCo/G.

Adicionalmente se realizaron análisis químicos mediante EELS para estudiar más a fondo la composición química de las nanopartículas. En la figura 5.6a se presenta el espectro obtenido para una nanopartícula de FeNi/G, en ella se observan las líneas espectrales correspondientes al Fe $L_{2,3}$ y Ni $L_{2,3}$ (a valores de energía de 708 y 855 eV). En la figura 3.68b se presenta el análisis correspondiente a una nanopartícula de NiCo/G señalada con la flecha blanca en el recuadro de la misma figura, correspondiente a la micrografía de la nanopartícula analizada. Las dos líneas espectrales correspondientes al Ni $L_{2,3}$ y el Co $L_{2,3}$ (a 855 eV y 779 eV) fueron claramente identificadas. En ambos espectros, la línea espectral correspondiente al O K (a 532 eV) no está presente. Los anteriores análisis confirman que los núcleos de las partículas son

efectivamente aleaciones de FeNi y NiCo y que la encapsulación con grafito ha protegido a las partículas de la oxidación.

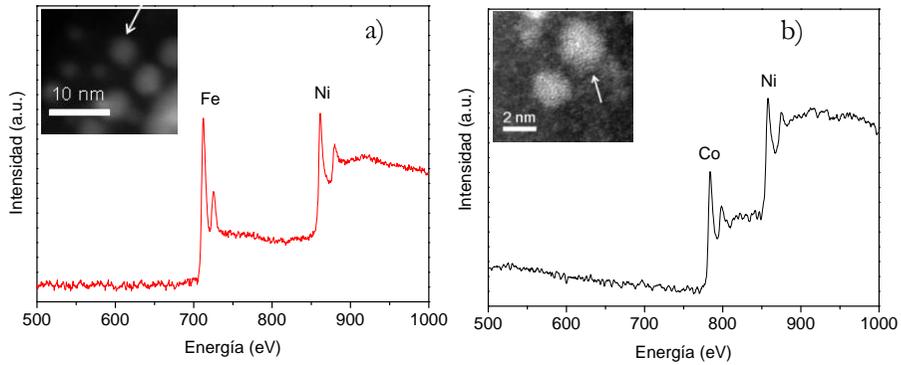
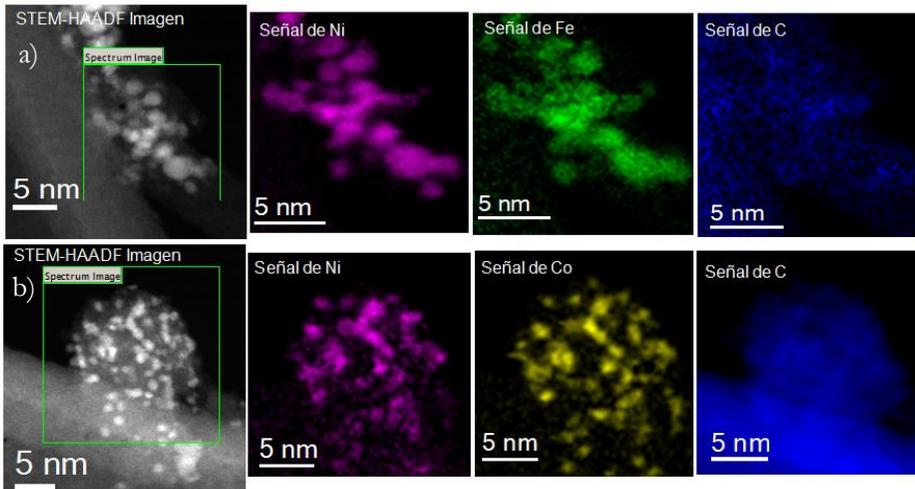


Figura 5.6. Espectros EELS de a) una nanopartícula de FeNi/G y b) una nanopartícula de NiCo/G, ambas señaladas en los recuadros correspondientes a las micrografías STEM de las nanopartículas analizadas.

Se analizó la distribución de los elementos a partir de los espectros STEM-EELS de un conjunto de partículas de FeNi/G y NiCo/G (ver figuras 5.7a y 5.7b), así mismo se llevó a cabo una línea de perfil químico de dos nanopartículas de NiCo/G (figura 5.7c); corroborando la ausencia de nanopartículas compuestas de un solo metal.



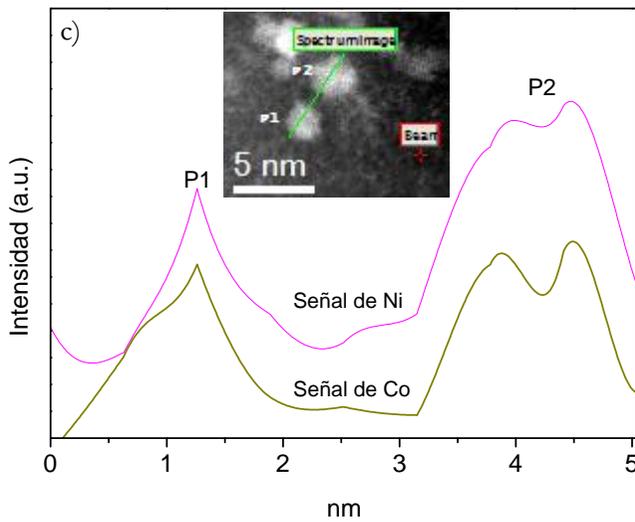


Figura 5.7. Análisis de imagen de espectros STEM-EELS de las nanopartículas bimetalicas recubiertas con grafito. a) Mapeo químico mediante EELS de las nanopartículas de FeNi /G, b) Mapeo químico mediante EELS de las nanopartículas de NiCo /G, y c) Línea de perfil químico mediante EELS realizado sobre nanopartículas de NiCo/G.

Las superficies de las muestras preparadas fueron analizadas mediante espectroscopia XPS a fin de detectar las especies atómicas presentes en la superficie de las partículas, así como también después de realizar un decapado iónico. En la superficie de las muestras preparadas se observa una mayor concentración de oxígeno (O) que en el interior de las mismas (ver tabla 5.1), por lo tanto, la presencia de dicho O es atribuido a oxígeno atmosférico superficialmente absorbido en el carbón. Después de 300 segundos de ataque iónico los picos representativos del O se desplazan a menores energías de enlace a la vez que la concentración de oxígeno cae hasta 3.5% y 2.7% atómico para el FeNi/G y el NiCo/G, respectivamente. Éste fenómeno demuestra que la contaminación superficial fue eliminada y que el residuo de O se debería a la presencia de pequeñas cantidades de óxido en las partículas. Los rangos de energía de los espectros XPS de alta resolución de Fe 2p, Co 2p y Ni 2p fueron evaluados a fin de determinar el estado de oxidación de estos elementos.

Tabla 5.1. Deconvolución de picos obtenidos en el espectro de XPS de las nanopartículas de FeNi/G y NiCo/G.

Muestra	Tiempo de ataque (s)	Energía de enlace (eV) (% atómico)					M ^a /Ni
		O 1s	C 1s	Ni 2p	Fe 2p	Co 2p	
FeNi/G	0	532.1 (7%)	284.6 (87%)	853.1 (3%)	707.0 (3%)	-	0.98
	300	531.0 (3%)	284.3 (85%)	853.0 (6%)	707.1 (6%)		1.04
NiCo/G	0	532.2 (6%)	284.2 (92%)	852.6 (1%)	-	778.2 (1%)	1.10
	300	531.3 (3%)	284.2 (93%)	853.0 (2%)	-	778.4 (2%)	1.06

^a M: Co or F

En las figuras 5.8a y 5.8b se presentan los espectros de las muestras atacadas. Las posiciones de los picos 2p de 853.0 y 870.2 eV para el Ni, 707.1 y 720.0 eV para el Fe y 778.3 y 793.3 eV para el Co son idénticos los asignados en la literatura a los metales cero-valentes⁵⁻⁷. Al igual que en el caso de las nanopartículas de FeCo/G, no se esperan desplazamientos químicos en las aleaciones ya que el Fe, el Ni y el Co poseen electronegatividades idénticas, con números atómicos, tamaños y configuraciones electrónica similares⁸. Por otro lado, la presencia de óxidos daría como resultado la presencia de picos a más altas energías⁹ de enlace y con mayor diferencia de energía entre los dobletes¹⁰. A pesar de que la mayoría del metal presente en las partículas estarían formando la aleación, los pequeños hombros observados en el Fe 2p cerca de los 712.5 eV podrían atribuirse a la presencia de pequeñas cantidades de Fe²⁺ asociado al oxígeno observado, dado que el FeO presenta un satélite en éste rango de energía¹¹. De igual modo, el pequeño hombro que se observa en el espectro del Co alrededor de los 781.0 eV podría atribuirse a la presencia de trazas de CoO en la muestra¹².

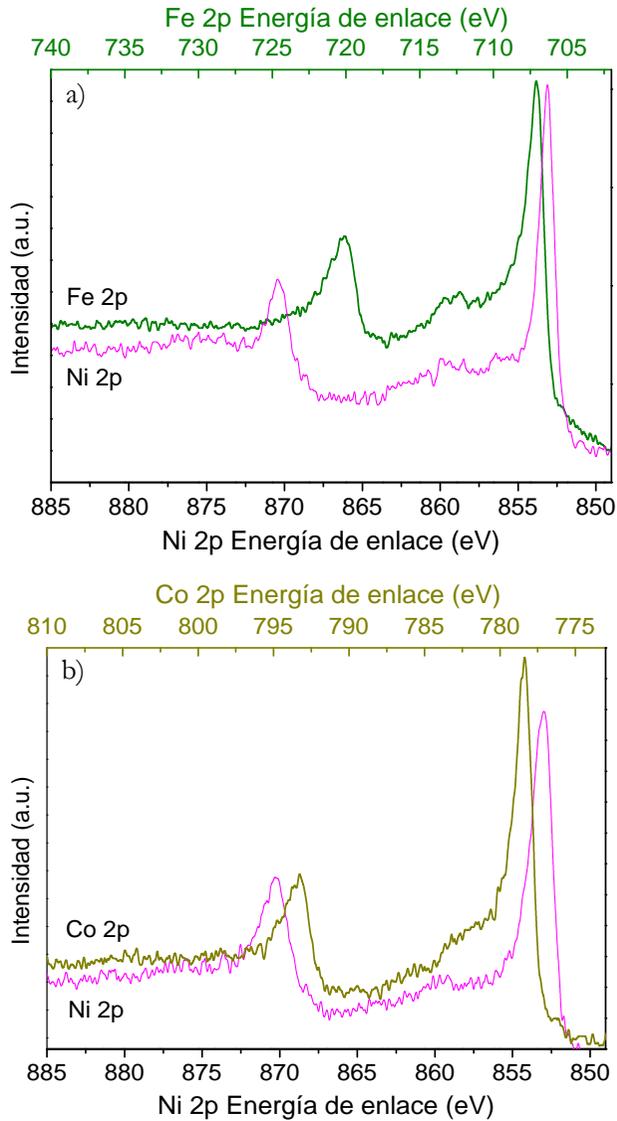


Figura 5.8. XPS en muestras decapadas de a) nanopartículas de FeNi/G y b) nanopartículas de NiCo/G.

Con la finalidad de estudiar la estabilidad térmica y la cantidad de grafito depositado sobre las nanopartículas de FeNi/G y NiCo/G, se llevó a cabo un análisis termogravimético en atmósfera de oxígeno. Como se puede apreciar en la figura 5.9, la curva TGA presenta una ganancia de peso gradual a partir de 170 °C y 207 °C para el FeNi/G y NiCo/G, respectivamente. Ésta ganancia puede estar asociada a la

progresiva oxidación de las nanopartículas¹³; por lo tanto se puede inferir que las partículas recubiertas son estables en aire a temperaturas inferiores a 170 °C y 207 °C respectivamente. A temperaturas más altas el núcleo de las partículas de FeNi y NiCo puede sufrir oxidación. El máximo de la curva TGA a 366 °C para el FeNi/G y 307 °C para el NiCo/G se asocia a la compensación entre la ganancia de peso por oxidación y la pérdida de peso por la combustión de la capa de grafito. La ganancia de peso observada entre 366 °C y 620 °C para el FeNi/G y entre 307 °C y 868 °C para el NiCo/G puede ser atribuida a la oxidación de los núcleos remanentes de FeNi y NiCo que tienen mayor tamaño de partícula.

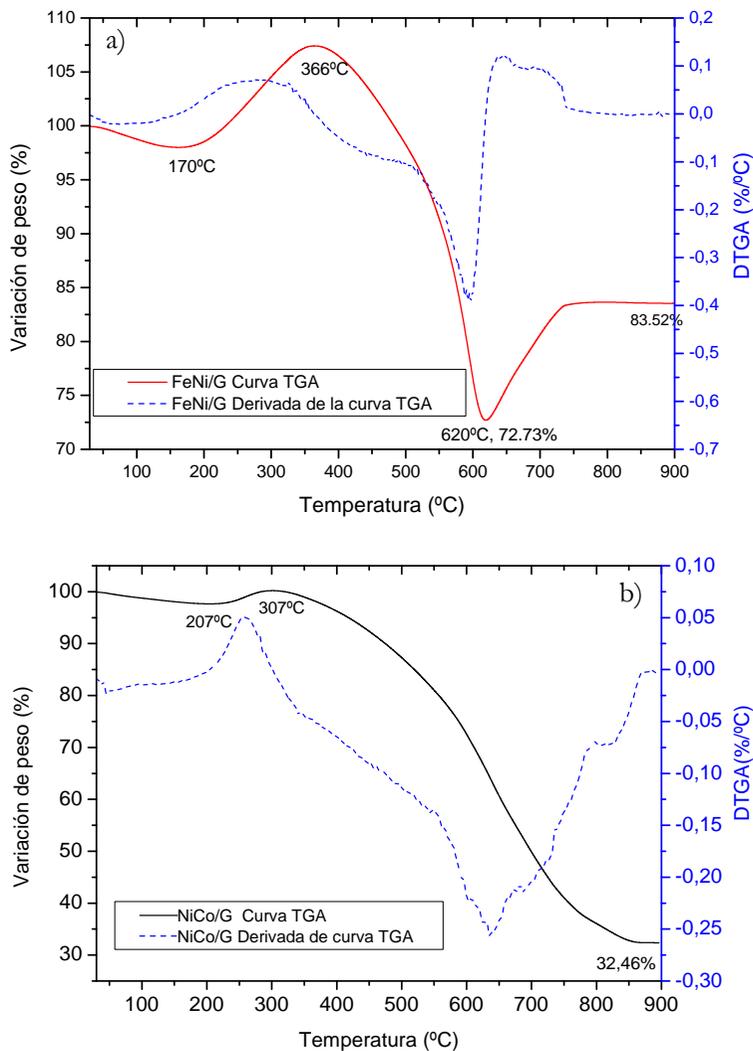


Figura 5.9. Termogramas TGA de nanopartículas de a) FeNi/G y b) NiCo/G.

Se estimó que el contenido de carbón de las nanopartículas de FeNi/G es de aproximadamente 41.14 wt% y de 77.00 wt% en el caso de las nanopartículas de NiCo/G. La estimación de ésta proporción se realizó a partir del peso inicial de la muestra (a 30 °C) y el peso final (a 900 °C) de las nanopartículas de FeNi y NiCo oxidadas.

Información adicional respecto a la capa de grafito/carbón fue obtenida mediante espectroscopia Raman llevada a cabo en un TRS-600-SZ-P, los resultados se presentan en la figura 5.10. Para ambos tipos de nanopartículas tres bandas fueron observadas en el espectro. La banda que aparece hacia los 1330 cm^{-1} (banda D) se utiliza para la caracterización de los defectos en las microtexturas del carbón¹⁴. La banda más intensa, que aparece hacia los 1588 cm^{-1} (banda G), corresponde a la banda típica del grafito y se relaciona con la vibración de los átomos híbridos del sp^2 , en la capa del grafito^{15,16}. El hombro de este pico, que se observa hacia 1530-1540 cm^{-1} estaría relacionado con la banda A; típica del carbón amorfo¹⁴. El predominio de la banda G, presente en ambos tipos de nanopartículas, sugiere que los dominios del grafito han sido correctamente desarrollados y definidos, incluso a pesar de los defectos de red en las capas de grafito, y de la presencia de una pequeña cantidad de carbón amorfo.

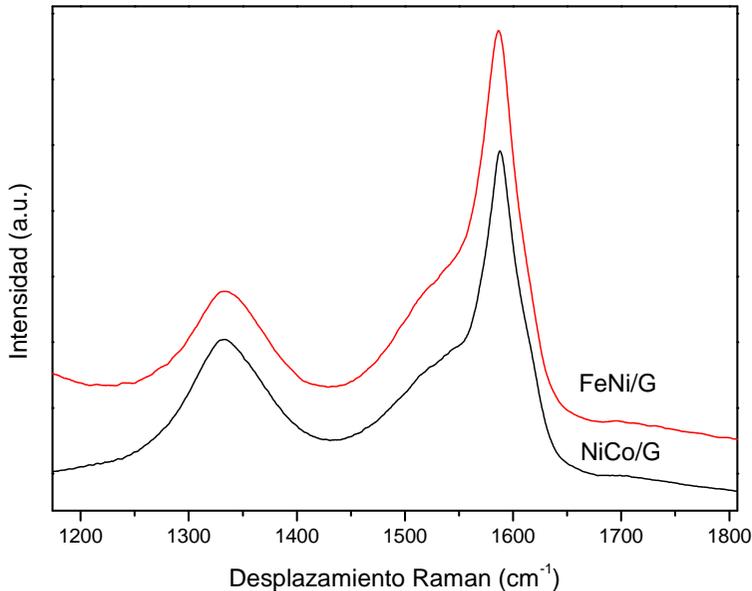
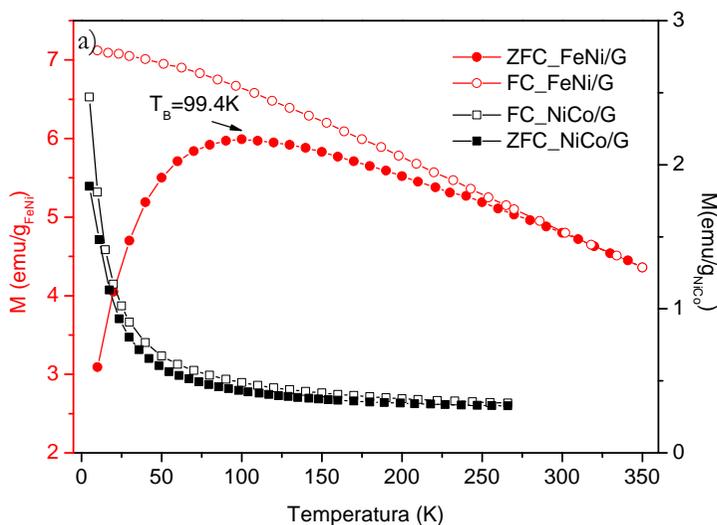


Figura 5.10. Espectro Raman de las nanopartículas de FeNi/G y NiCo/G.

5.1.1.2 Caracterización magnética.

Las curvas ZFC-FC obtenidas para ambos tipos de partículas se presentan en la figura 5.11a. En el caso de las nanopartículas de FeNi/G, el máximo de la curva a 99.4 K indica la temperatura de bloqueo (T_B) bajo la cual el sistema se comporta como un sistema ferromagnéticamente ordenado. La temperatura a la cual ambas curvas; ZFC y FC se cortan es aproximadamente 295 K. Éste resultado sugiere que las nanopartículas de FeNi/G presentan comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. La separación gradual de las curvas ZFC y FC y la anchura del máximo en la curva ZFC, pueden ser atribuidas a la ancha distribución de tamaño de partículas; dando lugar a una amplia distribución de temperaturas de bloqueo; así mismo, no puede descartarse la presencia de interacciones dipolares entre las partículas como causa de dicho efecto.

En la figura 5.11b se presenta la curva de histéresis de las nanopartículas de FeNi/G a 300 K. Como se puede apreciar, la magnetización a saturación alcanzada para este sistema es aproximadamente los 136 emu/g bajo 50 kOe. Un bajo campo coercitivo de 5 Oe ha sido medido para el sistema y se presenta en el recuadro de la figura 3.70b. Éstos resultados sugieren que la mayoría de las nanopartículas se comportan como un sistema superparamagnético. La coercitividad observada en la curva de magnetización no se puede atribuir con seguridad a la presencia de una fracción de nanopartículas FeNi/G con comportamiento ferromagnético ya que la coercitividad de la aleación de FeNi másico es del orden del campo remanente del magnetómetro SQUID usado en las medidas.



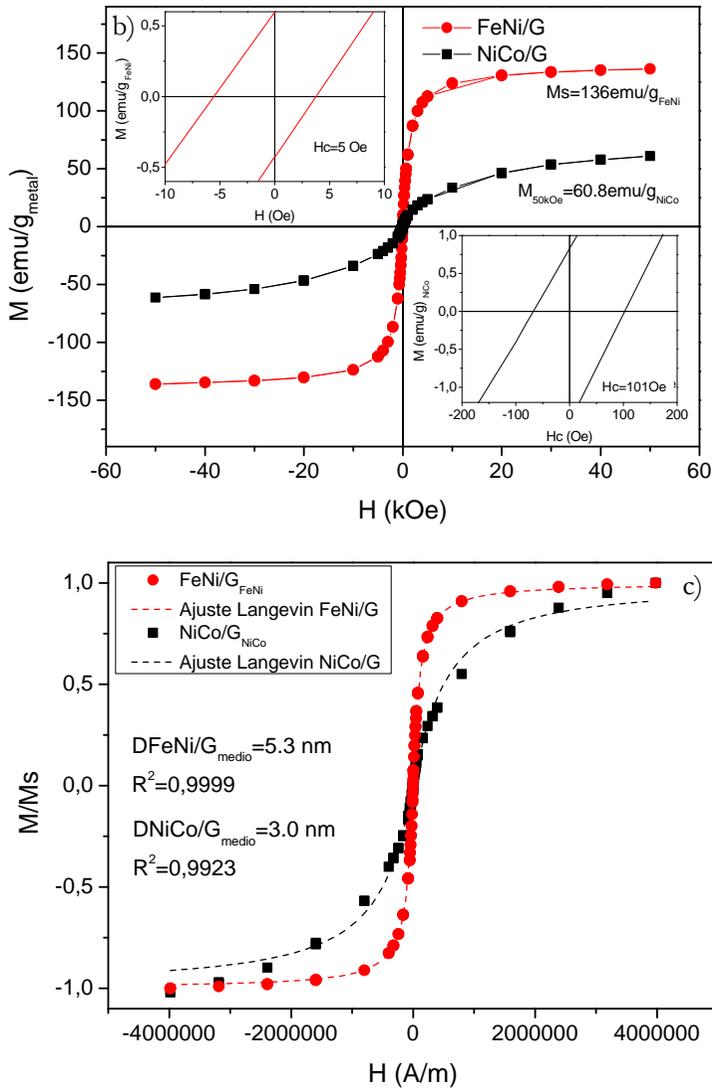


Figura 5.11. Caracterización magnética de las nanopartículas de FeNi/G y NiCo/G. a) Curvas ZFC/FC bajo campo magnético $H = 100$ Oe, donde T_B se indica con una flecha, b) Curvas de magnetización isotérmica a 300 K. y c) Ajuste Langevin a las curvas de histeresis. Recuadros: Magnetización a bajo campo.

El decrecimiento monótono de la curva ZFC de las nanopartículas de NiCo/G indica que la T_B se encuentra debajo de los 5 K. La cercana coincidencia de las curvas ZFC/FC es consistente con la existencia de una distribución de tamaños de partículas y sugiere que, aunque la mayoría de las partículas son superparamagnéticas en el rango de temperatura medido, puede existir una pequeña fracción de partículas

más grandes que continúan bloqueadas a temperatura ambiente y su contribución sobre la magnetización total del sistema es bastante significativa.

La isoterma de magnetización a temperatura ambiente de las nanopartículas de NiCo/G se presenta en la figura 5.11b. Se observa la presencia de un campo coercitivo de aproximadamente 101 Oe; el cual sería consistente con la presencia de una pequeña cantidad de partículas bloqueadas a temperatura ambiente. Así mismo, se puede apreciar que incluso a 50 kOe la magnetización no ha alcanzado la saturación, sino un valor de magnetización que denotaremos como $M_{s_{50kOe}}=60.8$ emu/g. De acuerdo con Knobel et al¹⁷, el 80% de los átomos constituyentes de una partícula cuyo diámetro es menor o igual a los 3 nm, son átomos superficiales, y la partícula puede ser descrita mediante el modelo de núcleo-corteza (*core-shell model*)^{15, 17, 18}. Éste modelo considera que cada partícula está compuesta por un núcleo magnéticamente ordenado y una corteza compuesta de espines desordenados que interactúan entre ellos y con el núcleo de la partícula. La existencia de ésta corteza puede afectar de manera dramática el comportamiento magnético de las partículas, debido, por ejemplo a la existencia de una alta anisotropía superficial. Dadas las pequeñas dimensiones de las nanopartículas de NiCo/G sintetizadas en esta tesis, la forma de la curva de histéresis a 300K sugiere la presencia de dos contribuciones a la magnetización: Una componente saturada a bajos campos y otra componente que no satura. La primera contribución podría ser atribuida al núcleo ferromagnético (que daría origen a la coercitividad observada) y la segunda, a la superficie de la corteza anisotrópica con espines altamente desordenados.

En la figura 5.11c puede verse que las curvas de histéresis experimentales se ajustan adecuadamente a la función de la Langevin modificada por la distribución de momentos magnéticos (ecuación 3.4), donde el D_{MAG} es de 5.3 nm para el FeNi/G y 3.0 nm para el NiCo/G; bastante cercano al determinado a partir de las micrografías TEM.

En la figura 5.12 se presentan las graficas de la recíproca de la susceptibilidad respecto a la temperatura para ambos tipos de partículas. La extrapolación lineal resulta en un $\theta=-466$ K, para las partículas de FeNi/G y un $\theta=-15$ y -756 K para las de NiCo/G, sugiriendo en ambos casos interacciones interparticulares del tipo antiferromagnéticas.

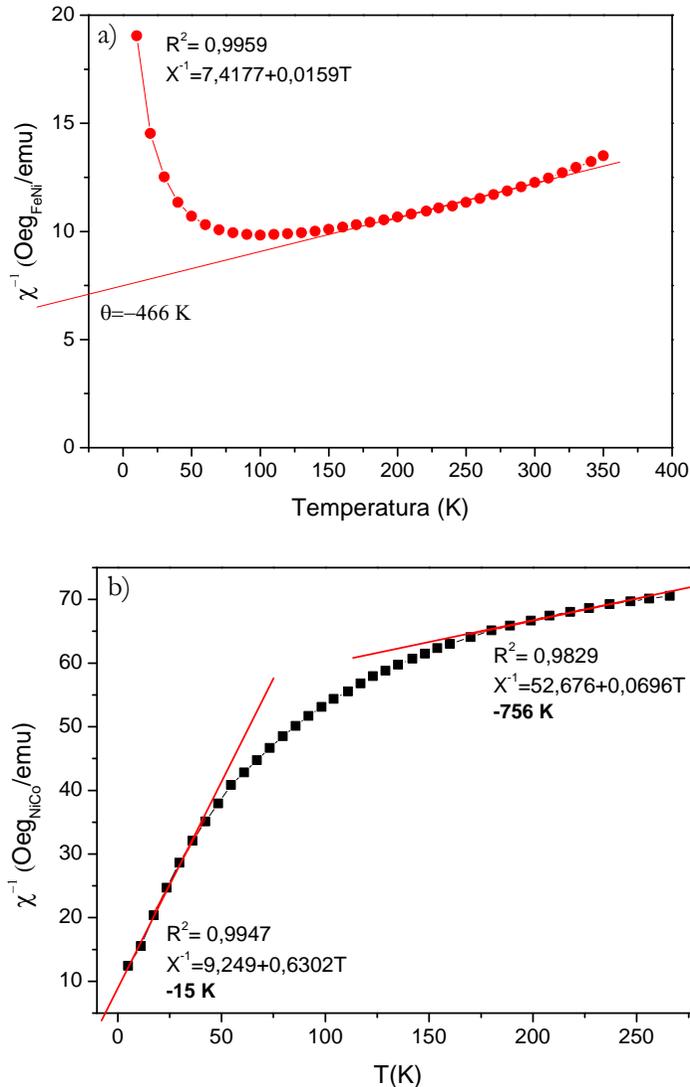


Figura 5.12. Variación del inverso de la susceptibilidad magnética con la temperatura de las nanopartículas de FeNi/G y NiCo/G.

Los termogramas magnéticos de barridos de calentamiento y enfriamiento sucesivos de las nanopartículas de FeNi/G y NiCo/G se presentan en la figura 5.13. Al igual que con las nanopartículas de FeCo/G se observa un aumento de peso en el primer calentamiento de las nanopartículas de NiCo/G, sin embargo este aumento de peso aparente no se registra en las nanopartículas de FeNi/G. La transición magnética entre ferro y paramagnetismo viene marcada por la

temperatura de Curie a $505\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el FeNi/G y $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el NiCo/G.

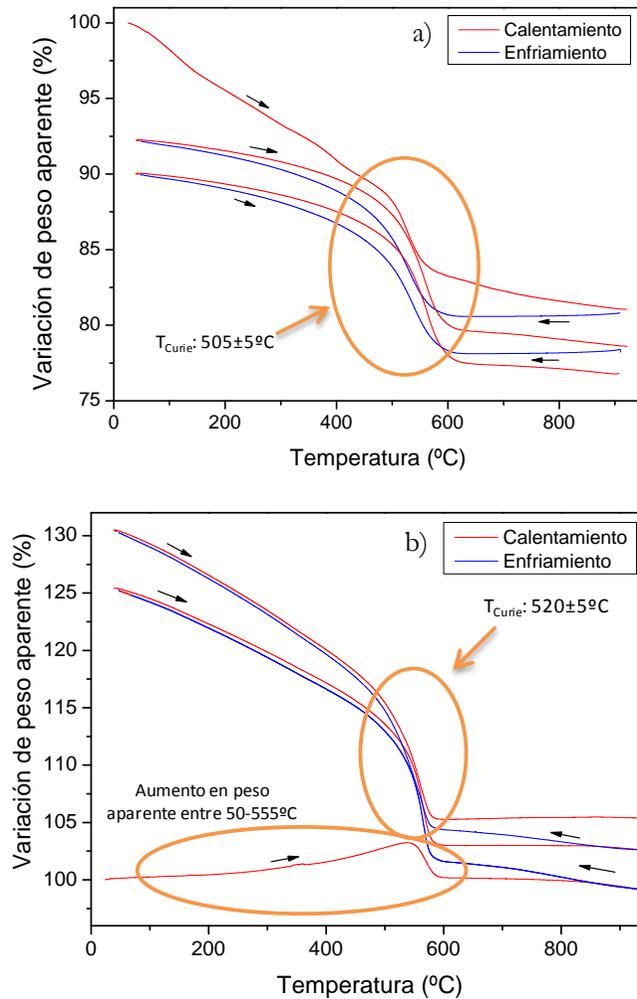


Figura 5.13. Termograma TGA magnético de las nanopartículas de a) FeNi/G y b) NiCo/G bajo flujo continuo de N_2 .

Al analizar los termogramas DSC de las nanopartículas de FeNi/G y NiCo/G que se presentan en la figura 5.14, se aprecia que las nanopartículas de FeNi/G no presentan ninguna transición exotérmica, solo la endotérmica asociada a la descomposición de impurezas presentes en el polvo de partículas; por el contrario las nanopartículas de NiCo/G (como las de FeCo/G), presentan la transición endotérmica asociada al ordenamiento de la estructura

crystalina. Las transiciones estructurales de las nanopartículas de NiCo/G tienen lugar entre 155 y 570°C.

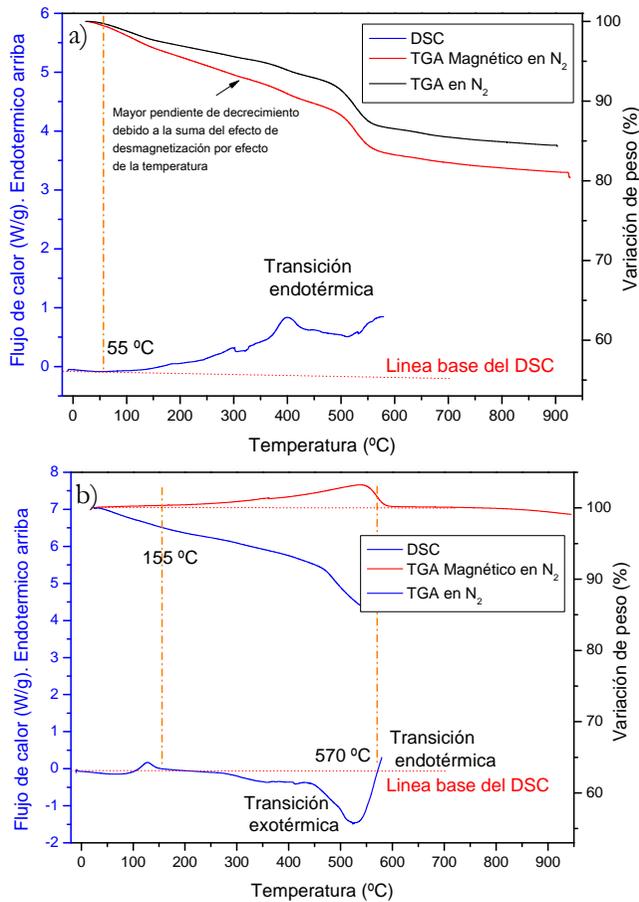


Figura 5.14. Comparativa de termogramas TGA y DSC de las nanopartículas a) FeNi/G y b) NiCo/G bajo flujo continuo de N₂.

En la figura 5.15 se presenta un diagrama con las temperaturas de Curie y las temperaturas de cambio de fase y recristalización de los tres metales puros constituyentes de las aleaciones (Fe, Ni y Co), que han sido reportados por B. D. Cullity¹⁹ para materiales macizos trabajados en frío. De acuerdo con este diagrama, el Fe y el Co pueden recristalizar a temperaturas inferiores a las de Curie (siendo la temperatura de recristalización del Co la menor); sin embargo el Ni no puede hacerlo. Es posible que la ausencia de transiciones cristalinas en la nanoaleación de FeNi/G en el rango DSC evaluado se deba al efecto combinado de las mayores temperaturas de recristalización (R) que requieren el Ni y el Fe respecto a la del Co.

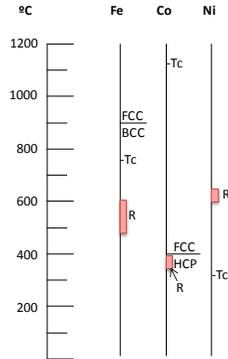


Figura 5.15. Diagrama de Temperaturas de Curie y temperaturas de recristalización del Fe, Ni y Co¹⁹. Temperatura de Curie (Tc), temperaturas de recristalización (R) y cambios de fase en Fe, Co y Ni (bcc, fcc, hcp, Ni es fcc en todas las temperaturas).

Con la finalidad de evaluar la estabilidad a condiciones atmosféricas de las nanopartículas bimetálicas protegidas con la capa de grafito, se realizaron medidas de curvas ZFC/FC de las partículas de FeNi/G en diferentes tiempos: Inmediatamente después de la síntesis, después de un mes y medio de la síntesis y después de 2 meses de la síntesis, usando dos magnetómetros diferentes: MPMS_5S y MPMS_XL. Las curvas ZFC/FC se presentan en la figura 5.16, y en ellas se evidencia que no se encontraron grandes diferencias en el comportamiento magnético.

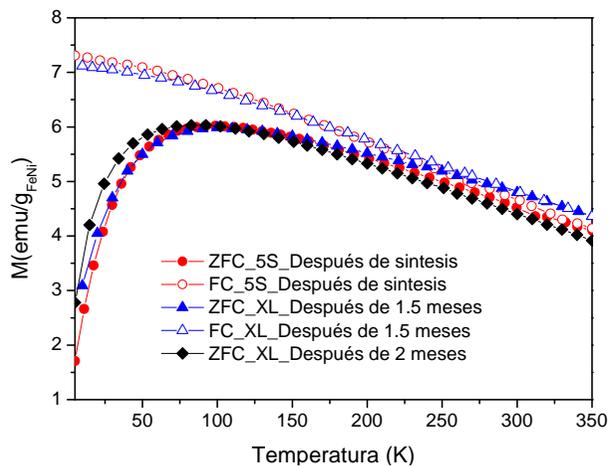


Figura 5.16. Curvas ZFC/FC de nanopartículas de FeNi/G en diferentes tiempos de exposición a condiciones atmosféricas.

5.2 EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS EN LAS CARACTERÍSTICAS DEL PRODUCTO OBTENIDO

5.2.1 Efecto de la temperatura de deposición del metano

Para evaluar el efecto de la temperatura final de reducción en la generación de la capa de grafito y el tamaño y características de las nanopartículas, se sintetizaron nanopartículas de FeNi y NiCo variando el rango de temperatura de tratamiento térmico. Para esto, se prepararon precursores de ambos tipos de partículas y se establecieron dos programas de temperaturas adicionales: desde 30 – 760 °C y desde 30 – 860 °C; manteniendo las condiciones de rampa, flujo y tiempo de exposición al metano. En la figura 5.17 se presentan las micrografías de las nanopartículas de FeNi y NiCo sintetizadas hasta 760 °C y 860 °C, tras la eliminación del soporte de SiO₂.

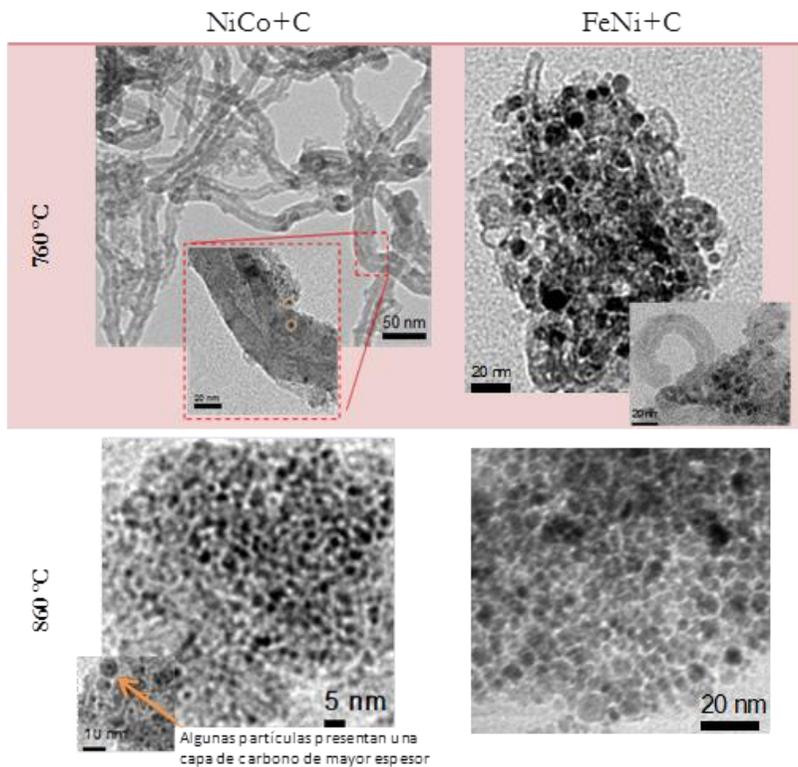


Figura 5.17. Micrografías TEM de las nanopartículas de FeNi/G y NiCo/G sintetizadas bajo dos programas de temperatura adicionales 30-760 °C y 30-860 °C.

Como se puede apreciar de la figura 5.17a cuando se disminuyó la temperatura máxima de tratamiento térmico durante la síntesis de nanopartículas de NiCo y FeNi, realizando el paso de metano a 760 °C se generaron nanotubos/nanofibras de carbono a partir de las nanopartículas. En el caso de las nanopartículas de NiCo con diámetros superiores a los 4 nm Mientras que las nanopartículas con tamaños menores fueron encapsuladas por el carbón y se adhiriendo a las paredes de los nanotubos, consiguiendo de esta manera nanotubos/nanofibras de carbono *multiwall* decorados con nanopartículas magnéticas de NiCo/G. En el caso de las nanopartículas de FeNi/G el mecanismo de obtención parece no ser tan evidente, ya que no se aprecia claramente que tamaño de partícula se encuentra preferencialmente recubierta por carbón y cual genera a partir de ella los nanotubos/nanofibras de carbono.

El crecimiento combinado de la capa de grafito y los nanotubos/nanofibras de carbono se puede explicar nuevamente a partir del mecanismo de crecimiento de nanotubos de carbono “*Tips growth*”, cuando por efecto de una menor temperatura la velocidad de descomposición del metano disminuye y por tanto la desactivación del catalizador (nanopartículas) no se da tan rápidamente²⁰, permitiendo el crecimiento de estos nanotubos/nanofibras. El efecto del tamaño de las partículas sobre la velocidad de desactivación del catalizador ha sido reportada por Murzin D. Y.^{21,22} en nanopartículas de oro, donde de acuerdo con sus experimentos la actividad del catalizador aumenta con la disminución de su tamaño, hasta alcanzar un máximo a partir del cual la actividad disminuye con la disminución del tamaño. De éste modo, se podría asociar la generación de capa de grafito en las partículas de NiCo mas pequeñas a la mayor actividad que estas presentan en comparación con las de mayor tamaño; que han dado lugar a la generación de los nanotubos/nanofibras de carbono.

En el caso de las nanopartículas de FeNi/G y NiCo/G sintetizadas hasta 860 °C, contrario a lo que se esperaría tras un mecanismo de nucleación y crecimiento corriente²³; el tamaño medio de las nanopartículas y sus distribuciones de tamaño son menores y más estrechas que las de sus homólogas sintetizadas hasta 800 °C (ver figura 5.18). El efecto de disminuir el tamaño de partícula al aumentar el rango de temperatura de síntesis se reporta durante la formación de nanopartículas de carbono en un reactor de llama²⁴; el mecanismo de formación de éstas partículas pasa por una etapa de nucleación, coagulación y crecimiento; donde la coagulación de las partículas ocurre a partir de colisiones si la energía cinética de las partículas es

menor que sus potenciales de interacción; sin embargo a alta temperatura la energía cinética del gas que contiene las partículas coloidales (kT) es bastante mayor a su energía potencial, de modo que la mayoría de las partículas escapan al potencial de interacción y no coagulan.

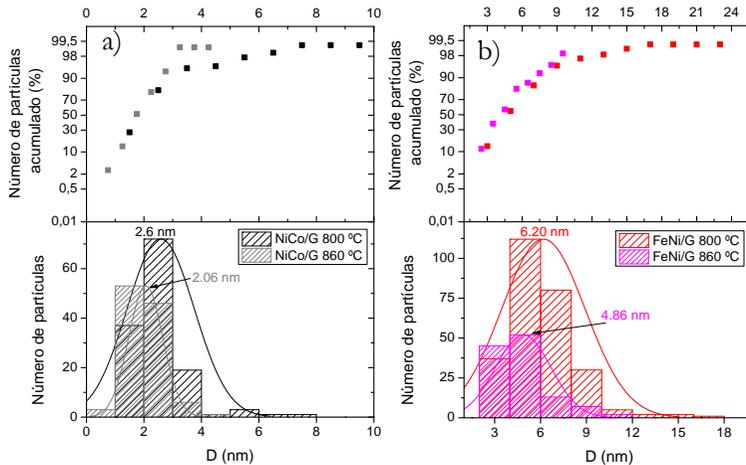


Figura 5.18. Comparativa de la distribución de partículas de FeNi/G y NiCo/G sintetizadas a 860 °C con sus homólogas sintetizadas a 800 °C.

5.2.2 RELACIÓN PRECURSORES/SiO₂

Dado que el comportamiento magnético de las nanopartículas está directamente asociado a su tamaño, se ha planteado como interrogante la posibilidad de incrementar el tamaño de las partículas, ya que en la sección anterior se comprobó la posibilidad de disminuir el diámetro de las partículas al disminuir la relación sales precursoras/soposte durante la preparación del precursor. Ésta comprobación dejaría de manifiesto la versatilidad del método asociada a la variación de tamaños de las partículas, que dependiendo de los tamaños conseguidos, podrían dar lugar a una transición de un comportamiento magnético a otro; por ejemplo en el caso de las nanopartículas de FeNi/G con pequeños diámetros y con comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente, al aumentar los diámetros hasta los cientos de nanómetros, el sistema debería definirse como un ferromagnético blando. Para contestar a ésta interrogante se prepararon precursores de FeNi y NiCo con concentraciones iniciales de las sales metálicas 5 veces superiores a las utilizadas en las nanopartículas hasta aquí estudiadas. En resumen, 0.5245 g de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y 0.725 g de nitrato de hierro

($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) o 0.525 g de nitrato cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) fueron disueltos en metanol (CH_4O) con una relación molar 1:1 de $\text{Ni}^{2+}:\text{M}^2$ ($\text{M}=\text{Fe}$ ó Co). Los 50 ml de la solución se añadieron a 1 g de dióxido de silicio (*Aerosil@300*) y se sonicaron durante 1 h. El precursor tratado de la misma manera que el usado en la síntesis de FeNi/G y NiCo/G habitual se introdujo en el horno eléctrico y se sometió al tratamiento térmico en las condiciones ya descritas en la sección 2.1.3. En la figura 5.19 se presentan las micrografías de las partículas de FeNi/G y NiCo/G obtenidas.

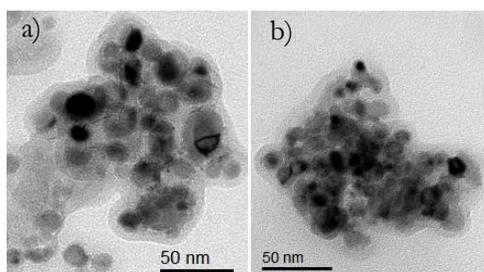


Figura 5.19. Micrografías TEM de a) partículas de FeNi/G y b) partículas de NiCo/G

En la figura 5.20 se pueden ver las distribuciones de tamaño de partículas obtenidas en cada caso. La distribución de tamaños de las partículas de FeNi/G y NiCo/G es más ancha y con mayores diámetros medios (16.7 y 10.5 nm, respectivamente) en comparación con los obtenidos con la concentración de precursores original (6.2 y 2.6 nm, respectivamente).

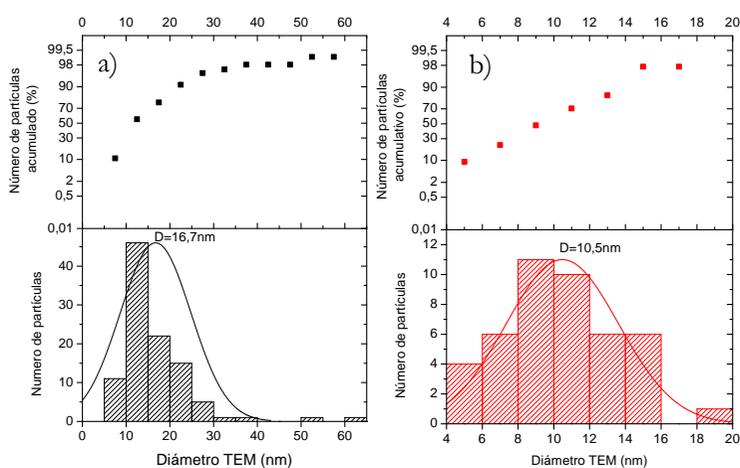


Figura 5.20. Histogramas de a) partículas de FeNi/G y b) partículas de NiCo/G.

Siguiendo en esta misma línea se planteó la obtención de nanopartículas magnéticas con alta magnetización a saturación y comportamiento ferromagnético blando (*Softmagnetic*) de FeNi. Para esto se planteó la síntesis de partículas en busca de tamaños cercanos a los 100 nm; que según la tendencia de crecimiento observada podría obtenerse con concentraciones de precursores 50 veces la concentración inicial. El precursor se preparó con 7.25 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 5.24 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1 g de Aerosil 300 y 50 ml de metanol. Al analizar las partículas obtenidas mediante observaciones TEM (ver figura 5.21) se aprecia que las partículas presentan una morforlogía poco uniforme, con presencia de pequeñas partículas esféricas y grandes partículas con morforlogía alargada; sugiriendo que el crecimiento de las partículas a muy altas concentraciones de los precursores presenta baja uniformidad, con crecimiento en una dirección preferencial, partiendo de un núcleo que conserva su forma esférica hasta alcanzar un tamaño crítico, a partir del cual la partícula crece de manera irregular.

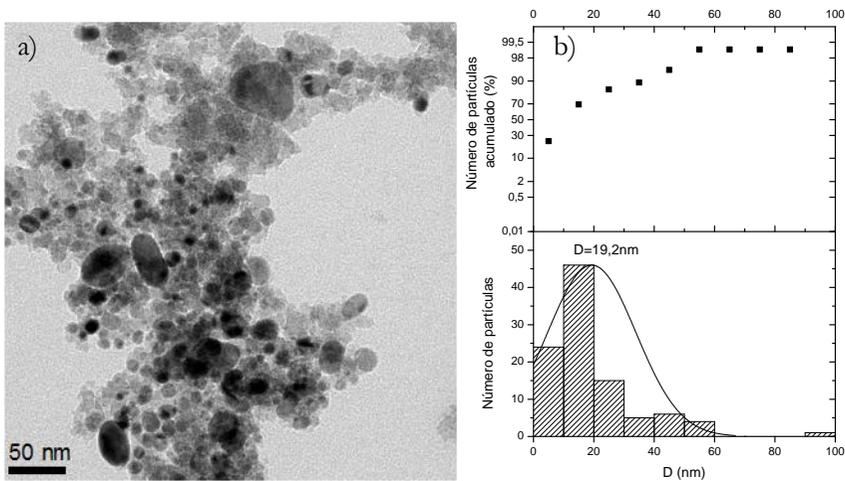


Figura 5.21. Histogramas de a) partículas de FeNi/G y b) partículas de NiCo/G.

5.2.3 EFECTO DE LA CAPA DE GRAFITO EN LA ESTABILIDAD DE LAS NANONPARTÍCULAS

Se sintetizaron nanopartículas bimetálicas de FeNi y NiCo sin proteger con la capa de grafito, mediante el mismo procedimiento, en ausencia de metano (fuente de carbón) a fin de verificar el efecto del grafito sobre la protección y crecimiento de las partículas sintetizadas. Las

nanopartículas resultantes fueron caracterizadas mediante TEM, EDS, EELS y medidas magnéticas.

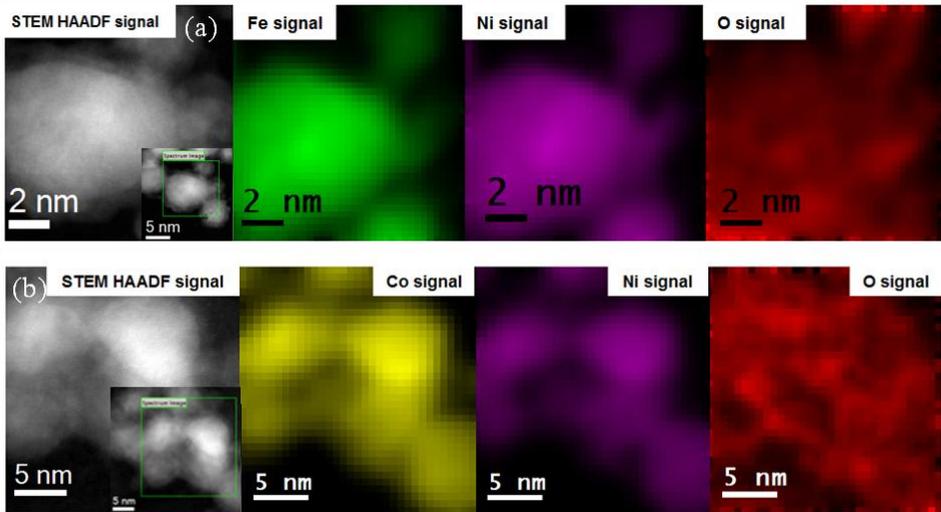
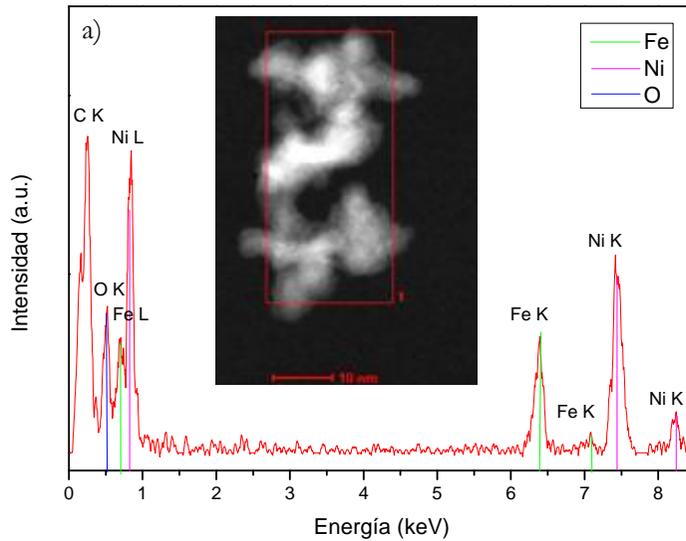


Figura 5.22. Análisis de imagen de espectros STEM-EELS de las nanopartículas bimetalicas sin recubrimiento de grafito. a) Mapeo químico mediante EELS de las nanopartículas de FeNi, b) mapeo químico mediante EELS de las nanopartículas de NiCo, y c) espectro EDS de FeNi y NiCo.



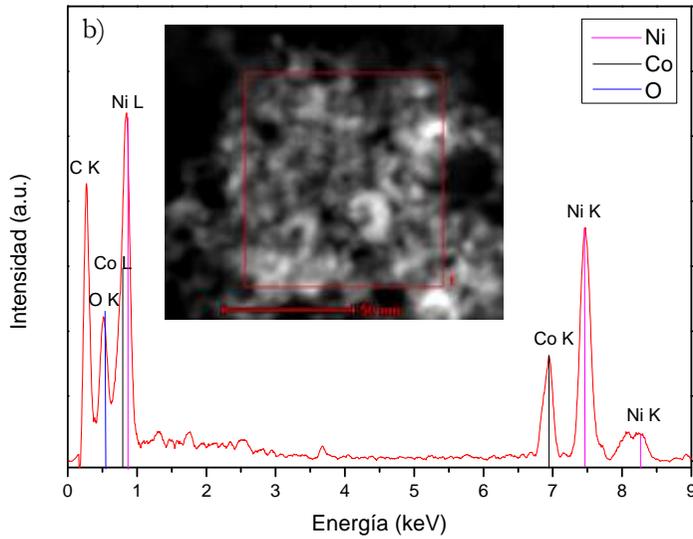


Figura 5.23. Espectros EDS de las nanopartículas de a) FeNi y b) NiCo.

En la figura 2.22 se presenta la distribución de los elementos obtenido mediante EELS a partir de los espectros de imagen de STEM-EELS de las nanopartículas de FeNi y NiCo. Una vez más, se puede apreciar la perfecta aleación de los metales y a diferencia de las nanopartículas bimetálicas recubiertas con grafito, se aprecia la presencia de oxígeno en la estructura, indicando la oxidación masiva de las nanopartículas. El micro análisis químico cuantitativo mediante EDS que se presenta en la figura 5.23, revela que el contenido de O en las partículas de FeNi y NiCo es superior al 60 % atómico.

De acuerdo con los resultados de ZFC/FC presentados en la figura 5.24 los dos tipos de nanopartículas sin recubrimiento de grafito se encuentran bloqueados a temperatura ambiente ($T_B > 300$ K), indicando que éstas partículas poseen diámetros mayores a los de sus homólogos recubiertas de grafito. Ambos hechos pueden ser explicados considerando que la ausencia de la capa de grafito permite el crecimiento de las nanopartículas durante el lento proceso de enfriamiento. Éste efecto fue confirmado mediante microfotografías STEM de las nanopartículas sin recubrir (ver figura 5.25). Para éste caso, las nanopartículas de FeNi y NiCo presentaron distribuciones de tamaño más anchas y con diámetros medios de 7.49 nm y 8.88 nm, respectivamente.

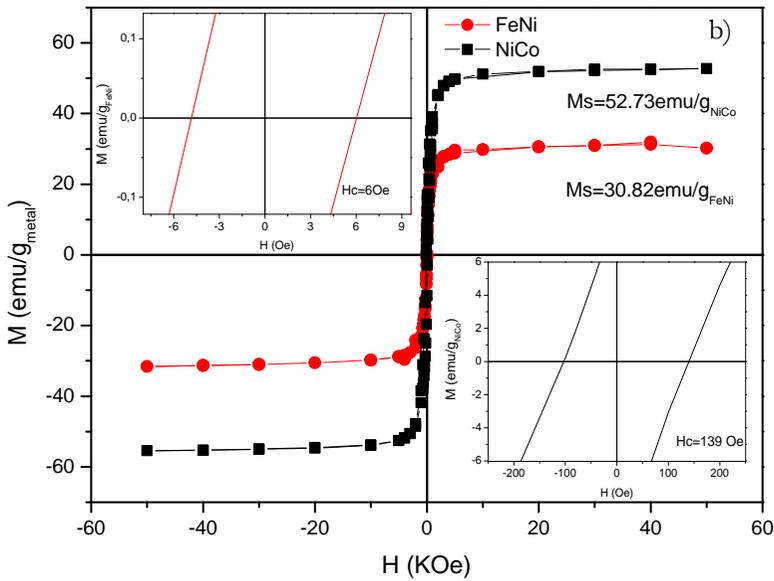
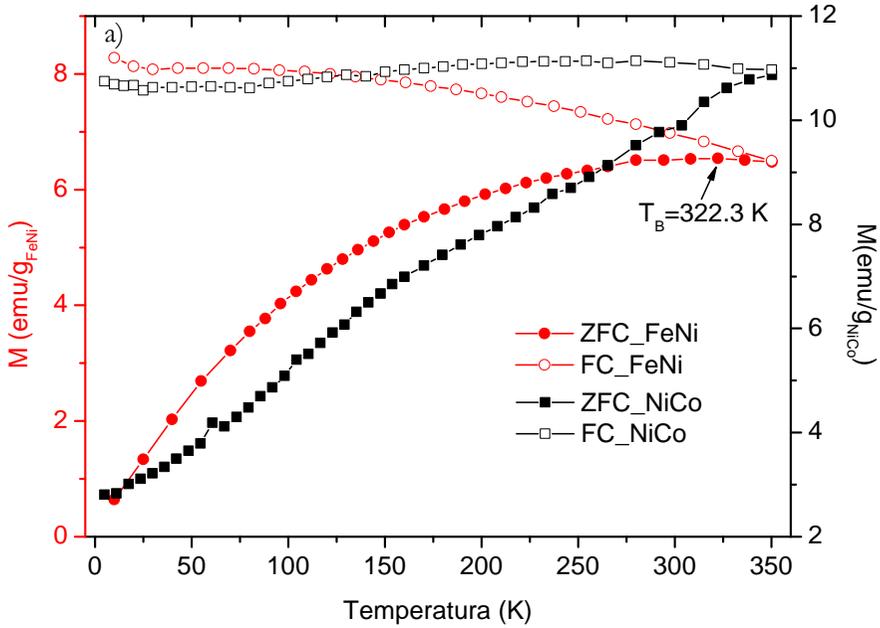


Figura 5.24. Caracterización magnética de las nanopartículas de FeNi y NiCo. a) Curvas ZFC/FC bajo campo magnético $H = 100 \text{ Oe}$, donde T_B se indica con una flecha y b) Curvas de magnetización isotérmica a 300 K. Recuadros: Magnetización a bajo campo.

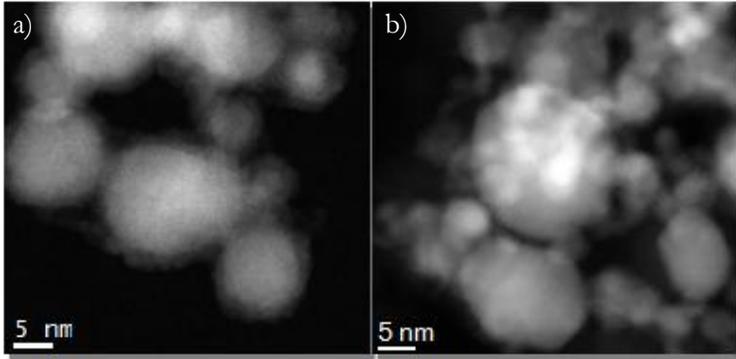


Figura 5.25. Imágenes de STEM de aberración corregida de a) nanopartículas de FeNi y b) nanopartículas de NiCo.

En las curvas de histéresis de ambos tipos de nanopartículas que se muestran en la figura 5.24b, se aprecia que las nanopartículas presentan mayor campo coercitivo y menor magnetización a saturación que en el caso de las nanopartículas recubiertas con grafito. La disminución en magnetización a saturación se explica por la presencia de óxidos de Ni y/o Fe o Co formados una vez las nanopartículas no recubiertas fueron retiradas de la atmósfera inerte al finalizar la síntesis. La formación de óxido es consistente con el fenómeno experimental observado de cambio de color e incremento de la temperatura en las muestras cuando se retiraron del reactor. Dicha oxidación fue confirmada mediante análisis XPS (ver tabla 5.2) con presencia de O cercana al 50% atómico. La mayor coercitividad medida a 300 K se encuentra en buena concordancia con los resultados ZFC/FC, como consecuencia del incremento de tamaño anteriormente mencionado.

Tabla 5.2. Deconvolución de picos obtenidos en el espectro de XPS de las nanopartículas de FeNi y NiCo sin recubrimiento de grafito.

Muestra	Energía de enlace (eV) (% atómico)					(M ^a +N ⁱ)/O
	O 1s	C 1s	Fe 2p	Ni 2p	Co 2p	
FeNi	529.8 47.17%	284.9 26.68%	710.7 10.91%	854.4 15.24%		0.55
NiCo	529.7 49.13%	284.9 17.25%		854.2 16.40%	780.2 17.22%	0.68

CONCLUSIONES

Se sintetizaron nanopartículas bimetálicas de γ -FeNi/G y α -NiCo/G mediante la extensión del método de síntesis de reducción en estado sólido²⁵ utilizado para la producción de las nanopartículas de FeCo/G. El 95.5% de las nanopartículas de FeNi/G presentan diámetros inferiores a los 10 nm y el 94.8 % de las nanopartículas de NiCo/G diámetros inferiores a los 4 nm. Los resultados de DRX, XPS y STEM-EELS demostraron que los núcleos de las nanopartículas están compuestos de las aleaciones de FeNi y NiCo, presentan morfología esférica, están bien dispersas y poseen alta cristalinidad. Así mismo se determinó que las nanopartículas bimetálicas de FeNi/G y NiCo/G son estables a condiciones ambientales y resistentes al sinterizado; una vez formadas, como consecuencia de la capa de grafito que las recubre. Los resultados de las curva ZFC/FC, así como los de las curvas de histéresis, demuestran que ambos sistemas presentan comportamiento superparamagnético con temperaturas de bloqueo muy inferiores a la temperatura ambiente (cerca de 100 K para las partículas de FeNi/G y por debajo de 5 K para las partículas de NiCo/G), a pesar de la presencia de una pequeña fracción de nanopartículas de NiCo/G ferromagnéticamente ordenada, como consecuencia de la distribución de tamaños.

Los ciclos de magnetización predichos por la función de Langevin a temperatura ambiente reportan D_{MAG} de 5.3 nm y 3.0 nm para el FeNi/G y NiCo/G respectivamente, ajustándose mejor a los datos experimentales en el caso de las nanopartículas de FeNi/G. la curva FC siempre decreciente para ambas nanopartículas no sugiere la presencia de interacciones particulares, sin embargo a partir de la extrapolación lineal de χ^{-1} se sospecha la presencia de interacciones del tipo antiferromagnéticas para ambos sistemas de partículas. Las nanopartículas de NiCo/G presentan transiciones estructurales del tipo desorden-orden entre 155 y 500 °C, las cuales no están presentes en las nanopartículas de FeNi/G para el mismo rango de temperatura; lo cual podría deberse al efecto combinado de las mayores temperaturas de recristalización que requieren el Ni y el Fe respecto a la temperatura del Co.

En cuanto al aumento de los rangos de temperaturas utilizados durante la síntesis y la relación inicial de sales precursoras/soporte de SiO₂ sobre las propiedades de las partículas, se determinó que en el rango de síntesis de 30-760 °C al realizar la deposición de carbón a 760 °C se generan nanotubos/nanofibras de carbono en ambos tipos de partículas, y en el caso de las nanopartículas de NiCo/G; se observó que estos nanotubos/nanofibras crecen a partir de las partículas de

mayor diámetro, mientras que las más pequeñas son encapsuladas por una capa de carbón y decoran los nanotubos/nanofibras generadas. Por el contrario, si el rango de temperaturas utilizado durante la síntesis es mayor, (30-860 °C) y la deposición de carbono se hace a 860 °C, las partículas presentan menor tamaño que sus homólogas sintetizadas hasta 800 °C. Respecto a la variación de la proporción inicial de sales con relación al soporte de SiO₂, se observó que es posible aumentar el tamaño de las partículas aumentando la proporción de sales, sin embargo cuando se trabaja a muy altas proporciones las partículas empiezan a crecer de manera irregular, perdiendo su morfología esférica.

La importancia de la capa de grafito fue demostrada mediante la preparación de partículas por el mismo método de síntesis en ausencia de la etapa de deposición de grafito; en la cual se obtuvieron nanopartículas con mayores tamaños, altamente oxidadas y con comportamiento ferromagnético a temperatura ambiental.

Referencias

- 1 M. Wu, G. Liu, M. Li, P. Dai, Y. Ma and L. Zhang, *J. Alloys Compounds*, 2010, **491**, 689-693 (DOI:10.1016/j.jallcom.2009.10.273).
- 2 H. Wu, C. Qian, Y. Cao, P. Cao, W. Li, X. Zhang and X. Wei, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, **71**, 290-295 (DOI:10.1016/j.jpcs.2009.12.079).
- 3 J. I. Langford and A. J. C. Wilson, *J. Appl. Cryst.*, 1978, **11**, 102-113.
- 4 C. de Julián, C. Sangregorio, G. Mattei, G. Battaglin, E. Cattaruzza, F. Gonella, S. Lo Russo, F. D'Orazio, F. Lucari, G. De, D. Gatteschi and P. Mazzoldi, *J Magn Magn Mater*, 2001, **226–230, Part 2**, 1912-1914 (DOI:10.1016/S0304-8853(00)00660-0).
- 5 L. M. Pérez, L. Gracia-Villa, J. A. Puértolas, M. Arruebo, S. Irusta and J. Santamaría, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2009, **91B**, 337-347 (DOI:10.1002/jbm.b.31407).
- 6 B. M. Weckhuysen, D. Wang, M. P. Rosynek and J. H. Lunsford, *Journal of Catalysis*, 1998, **175**, 347-351 (DOI:10.1006/jcat.1998.2011).
- 7 Z. Wang, S. Skiles, F. Yang, Z. Yan and D. W. Goodman, *Catalysis Today*, 2012, **181**, 75-81 (DOI:10.1016/j.cattod.2011.06.021).
- 8 G. Zhang, S. Sun, M. Bostetter, S. Poulin and E. Sacher, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **350**, 16-21 (DOI:10.1016/j.jcis.2010.06.065).

- 9 A. K. Dokania, B. Kocdemir, R. Diebolder, J. Cai, R. J. Behm, R. Hibst and U. Herr, *Materials Science and Engineering: A*, 2007, **456**, 64-71 (DOI:10.1016/j.msea.2006.11.141).
- 10 Briggs D. and Grant J., *IM Publications and Surface Spectra Limited*, 2003, .
- 11 K. Volgmann, F. Voigts and W. Maus-Friedrichs, *Surf. Sci.*, 2010, **604**, 906-913 (DOI:10.1016/j.susc.2010.02.018).
- 12 S. S. -. Lin, D. H. Kim, M. H. Engelhard and S. Y. Ha, *Journal of Catalysis*, 2010, **273**, 229-235 (DOI:10.1016/j.jcat.2010.05.016).
- 13 X. G. Liu, Z. Q. Ou, D. Y. Geng, Z. Han, J. J. Jiang, W. Liu and Z. D. Zhang, *Carbon*, 2010, **48**, 891-897 (DOI:10.1016/j.carbon.2009.11.011).
- 14 P. Xue, J. Gao, Y. Bao, J. Wang, Q. Li and C. Wu, *Carbon*, 2011, **49**, 3346-3355 (DOI:10.1016/j.carbon.2011.04.040).
- 15 R. D. Zysler, H. Romero, C. A. Ramos, E. D. Biasi and D. Fiorani, *J Magn Magn Mater*, 2003, **266**, 233-242 (DOI:10.1016/S0304-8853(03)00486-4).
- 16 W. Zhu, J. Ren, X. Gu, M. U. Azmat, G. Lu and Y. Wang, *Carbon*, 2011, **49**, 1462-1472 (DOI:10.1016/j.carbon.2010.12.016).
- 17 M. Knobel, W.C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, J. C. Denardin, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008, **8**, 2836.
- 18 Battle X. and Labarta A., *J Phys D: Appl Phys*, 2002, **35**, R15.
- 19 G. C. D. Cullity B.D., *Introduction to magnetic materials*, John Wiley and Sons, 2009.
- 20 A. M. Amin, E. Croiset and W. Epling, *Int J Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 2904-2935 (DOI:10.1016/j.ijhydene.2010.11.035).
- 21 D. Y. Murzin, *Chemical Engineering Science*, 2009, **64**, 1046-1052 (DOI:10.1016/j.ces.2008.10.066).
- 22 D. Y. Murzin, *Journal of Catalysis*, 2010, **276**, 85-91 (DOI:10.1016/j.jcat.2010.09.003).
- 23 B. Tokay and A. Erdem-Şenatalar, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **148**, 43-52 (DOI:10.1016/j.micromeso.2011.07.011).
- 24 S. L. Fiedler, S. Izvekov and A. Violi, *Carbon*, 2007, **45**, 1786-1794 (DOI:10.1016/j.carbon.2007.05.001).
- 25 W. S. Seo, J. H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P. C. Yang, M. V. McConnell, D. G. Nishimura and H. Dai, *Nat Mater*, 2006, **5**, 971-976.

Capítulo 6

OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTOS MAGNÉTICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Nanocompuestos magnéticos

6.1	INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4 SINTETIZADAS EN OCTILETER A MATRICES DE DISTINTA NATURALEZA	187
6.1.1	PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS	187
6.1.2	CARACTERIZACIÓN.....	188
6.1.2.1	Caracterización física y estructural.....	188
6.1.2.2	Caracterización magnética.....	192
6.2	INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS COMERCIALES. ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS MÉTODOS DE INCORPORACIÓN SOBRE LA MORFOLOGÍA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DEL NANOCOMPUESTO	196
6.2.1	PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS	197
6.2.1.1	Dispersión en solución	198
6.2.1.2	Mezclado en fundido	199
6.2.1.3	Dispersión+mezclado en fundido	200
6.2.1.4	Fabricación de probetas	200
6.2.2	CARACTERIZACIÓN.....	201
6.2.2.1	Nanopartículas comerciales	201
6.2.2.2	Nanocompuestos.....	204
	CONCLUSIONES	225
	Referencias.....	226

6.1 INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4 SINTETIZADAS EN OCTILETER A MATRICES DE DISTINTA NATURALEZA

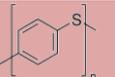
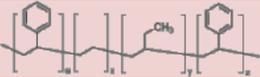
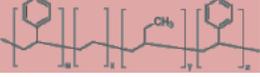
En esta sección se quiere estudiar el estado de dispersión y la dispersabilidad de las nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas (procedimiento descrito en el capítulo II) y caracterizadas (capítulo III); en dos matrices de distinta naturaleza: Una matriz termoplástica-elastómera nanoestructurada (SEBS G1652) caracterizada por una fase cilíndrica de poliestireno en la fase del bloque etileno-butileno y una matriz termoplástica de polifenilsulfona (PPS) de sobresalientes propiedades de estabilidad térmica y dimensional. Se analizan además la importancia de la aglomeración y su efecto sobre el comportamiento magnético global del nanocompuesto y la dispersabilidad cuando se utilizan diferentes tipos de matrices.

6.1.1 PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS

Las nanopartículas magnéticas fueron mezcladas con SEBS (*copolímero de bloque estireno-etileno/butileno-estireno, Kraton G1652*) y PPS (*Polí(1,4-sulfuro de fenileno, Sigma Aldrich 182354)*) mediante mezclado en fundido en la *micro Extrusora DSM Xplorer*. La mezcla se realizó directamente en el embudo de alimentación antes de fundir las matrices; permitiendo un reposo en estufa a 120 °C durante 3 horas, a fin de evaporar la mayor cantidad del solvente en el que estaban suspendidas las partículas (octiléter). En la tabla 6.1 se presentan las condiciones de procesado de los nanocompuestos. Las mezclas se realizaron a 80 rpm durante un tiempo de mezcla de 10 minutos.

Adicionalmente, se preparó una mezcla mediante dispersión en solución a fin de verificar el efecto de la nanoestructura del SEBS sobre la dispersión de nanopartículas. Para esto, se disolvió 1 g de SEBS en 50 ml de THF mediante sonicación¹ por sonda *UP200S/UP400S de Hielscher*; seguidamente se adicionaron las nanopartículas, también predispersadas en THF. La mezcla SEBS+THF+ Fe_3O_4 se sonicó durante 3 horas y posteriormente se precipitó el SEBS+ Fe_3O_4 mediante la adición de etanol (96% de pureza). Se retiró el sobrenadante y el precipitado se secó a 100 °C durante una hora en una placa calefactora.

Tabla 61. Condiciones de procesamiento de nanocompuestos preparados con nanopartículas de Fe_3O_4 y distintas matrices.

Nanocompuesto	T. procesado (°C)	Estructura polímero	MFi (g/10 min)	Wt% Fe_3O_4 *
PPS+ Fe_3O_4	295		20 - 200	1.5
SEBS+ Fe_3O_4	265		5-10	1.4
SEBS+THF+ Fe_3O_4	25°C; secado a 100°C			3.9

*La concentración real de las nanopartículas en cada nanocompuesto fue determinada mediante ensayos termogravimétricos.

6.1.2 CARACTERIZACIÓN

El grado de dispersión de las partículas y la morfología de los nanocompuestos se estudiaron mediante microscopía electrónica de transmisión en el *JEOL-2000 FXII*. Los nanocompuestos fueron caracterizados magnéticamente mediante curvas de histéresis, ZFC/FC y magnetometría ac en el *SQUID MPMS-55* y *PPMS Quantum Design*.

6.1.2.1 Caracterización física y estructural.

En la figura 6.1 se presentan las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de los nanocompuestos. Se observa que las nanopartículas se encuentran aglomeradas en ambas matrices de SEBS; mientras que en la matriz de PPS (la matriz homogénea) están finamente dispersas. Se analizó el tamaño de los aglomerados mediante el software de análisis de imagen *Leica Application Suite*, y sus respectivos histogramas se presentan en la figura 6.2a.

Al observar detenidamente las micrografías de la figura 6.1, se aprecia que las nanopartículas de los aglomerados de la matriz de SEBS se encuentran más “empaquetadas” que en los aglomerados del nanocompuesto preparado mediante la dispersión con THF; a pesar de que la concentración de las nanopartículas en ésta última matriz sea más del doble que en la matriz de SEBS preparada por mezclado en fundido; estas diferencias pueden estar asociadas a los métodos de procesamiento, donde mediante la dispersión en solución se destruye la estructura en bloque del

polímero antes de las incorporación de las partículas, la cual durante la eliminación del solvente se va recuperando; pero las nanopartículas ya se encuentran embebidas en ella. A partir de este análisis, se considera de interés la medición de las distancias interparticulares en cada matriz; ya que se cree que estas distancias podrían afectar las propiedades magnéticas de los nanocompuestos. En la figura 6.2b se presentan los histogramas correspondientes a las distancias interparticulares.

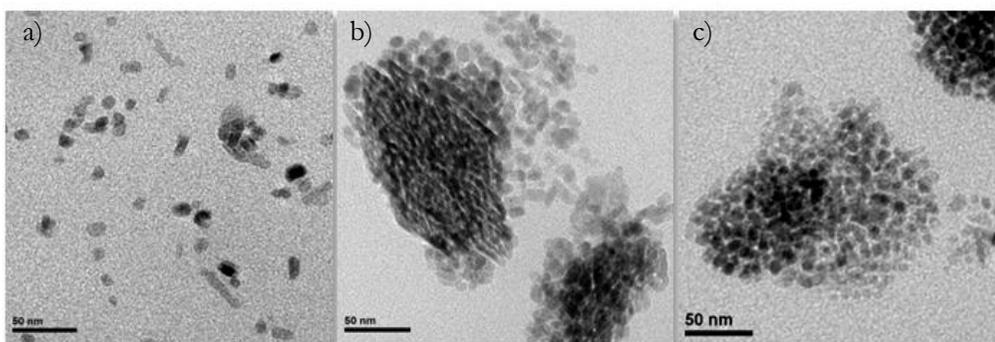


Figura 6.1. Micrografías TEM de nanocompuestos de a) PPS+ Fe_3O_4 . b) SEBS+ Fe_3O_4 . c) SEBS+THF+ Fe_3O_4 .

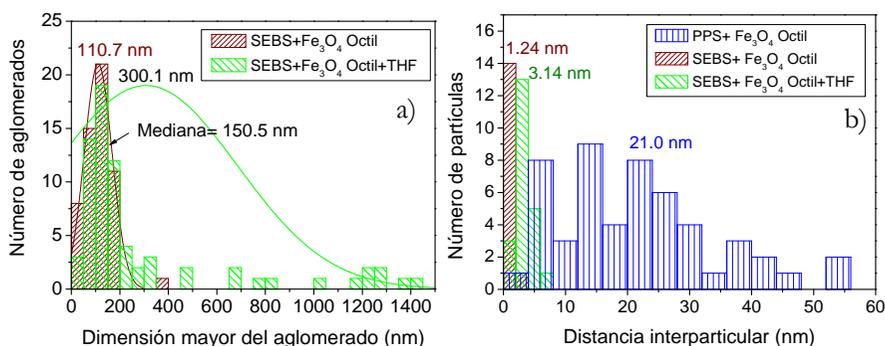


Figura 6.2. Histogramas de a) aglomerados de Fe_3O_4 en matrices de SEBS y b) distancias interparticulares en los nanocompuestos.

Una posible explicación para la aglomeración de las partículas en la matriz de SEBS y ausencia de ellos en la matriz de PPS, es la organización nanoestructurada del copolímero, por la presencia de los bloques de estireno y butadieno-etileno^{1,2}. Se estimaron los parámetros de solubilidad de la amina que modifica la superficie de las nanopartículas y el del surfactante usado en la síntesis basados en la teoría de Van Krevelen³, éstos parámetros son 17,5 para la dodecilamina y 18.67 para el ácido láurico. Los parámetros de solubilidad de los bloques de poliestireno y etileno-butileno son de 18.57 y 16.12 respectivamente; según

especificaciones del proveedor. Por la similitud de los parámetros de solubilidad estimados y en comparación con los resultados reportados por Peponi *et al.*^{1,2}, es sorprendente que la dispersión alcanzada con el sistema SEBS+THF+Fe₃O₄ y SEBS+Fe₃O₄ no sea tan alta como en el caso del PPS, es por eso que se llevó a cabo un análisis alternativo a la solubilidad de los bloques y a la estructura del copolímero.

Generalmente, la morfología del estado de dispersión de las nanopartículas en una matriz polimérica es determinada por las fuerzas de interacción entre nanopartículas y matriz polimérica, el tamaño de las nanopartículas y su organización estructural. Schweizer *et al.*⁴ establecieron que para rellenos clasificados como “esferas duras”, cuatro categorías generales en función de la organización nanopartículas en un medio polimérico existen: 1) agregación en contacto; el cual ocurre a baja fuerza de atracción entre monómero y partícula, y corresponde a una transición abrupta a partir de una atracción de depleción inducida de un estado de separación de fases, 2) estabilización estérica asociado con la formación de una delgada unión de capas de polímero termodinámicamente estables, alrededor de las partículas, 3) niveles segmentados de partículas ajustadas a un alineamiento (bridging) como consecuencia de una alta energía de interacción entre partículas y monómero, de modo que se obtiene la formación de una gran fase en equilibrio físico con un alineamiento local de partículas por las cadenas del polímero, y 4) interconexión (telebridging) de partículas alineadas como consecuencia del incremento de interacciones, atracciones van der Waals entre partículas y monómeros. Así mismo plantearon tres fases de dispersiones que se pueden obtener: i) Separación de fase macroscópica a bajas interacciones polímero-partícula, ii) fluido miscible estabilizado entálpicamente a interacciones interfaciales moderadas y iii) separación microscópica a través de un alineamiento local por las cadenas del polímero; a partir del cual se concluye que una dispersión homogénea de nanopartículas existe solo a una interacción interfacial polímero-partícula intermedia. En la figura 6.3 se presenta el diagrama establecido por Liu *et al.* obtenido a partir de simulaciones Monte Carlo, demostrando lo predicho teóricamente por Schweizer *et al.*⁵; en este mismo diagrama se localizan micrografías TEM de los nanocompuestos procesados, de acuerdo a su similitud morfológica a fin de establecer una posible interacción entre nanopartículas y matriz polimérica. A partir de este análisis se puede atribuir la presencia de aglomerados en las matrices de SEBS a la baja interacción partícula-polímero.

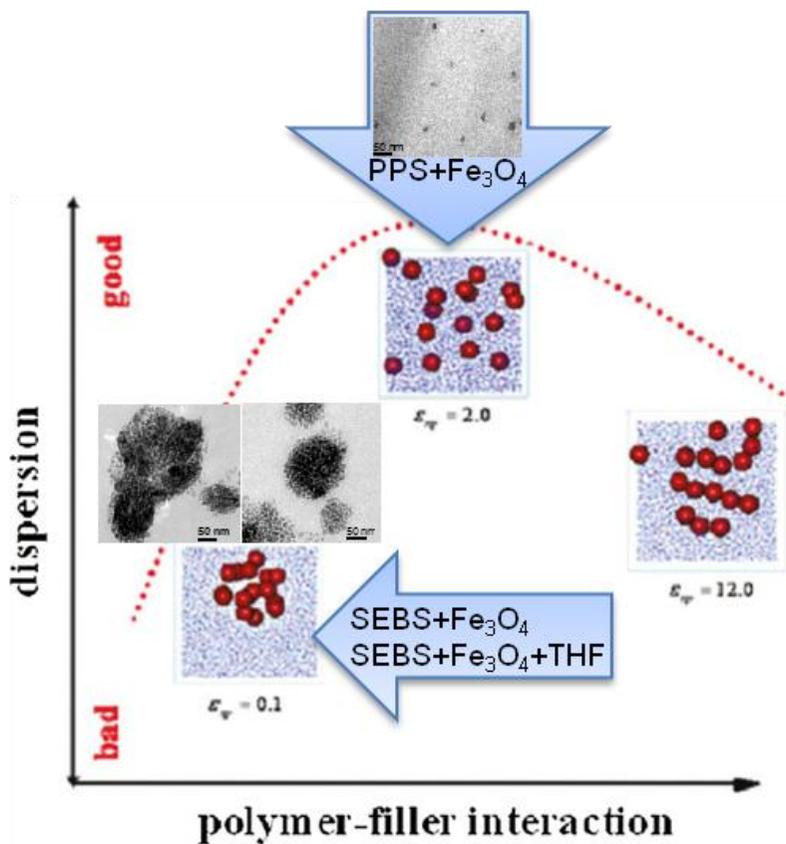


Figura 6.3. Cambio en la tendencia del estado de dispersión del relleno en función de la interacción polímero-relleno⁵. Identificación del posible estado de interacción en los nanocompuestos procesados con nanopartículas de Fe₃O₄ y matrices de PPS y SEBS.

Adicionalmente se ha reportado que otros parámetros como la proporción partículas/polímero en el nanocompuesto puede afectar el empaquetamiento de las nanopartículas, induciendo una transición desde el estado de separación microscópica por alineamiento local de las nanopartículas por las cadenas del polímero (fase de dispersión iii) a una morfología de líquido difuso, compuesto de pequeños aglomerados^{6,7}.

De los histogramas de la figura 6.2a se aprecia que los tamaños medios de los aglomerados superan en ambos casos los 100 nm; observándose la presencia de aglomerados de mayor tamaño y en mayor cantidad, en el nanocompuesto preparado mediante la dispersión con THF; lo cual es coherente con el mayor contenido de nanopartículas.

6.1.2.2 Caracterización magnética.

En la figura 6.4 se presentan las curvas de histéresis y sus respectivos ajustes Langevin. De las curvas de histéresis se observa que para todos los nanocompuestos preparados el campo coercitivo es despreciable; lo que sugiere que todos los nanocompuestos presentan comportamiento global de tipo superparamagnético. También se aprecia que como era de esperarse, la magnetización de cada nanocompuesto disminuye al disminuir la concentración de nanopartículas.

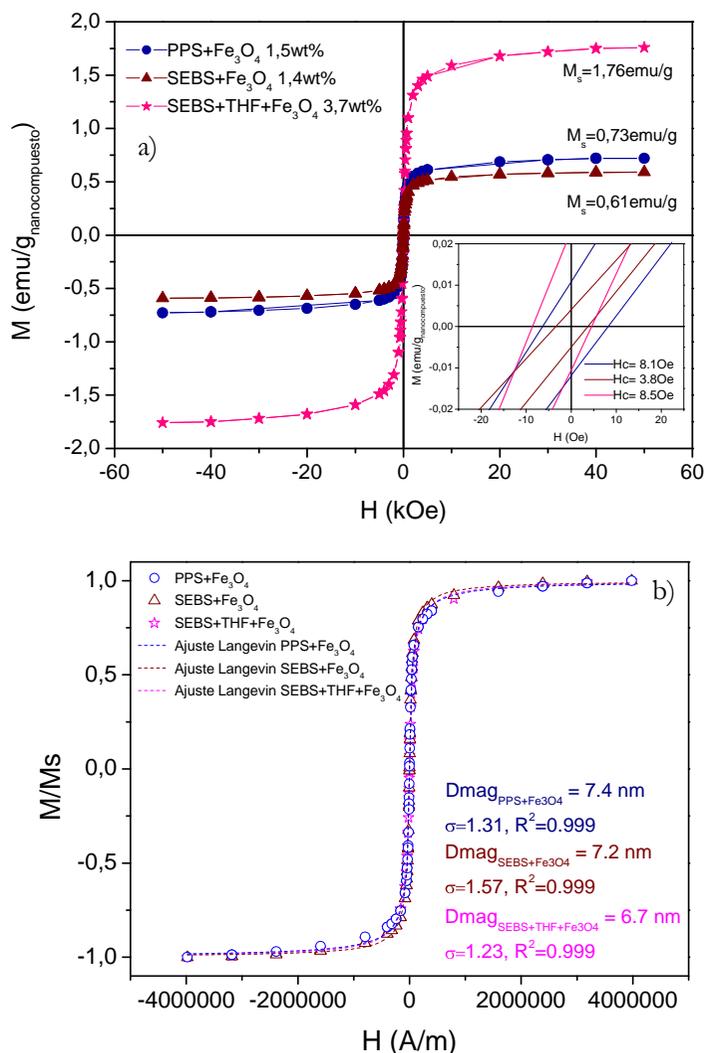


Figura 6.4. a) Curva de magnetización de las nanopartículas de los nanocompuestos con nanopartículas de Fe_3O_4 y b) ajuste de Langevin a las curvas de magnetización de los nanocompuestos.

En la figura 6.4b se presenta el ajuste de la ecuación 3.4 a las curvas de histéresis de los nanocompuestos, se aprecia que el modelo se ajusta correctamente a los datos experimentales y los D_{MAG} obtenidos son de 7.4 nm, 7.2 nm y 6.7 nm para los nanocompuestos PPS+Fe₃O₄, SEBS+Fe₃O₄ y SEBS+THF+Fe₃O₄, respectivamente. La correcta correspondencia con los tamaños de partícula medidos mediante TEM ($D_{medio} = 6.57$ nm) indica que las nanopartículas responden individualmente al campo magnético⁸.

En la figura 6.5 se presentan las curvas de ZFC/FC de los nanocompuestos obtenidos; en ellas se aprecia que las temperaturas de bloqueo obtenidas de las curvas de ZFC/FC son 110K para el PPS+Fe₃O₄, 115K para el SEBS+THF+Fe₃O₄ y 135K para el SEBS+Fe₃O₄. De estos ensayos se puede concluir que el comportamiento global de los nanocompuestos es superparamagnético. Por otro lado, el desplazamiento en la temperatura de bloqueo es claramente un efecto de la matriz, o bien de la dispersión de la nanopartículas en ella; ya que las nanopartículas usadas son las mismas.

Sin embargo, llama la atención el desplazamiento de la T_B , ya que de acuerdo al análisis de los ajustes al modelo de Langevin las nanopartículas responden individualmente al campo magnético. Solamente el nanocompuesto de SEBS+THF+Fe₃O₄ presenta una T_B similar a la de las nanopartículas (Cap. III), esto es coherente con los resultados de TEM que muestran que las nanopartículas secas y las incorporadas en el polímero presentan la misma apariencia y compactación. Así mismo, al comparar las curvas ZFC/FC se aprecia que la curva FC del nanocompuesto SEBS+Fe₃O₄ presenta una tendencia casi horizontal durante todo el rango de temperaturas evaluado; lo cual suele asociarse a la presencia de interacciones interparticulares⁹⁻¹² que fueron evidenciadas para las nanopartículas de Fe₃O₄ mediante el análisis de Curie-weiss (sección 3.1.2). Por tanto se sospecha que el desplazamiento de la temperatura de bloqueo de las nanopartículas en cada nanocompuesto depende de las interacciones entre partículas^{13, 14}; y por ende al estado de dispersión dentro de la matriz. Éste efecto está en concordancia con lo reportado por Bae C. J. *et al.* para nanopartículas de Fe₃O₄ de diámetro medio 7 nm disueltas en ácido oleico¹⁵; en este trabajo se determinó la variación de la T_B de las partículas como consecuencia de la distancia interparticulares; encontrando que los valores de T_B caen rápidamente con pequeños cambios en las distancias interparticulares hasta saturarse a 98 K con distancias iguales o superiores a los 25 nm, concluyendo que la interacción dominante entre éstas partículas es de naturaleza dipolar¹⁶. En

nuestro caso, las distancias interparticulares junto con las T_B medidas, presentan una tendencia similar.¹⁵

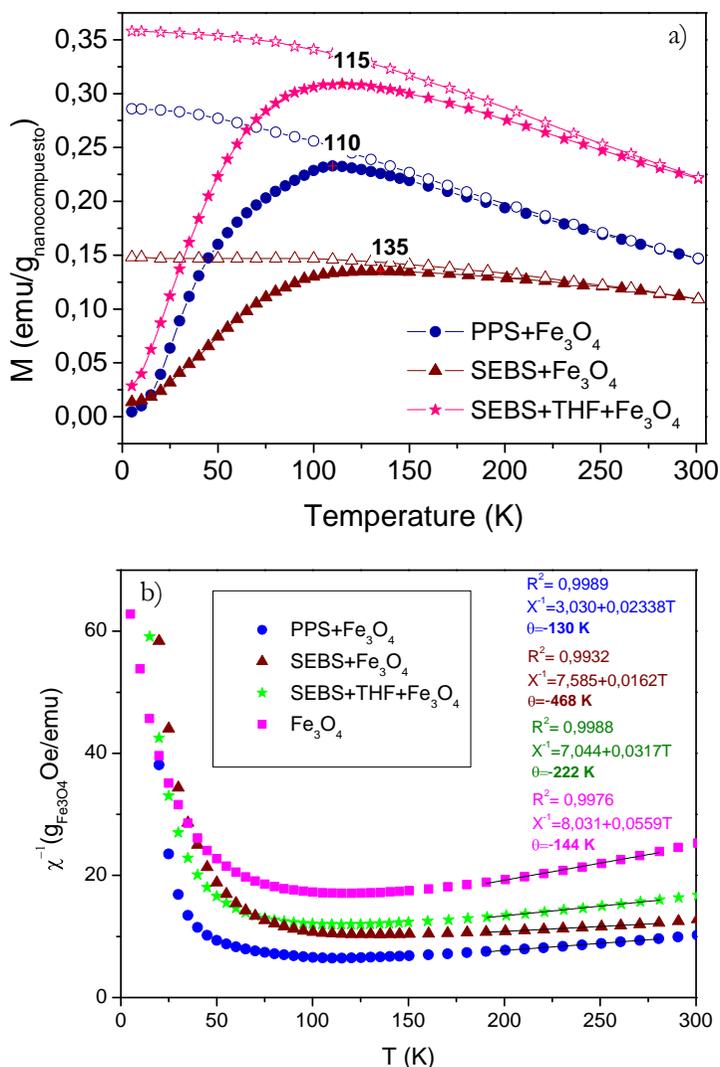


Figura 6.5. Caracterización magnética de los nanocompuestos a) Curva de histéresis a 300K. b) Curvas de ZFC/FC.

Siguiendo en la misma línea de caracterización magnética de los nanocompuestos; se verificó de manera cualitativa la presencia de interacciones dipolares entre las partículas embebidas en cada matriz mediante la ley de Curie-Weiss (ecuación 3.5), donde la magnitud de θ se relaciona con la fuerza de la interacción y el signo con el tipo de interacción. θ se obtiene generalmente a partir de la extrapolación lineal de la inversa de la susceptibilidad magnética¹⁴ y se presentan para los

nanocompuestos preparados en la figura 6.27b. La extrapolación lineal resulta en $\theta = -130$ K para PPS+Fe₃O₄, $\theta = -468$ K para SEBS+Fe₃O₄ y $\theta = -222$ K para SEBS+THF+Fe₃O₄, sugiriendo interacciones interparticulares del tipo antiferromagnéticas. Estando en concordancia con el hecho de que la magnitud de θ se corresponde con la tendencia de los valores de T_B obtenidos para los nanocompuestos.

Adicionalmente se realizaron medidas de susceptibilidad a.c. a fin de determinar el efecto de las interacciones entre partículas como consecuencia del estado de dispersión y empaquetamiento sobre la barrera de anisotropía de las nanopartículas en cada nanocompuesto. Los valores de susceptibilidad se registraron de la siguiente manera: Se alcanzó una primera temperatura en el rango entre 50 y 255 K (temperaturas por encima y por debajo de la T_B), a la cual se aplicó un pequeño campo magnético que oscilaba a determinada frecuencia; realizándose un barrido de frecuencias con valores comprendidos entre 10 y 10000 Hz para esa condición. Una vez finalizado el primer punto de temperatura se fijó la siguiente temperatura donde nuevamente se realizó el barrido de frecuencias. Para el resto de puntos de temperatura se realizó el barrido de frecuencias del mismo modo hasta cubrir suficientes puntos de temperatura del rango evaluado.

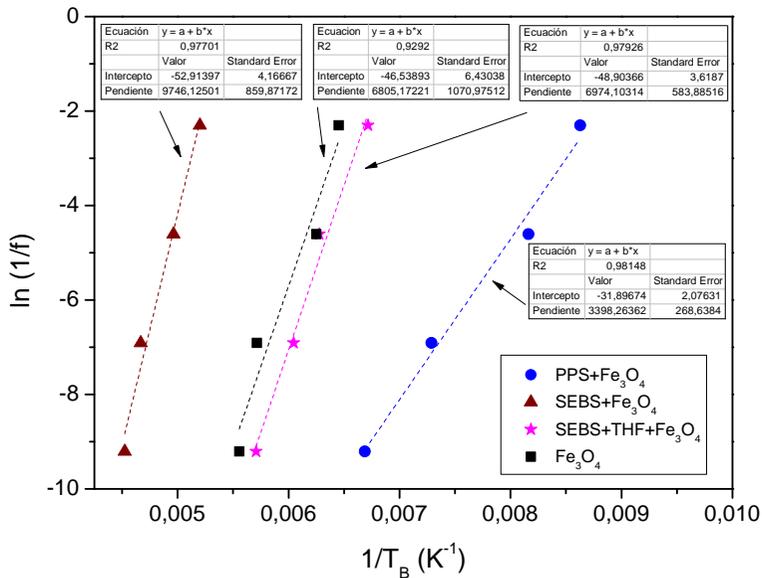


Figura 6.6. Dependencia logarítmica de T_B con el tiempo de medida de los nanocompuestos y las nanopartículas de Fe₃O₄.

En la figura 6.6 se presentan los valores de T_B para las frecuencias características de 10, 100, 1000 y 10000 Hz de la susceptibilidad (χ''). Su

comportamiento deja de manifiesto la dependencia logarítmica de T_B con el tiempo de medida bajo la expresión de la ecuación (3.7).

El nanocompuesto de SEBS+Fe₃O₄ presenta la energía de barrera más alta; el de PPS+Fe₃O₄ la energía de barrera más baja; y las nanopartículas de Fe₃O₄ sintetizadas en octiléter y el nanocompuesto de SEBS+THF+Fe₃O₄ presentan energías de barrera intermedias y muy similares entre ellas. Cabe destacar que el orden de estos valores de energías de barrera coinciden con los de temperatura de bloqueo, los valores de Θ de Curie-Weiss y los valores medios de distancias interparticulares; siendo el SEBS+Fe₃O₄ el compuesto con la T_B y la energía de barrera más alta. En el caso del nanocompuesto de PPS+Fe₃O₄ la pendiente obtenida es de 3398.26 cuya energía de barrera se estima en 4.692×10^{-20} J y deriva en una constante de anisotropía $K_{\text{cif}} = 3.1596 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ más cercana a los valores reportados en la literatura para magnetita monoclinica ($K_a = 2.55 \times 10^5$)¹⁷ y para un cristal de magnetita a baja temperatura ($K_1 = 1.3 \times 10^5$)¹⁸.

Los anteriores resultados apuntan a que la barrera de anisotropía aumenta a causa de la presencia de interacciones dipolares; las cuales disminuyen al aumentar las distancias interparticulares. Este resultado está en concordancia con los resultados reportados por Bae et al y Borzi et al^{12, 15}, y en desacuerdo por los reportados por Baker *et al.*¹⁹; donde se asocian las distancias interparticulares a la incorporación de partículas de Fe/Oxido de Fe a una matriz de PMMA; lo cual, de acuerdo a lo observado durante el estudio de dispersión realizado en este capítulo, no siempre conlleva a una disminución de distancias entre partículas en comparación con el estado del polvo de partículas.

6.2 ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS MÉTODOS DE INCORPORACIÓN SOBRE LA MORFOLOGIA Y PROPIEDADES MAGNETICAS DEL NANOCOMPUESTO

Tras las dificultades de dispersión encontradas durante el procesado de los nanocompuestos con matriz de SEBS y nanopartículas de Fe₃O₄ sintetizadas en octiléter, se consideró de gran importancia el estudio de la posibilidad de mejora de la dispersión mediante distintas técnicas de incorporación física.

En esta sección se describe la preparación de nanocompuestos magnéticos mediante la incorporación de nanopartículas comerciales con comportamiento ferro y superparamagnético (que a diferencia de las

sintetizadas durante la investigación, están disponibles en las cantidades que son requeridas para la extrusión de los nanocompuestos). Para la preparación de los nanocompuestos se utilizó una matriz termoplástica-elastómera de SEBS; donde se estudiaron las características magnéticas, mecánicas y morfológicas, de acuerdo al método de incorporación físico utilizado: dispersión en solución, mezclado en fundido y dispersión en solución+mezclado en fundido. A partir de los resultados de las caracterizaciones se determinó cual es el método idóneo de incorporación física con el que es posible otorgar propiedades magnéticas a los nanocompuestos, a la vez que sus propiedades físicas y mecánicas no se ven deterioradas.

6.2.1 PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS

Se incorporaron nanopartículas comerciales de cobalto recubiertas con grafito; Co/C (ferromagnéticas, *nanosbel*) y magnetita suspendida (y estabilizada mediante un recubrimiento de ácido maléico) en solventes orgánicos: Fe₃O₄+clorformo y Fe₃O₄+tolueno (superparamagnéticas, *nanogap*, *NGAP NP FeO-2203*) a dos matrices de SEBS: *Kraton G1652 E* (30 wt% de poliestireno y estructura cilíndrica en una matriz continua de EB²⁰) y *G1657 M* (13 wt% de poliestireno con estructura cilíndrica y transición a esférica a 138 °C²¹) en concentraciones nominales del 3 wt%. En la figura 6.7 se presenta un esquema de la estructura del polímero en bloque de SEBS.

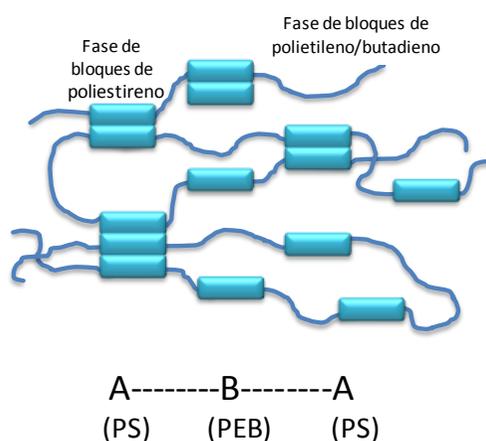


Figura 6.7. Microestructura del SEBS. Vulcanizado virtual formado por la atracción entre los bloques duros y blandos.

Los nanocompuestos obtenidos fueron preparados mediante tres métodos de incorporación: dispersión mediante sonda de ultrasonidos, mezclado

en fundido mediante extrusión y dispersión+mezclado en fundido; todos los nanocompuestos así obtenidos se moldearon mediante termoconformado por compresión. A continuación se esquematizan los procedimientos seguidos en cada caso.

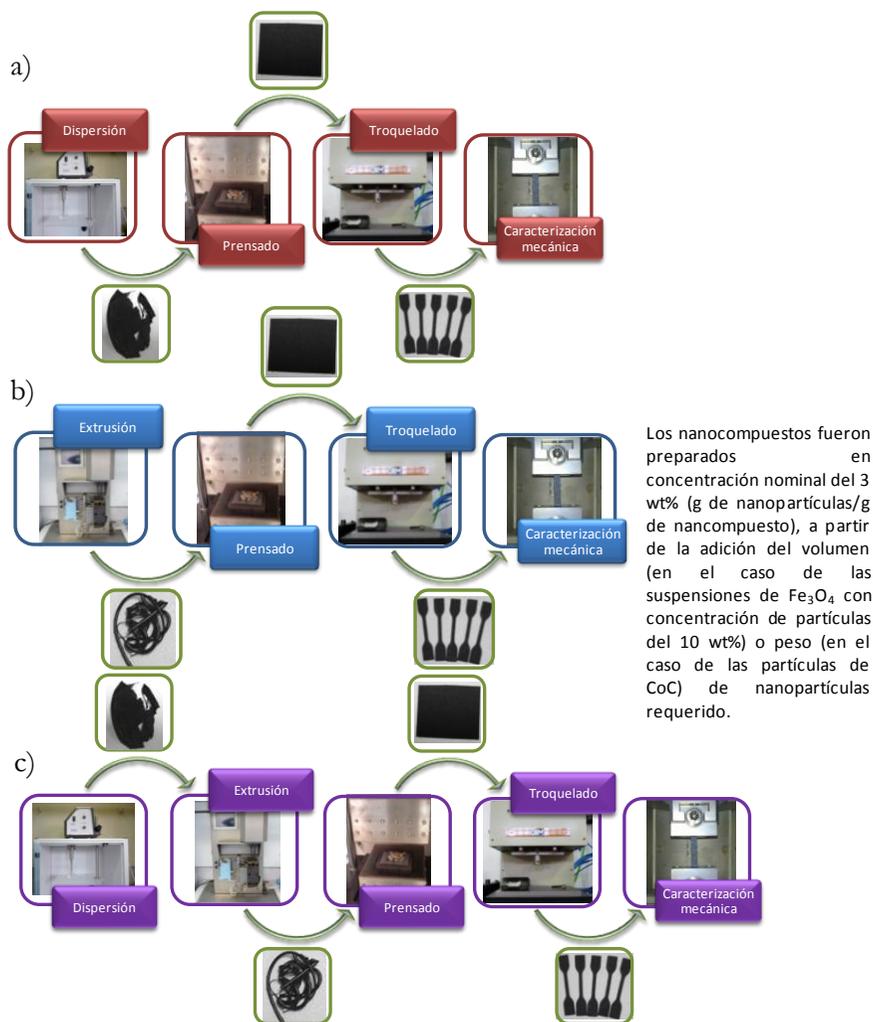


Figura 6.8. Métodos de incorporación. a) Dispersión, b) mezclado en fundido y c) dispersión+mezclado en fundido.

6.2.1.1 Dispersión en solución

Dado que el SEBS es un polímero soluble en solventes orgánicos (cloroformo, tolueno, tetrahidrofurano, diclorometano, entre otros), es posible disolverlo y dispersar en él las nanopartículas magnéticas. Tras la evaporación del solvente las nanopartículas inicialmente dispersas en la

solución quedarían diseminadas por la matriz solidificada. Dado que las nanopartículas comerciales de magnetita están dispersas y estabilizadas en tolueno y cloroformo, fueron estos mismos los solventes seleccionados para disolver la matriz de SEBS. De este modo los nanocompuestos con nanopartículas de Fe_3O_4 dispersas en tolueno se prepararon disolviendo el SEBS en tolueno y adicionando el volumen de suspensión requerida para alcanzar la concentración nominal de 3 wt%; de igual manera se preparó el nanocompuestos con nanopartículas de Fe_3O_4 dispersas en cloroformo; pero en lugar de disolver el SEBS en tolueno, se hizo en cloroformo. Para el caso de las nanopartículas de Co/G se usó tolueno para disolver la matriz de SEBS, ya que a pesar de que los parámetros de solubilidad (basados en la teoría de Van Krevelen) de ambos disolventes son muy similares (tolueno=18.28 y cloroformo=18.95) al del bloque de poliestireno (18.57), el del tolueno es más cercano y suele estar reportado en la literatura como disolvente adecuado para el SEBS¹. Adicionalmente, el parámetro de interacción polímero-solvente χ que se asocia al cambio promedio en la energía libre de Gibbs cuando una molécula de solvente es transferida desde el solvente puro al polímero amorfo, ha sido reportado por Robert A. y Arnold P.²² para la disolución del poliestireno a temperatura ambiente y una misma concentración de poliestireno/disolvente para el tolueno y el cloroformo, cuyos valores son 0.52 y 0.40, respectivamente; y dado que a menor χ mayor es la velocidad a la cual la energía libre de la disolución disminuye, el tolueno sería mejor solvente para los bloques de poliestireno que el cloroformo.

Para la dispersión se utilizó un equipo sonicador *hielscher UP400S* operado con un sonotrodo de 1mm, 0.8 de ciclo y 75% amplitud, la evaporación del solvente se realizó a 50 °C durante 4 horas.

6.2.1.2 Mezclado en fundido

Es el método de obtención de nanocompuestos más atractivo comercialmente ya que es versátil y no requiere del uso de disolventes. El principal problema para la dispersión de las nanocargas en una matriz termoplástica es la alta viscosidad de la matriz, por lo que se requiere el uso de equipos de alta capacidad de mezcla por cizalla. La obtención de los nanocompuestos por éste método se realizó mediante la mezcla de la grana de SEBS con las nanopartículas en el alimentador del equipo de mezcla mediante la adición del volumen de suspensión requerido, a la grana de SEBS. En el caso de las nanopartículas dispersas en solventes, se estimó la cantidad de dispersión a adicionar de acuerdo a la concentración de las nanopartículas (10 wt%) en la suspensión. En el caso de las nanopartículas de Co/C se realizó la mezcla en seco, también en el

alimentador. Para el mezclado en fundido se utilizó la *micro extrusora DSM Xplorer*, donde la alimentación de la granza de polímero y las nanopartículas, se realizó con un perfil de temperaturas de 200, 230 y 260°C, la mezcla se realizó a 260°C, durante 10 min y bajo atmósfera de N₂.

6.2.1.3 Dispersión+mezclado en fundido

Este método de procesado de nanocompuestos magnéticos resulta de la combinación de los dos métodos anteriormente descritos, mediante éste método se pretenden eliminar los posibles problemas inherentes de cada método de procesado. En el caso del procesado mediante mezclado en fundido, cuando se trabaja con material magnético que presenta campo coercitivo o magnetización remanente, es posible que se presente pérdida de material por la atracción de las nanopartículas a los componentes metálicos del equipo de mezclado durante la alimentación; y “mezclado” previo a la fusión de la matriz dentro del equipo. Al realizar previamente la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, éstas quedarían “atrapadas” en la matriz y no se presentaría pérdida alguna mientras el material se funde. En el caso de la dispersión, es posible que se encuentren restos de disolvente no evaporado en los nanocompuestos; influyendo en sus propiedades físicas y mecánicas finales. Mediante el posterior fundido se permitiría la total evaporación de los disolventes residuales.

Además de los nanocompuestos se preparó un blanco (sin nanopartículas) a partir de ambos tipos de matrices SEBS: *Kraton G1652* y *G1657*.

6.2.1.4 Fabricación de probetas

A escala industrial son habituales los métodos de conformado por extrusión, coextrusión o moldeo por inyección. Igualmente son comunes los métodos de prensado (prensa hidráulica y platos calientes), o extrusión para la obtención de fibras. Mediante estas técnicas se pueden desarrollar piezas de diversas formas y tamaños para componentes estructurales que podrán ser empleados en distintos sectores industriales. En este caso por tratarse de un material de matriz elastomérica se seleccionó el método de prensado con platos calientes para la obtención de probetas destinadas a la caracterización mecánica de los nanocompuestos desarrollados. El termoconformado se realizó en una prensa *hidráulica uniaxial isotérmica KCM Modelo TP-250/200/1VAC* operada a 180°C, bajo vacío y presión de 336 bares en molde (240 bares nominal) para obtener placas de 1 mm de

espesor y 8x7 cm de área, que posteriormente fueron troqueladas con plantillas de probetas tipo halterio en una *troqueladora neumática IDM*. En la tabla 6.2 se resumen las condiciones de dispersión, mezclado y prensado para la preparación de los nanocompuestos.

Tabla 6.2. Condiciones de preparación de nanocompuestos de matriz SEBS y nanopartículas magnéticas.

Nanopartículas	Matriz kraton (SEBS)	Dispersión por ultrasonidos	Mezclado en fundido	Termoconformado por compresión
Fe ₃ O ₄ + Tolueno	G1652	Sonda de 1mm, 0.8 ciclo y 75% amplitud. 1. Dispersión del SEBS en tolueno/clorof ormo 2. Adición de nanopartículas dispersadas en tolueno/clorof ormo.	Premezcla SEBS +partículas en alimentador. Alimentación de material con perfil de temperaturas: 200, 230 y 260°C. Mezcla a 260°C, a 80 rpm, durante 10 min bajo N ₂ .	Fundir a 180°C durante 10 min, prensado en vacío hasta 240 bar durante 5 min, con desgasificación. Enfriamiento hasta 30°C.
Fe ₃ O ₄ + Cloroformo	G1657			
Co/C				

6.2.2 CARACTERIZACIÓN

Tanto las nanopartículas comerciales utilizadas como los nanocompuestos obtenidos, fueron caracterizados respecto a su morfología y comportamiento magnético mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), medidas de densidad y curvas de histéresis y de ZFC/FC. La caracterización térmica y mecánica de los nanocompuestos se llevó a cabo mediante ensayos de termogravimetría (TGA), ensayos de tracción y de torsión.

6.2.2.1 Nanopartículas comerciales

Las micrografías de las nanopartículas comerciales se obtuvieron en el microscopio electrónico de transmisión *Fei Tecnai T20*, operado a 200Kv, y se presentan en la figura 6.9. En el caso de las nanopartículas de Fe₃O₄ suspendidas en disolventes orgánicos las rejillas TEM se prepararon al depositar una gota de la dispersión comercial sobre las rejillas, en el caso de las nanopartículas de Co/C se preparó una dispersión en tolueno (mismo disolvente utilizado para la dispersión en la matriz de SEBS). De

las micrografías se aprecia que todas las nanopartículas presentan morfología esférica, y en el caso de las nanopartículas de Fe_3O_4 los diámetros de partícula oscilan entre los 2 y 36 nm, tanto para las dispersiones en tolueno como en cloroformo. Por otro lado, las nanopartículas de Co/C presentan tamaños de partícula poco uniformes con una distribución de tamaños más ancha, cuyos diámetros oscilan entre los 4 y 100 nm. Todos los histogramas fueron ajustados a distribuciones normales.

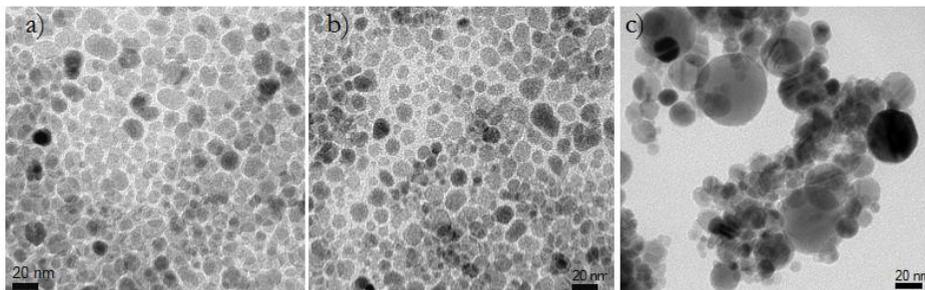


Figura 6.9. Micrografía TEM de nanopartículas comerciales. a) Fe_3O_4 +cloroformo, b) Fe_3O_4 +Tolueno y c) Co/C.

En la figura 6.10 se presentan los histogramas de distribución de tamaños para cada tipo de partículas.

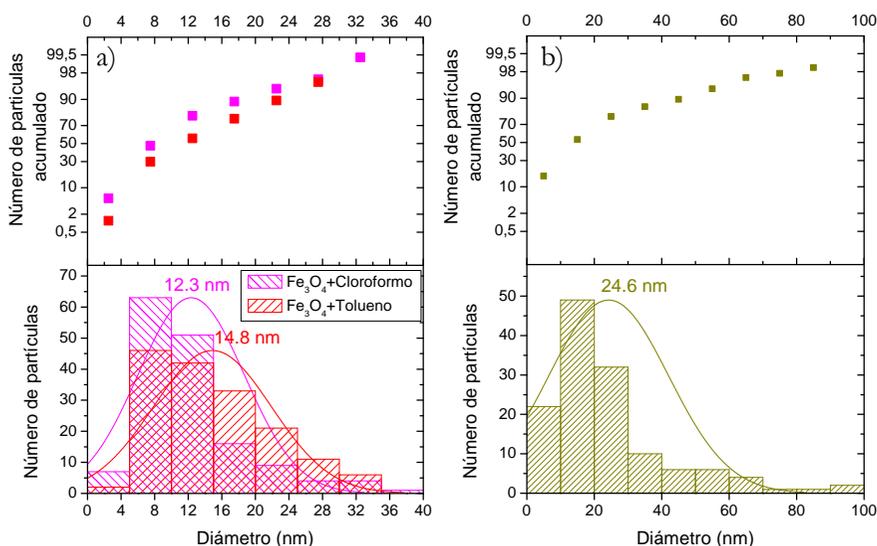
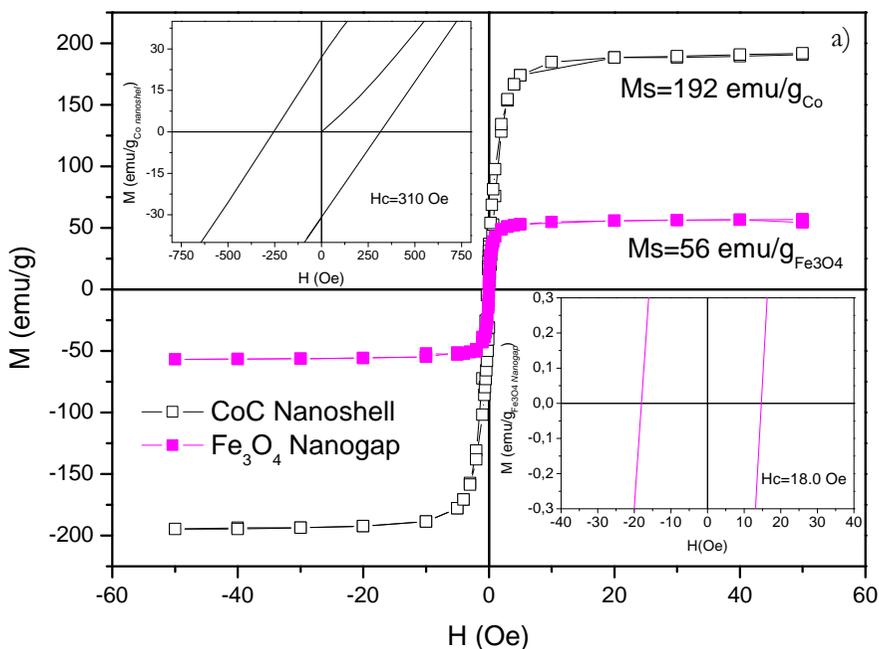


Figura 6.10. Histogramas de nanopartículas comerciales. a) nanopartículas de magnetita Fe_3O_4 y b) nanopartículas de Co/C.

El comportamiento magnético de las partículas fue evaluado en un magnetómetro *MPMS XL con dispositivo SQUID*. Las curvas de histéresis se realizaron a temperatura ambiente (300 K) con aplicación de campo en DC desde -50 kOe hasta 50 kOe. Las curvas ZFC/FC de las nanopartículas de Fe_3O_4 lavadas se obtuvieron bajo la aplicación de un campo en DC de 100 Oe y barrido de temperatura desde 5K hasta 300K, y se presentan en la figura 6.11a.

De las curvas de histéresis (figura 6.11a) se aprecia que las nanopartículas de Co/C presentan comportamiento ferromagnético, con alto campo coercitivo (310 Oe) y alta magnetización a saturación de 192 $\text{emu/g}_{\text{Co/G}}$ (213 emu/g_{Co} , con 10 wt% de contenido de C). Por otro lado, las nanopartículas de Fe_3O_4 presentan un campo coercitivo de 18 Oe sugiriendo la posible presencia de una pequeña fracción ferromagnética (algunas nanopartículas con diámetros mayores) en la muestra evaluada. Sin embargo, de las curvas ZFC/FC que se presentan en la figura 6.11b, se aprecia que la temperatura de bloqueo de las nanopartículas se encuentra cerca de los 170 K, y que el sistema estaría desbloqueado a temperatura ambiente (las curvas FC y ZFC se cortan en 270 K).



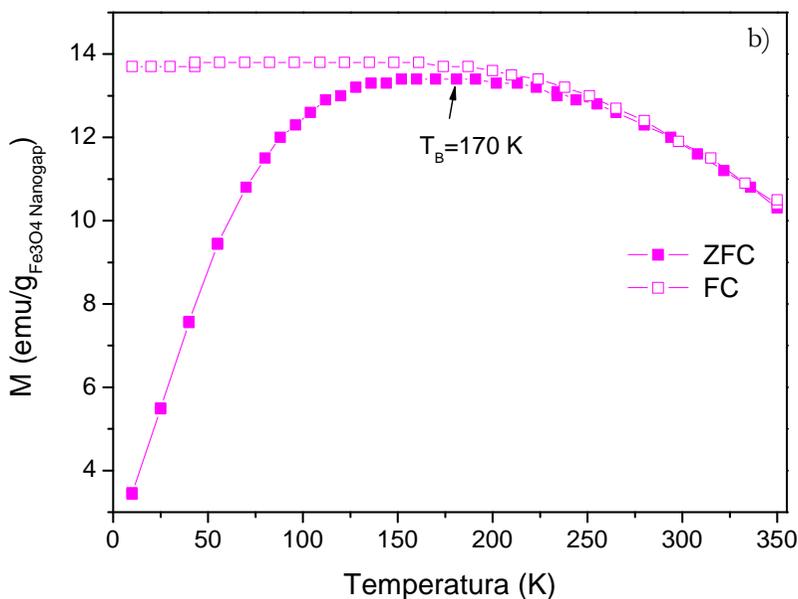


Figura 6.11. a) Curvas de histéresis de nanopartículas comerciales y b) curvas FC/ZFC de las nanopartículas de Fe_3O_4 lavadas.

6.2.2.2 Nanocompuestos

Todos los nanocompuestos se sometieron a ensayos termogravimétricos a fin de determinar la concentración real de nanopartículas; evidenciándose de esta manera la eficiencia del método de preparación de los nanocompuestos en cuanto pérdida de nanopartículas durante el procesado. A continuación se presentan los termogramas TGA de los nanocompuestos preparados con la matriz de SEBS G1657 mediante el método de dispersión+mezclado en fundido. Como se puede apreciar del recuadro de la izquierda, se observa que los compuestos con nanopartículas de Fe_3O_4 presentan una pérdida de material de cerca del 1 wt% entre 200 y 300 °C. Esta pérdida podría estar asociada a la eliminación de solvente residual y/o a la eliminación parcial del recubrimiento orgánico de las nanopartículas comerciales (recubrimiento de ácido maléico), el cual sufre carbonización en presencia de N_2^{23} y coincide con la pérdida de peso registrada entre los 640 – 700 °C (recuadro de la derecha). En el mismo recuadro se señalan los pesos de los residuos inorgánicos presentes a 800 °C, y que se corresponden con la fracción magnética real presente en los nanocompuestos; siendo el nanocompuesto preparado con nanopartículas de CoC el único cuya concentración real es muy cercana a la concentración nominal introducida

durante la mezcla. En la tabla 6.3 se presentan los valores de concentración de nanopartículas en los nanocompuestos preparados.

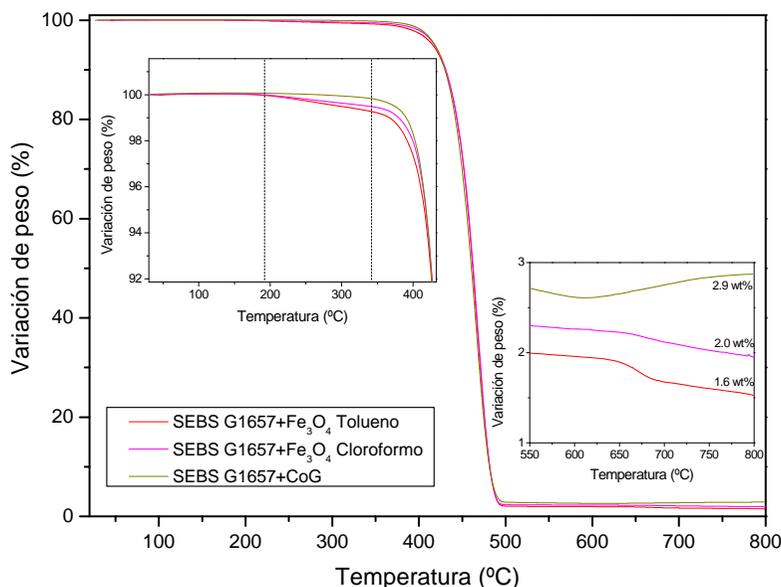


Figura 6.12. Termogramas de nanocompuestos preparados con la matriz de SEBS G1657 mediante el método de mezclado en fundido.

Tabla 6.3. Resumen de concentración de nanopartículas en los nanocompuestos preparados.

Nanocompuesto	SEBS G1652 (wt%)			SEBS G1657 (wt%)		
	D	M	D+M	D	M	D+M
SEBS+Fe ₃ O ₄ Tolueno	1.2	3.2	2.2	1.8	1.6	2.2
SEBS+Fe ₃ O ₄ Cloroformo	0.8	2.6	2.1	2.6	2.0	2.0
SEBS+CoC	2.5	2.2	2.7	2.9	2.9	2.9

El grado de dispersión de las nanopartículas en las matrices poliméricas se determinó mediante observaciones en el microscopio electrónico de transmisión JEOL TEM1010 (200 KV) tras la preparación de rejillas de cada uno de los nanocompuestos, mediante cortes de crioultramicrotomo de ~ 60 nm de espesor realizados a -120°C.

En las siguientes tres figuras se presentan las micrografías del SEBS G1652 con cada tipo de nanopartículas y método de incorporación.

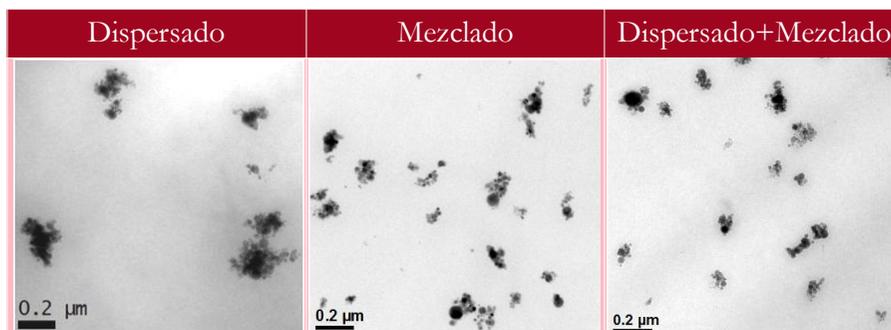


Figura 6.13. Micrografías de los nanocompuestos preparados a partir de SEBS G1652+Co/C bajo los tres métodos de incorporación.

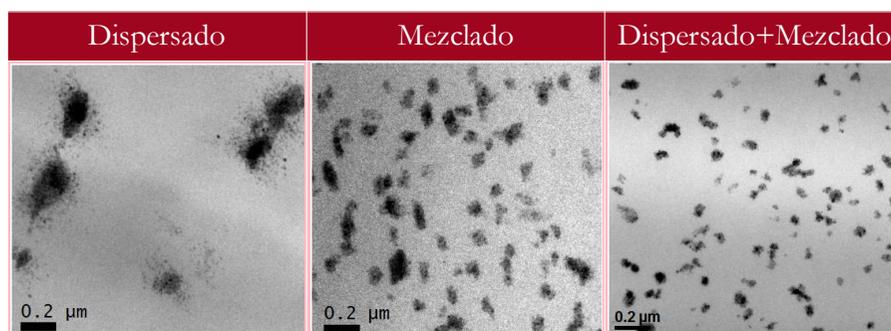


Figura 6.14. Micrografías de los nanocompuestos preparados a partir de SEBS G1652+Fe₃O₄ tolueno bajo los tres métodos de incorporación.

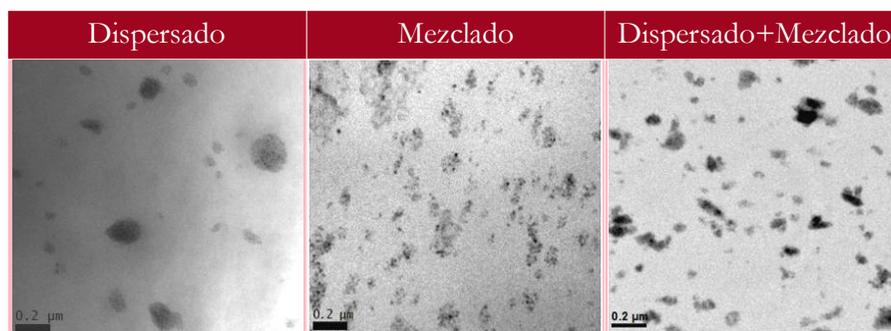


Figura 6.15. Micrografías de los nanocompuestos preparados a partir de SEBS G1652+Fe₃O₄ cloroformo bajo los tres métodos de incorporación.

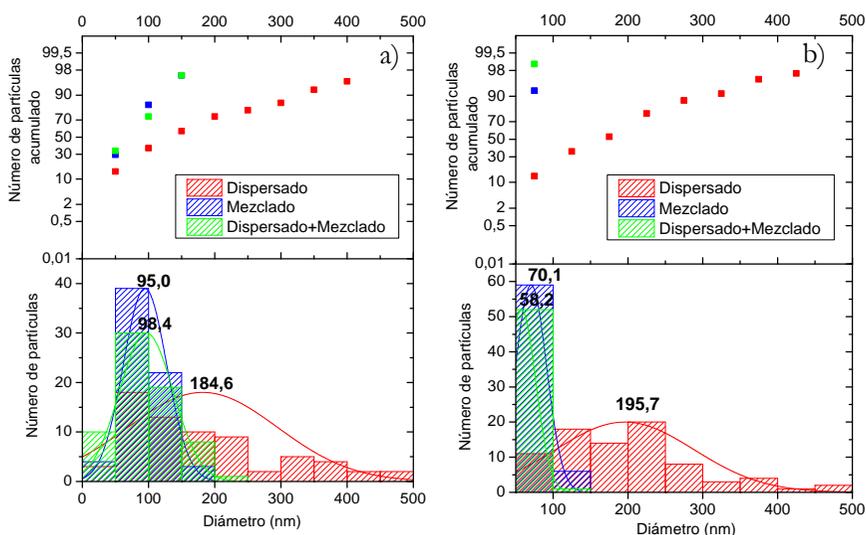
Se midieron los tamaños medios de los aglomerados a partir de las micrografías TEM y sus respectivos histogramas se presentan en la figura 6.16, ilustrándose en ellos la dependencia del tipo de partícula y método

de dispersión utilizado. De los histogramas se aprecia que en todos los casos se formaron aglomerados, cuyos mayores tamaños se obtuvieron en los nanocompuestos preparados mediante el método de incorporación por dispersión en solución, esto es contrario a lo reportado en literatura para partículas con química de superficie similar a las partículas en cuestión, también incorporadas mediante dispersión en solución; tal y como es el caso de los SWCNTs. Napper²⁴ encontró que los copolímeros en bloque son los agentes más eficaces para la estabilización estérica de los CNTs cuando se utiliza un medio que es buen disolvente para uno de los bloques pero no para el otro. En este caso el bloque no disuelto forma una capa superficial alrededor de la nanopartícula conectada al bloque disuelto. Las cadenas desarrolladas del bloque disuelto se encargan además de repeler a otras partículas también rodeadas por el copolímero²⁵. Este mismo efecto fue reportado por Sluzarenko *et al.*²⁶ en nanotubos de carbono multiwall (MWCNTs), concluyendo a partir de su trabajo; que la mejor estabilización de los nanotubos en solventes se obtiene cuando se usa un disolvente que disuelve mejor la cadena más larga del copolímero. Así mismo demostraron que una vez eliminado el solvente, el copolímero sigue formando una fina capa que recubre a cada nanotubo. Sin embargo, cuando los nanotubos dispersados y estabilizados fueron introducidos a una matriz de poliestireno, se encontró un aumento en el punto de percolación respecto al de los nanotubos individuales. Este resultado sugirió el colapso de las cadenas del copolímero tras el secado. Una observación interesante reportada por Shvartzman-Cohen es que existe un régimen de longitud de cadena donde los polímeros son lo bastante cortos para prevenir la agregación de partículas metálicas, pero sus longitudes son suficientes para la dispersión de nanotubos de carbono²⁷.

Por otro lado, la morfología esférica de los aglomerados de gran tamaño obtenidos mediante el procedimiento de dispersión en solución, sugiere la presencia de mecanismos de organización y dispersión diferentes a los obtenidos en los procedimientos de mezclado en fundido y dispersión+mezclado en fundido. Esto se debe a la presencia de cizalla durante el mezclado; la cual en el caso del compuesto preparado mediante dispersión+mezclado en fundido domina sobre la organización alcanzada durante la dispersión en solución; rompiendo los aglomerados. La auto-organización es típica de los polímeros compuestos de dos fases insolubles²⁸, en el caso específico de los polímeros en bloque (como es el caso del SEBS), los dos polímeros que constituyen la matriz no son capaces de separarse a una escala macroscópica y por tanto suelen formar de manera espontánea estructuras ordenadas a escala molecular con dimensiones de dominio típicas entre 5 y 100 nm^{1,29}. En el caso del SEBS G1652 el dominio del PS con estructura cilíndrica presenta una longitud

de 29.54 nm y un radio de 7.5 nm²⁰, dichas dimensiones son inferiores al tamaño medio de aglomerados obtenidos mediante dispersión en solución. Esto sugiere que con la estructura organizada de las fases PS-EB no habría lugar a un orden selectivo de las nanopartículas en una de las fases. A partir de este análisis dos posibles efectos podrían estar dando lugar a la formación de aglomerados de gran tamaño y con morfología “quiasiesférica”, en los nanocompuestos con nanopartículas de Fe₃O₄ preparados por dispersión en solución. 1. La segregación de la fase de PS (una vez el polímero se encuentra disuelto); mediante la orientación de las cadenas poliméricas. De este modo los bloques de PS se acercaría lo suficiente para incrementar el volumen “disponible” para el alojamiento de las nanopartículas de Fe₃O₄. Este fenómeno está reportado en la literatura sólo para mezclas de polímeros^{28, 30} y no para copolímeros. 2. La segregación de nanopartículas como consecuencia de una “interacción de depleción” (depletion interaction)³¹, inducida por el polímero. Estando el segundo fenómeno más ampliamente reportado en la literatura³¹⁻³⁵ y que podría ser el más factible de acuerdo con lo reportado por Sluzarenko *et al.*²⁶ para nanocompuestos de MWCNT/poliestireno (1 fase homogénea), y la posible aparición de fuerzas por la reorganización estructural de la matriz al evaporar el solvente, que permiten la segregación de los nanotubos.

Por otro lado, los experimentos reportados por Tanaka *et al.*³⁶ demuestran que la presencia de nanopartículas pueden alterar de manera significativa la dinámica de mezclas inmiscibles. Simulaciones numéricas reportadas por Tanaka y Araki³³ muestran una transición morfológica de la fase más “mojable” de la matriz donde se incrementa de manera significativa la concentración de partículas, empobreciéndose los alrededores.



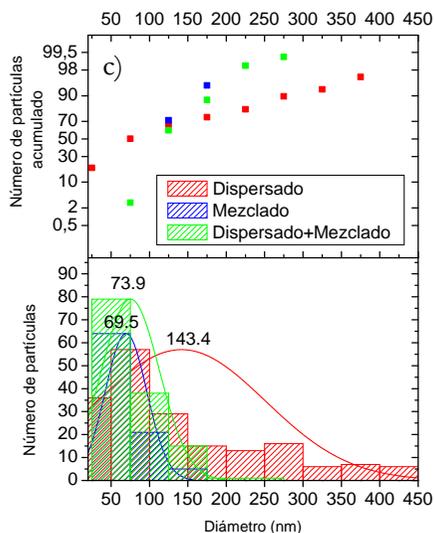


Figura 6.16. Histogramas de nanopartículas dispersas en la matriz de G1652. A) SEBS G1652+CoC, b) SEBS G1652+Fe₃O₄ tolueno y c) SEBS G1652+Fe₃O₄ cloroformo.

El mismo procedimiento de análisis del grado de dispersión utilizado con la matriz de SEBS G1652 se siguió con los nanocompuestos preparados con la matriz de SEBS G1657. En las figuras 6.17, 6.18 y 6.19 se presentan las micrografías TEM y en la figura 6.20 los respectivos histogramas.

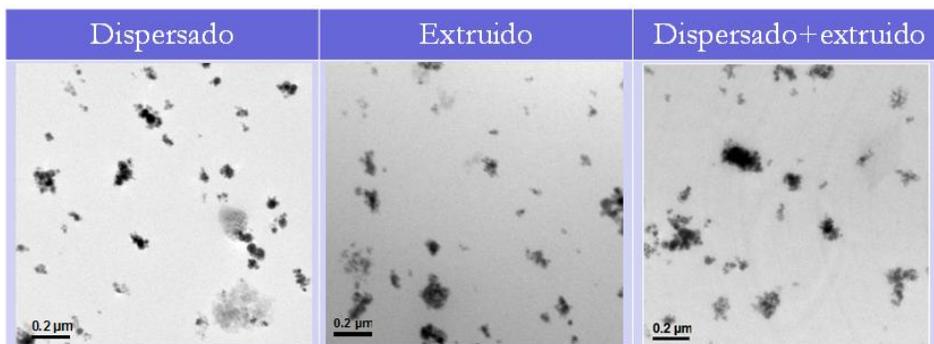


Figura 6.17. Micrografías de los nanocompuestos preparados a partir de SEBS G1657+Co/C bajo los tres métodos de incorporación.

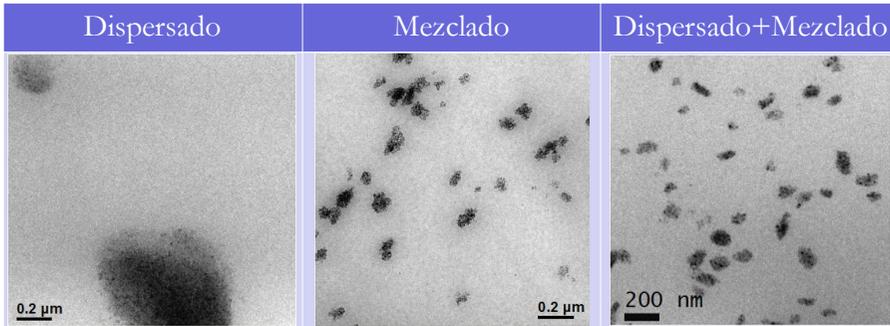


Figura 6.18. Micrografías de los nanocompuestos preparados a partir de SEBS G1657+Fe₃O₄ tolueno bajo los tres método de incorporación.

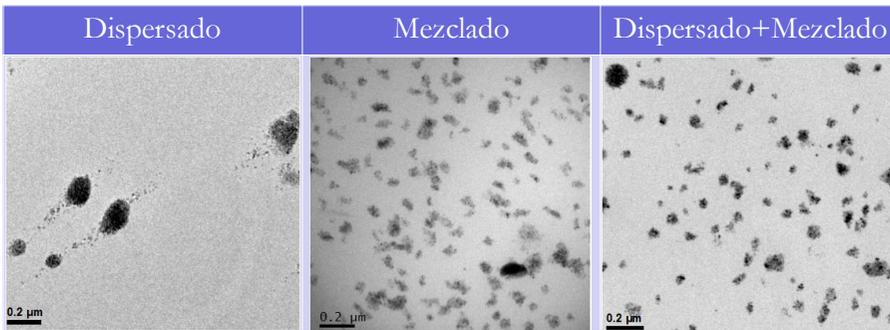
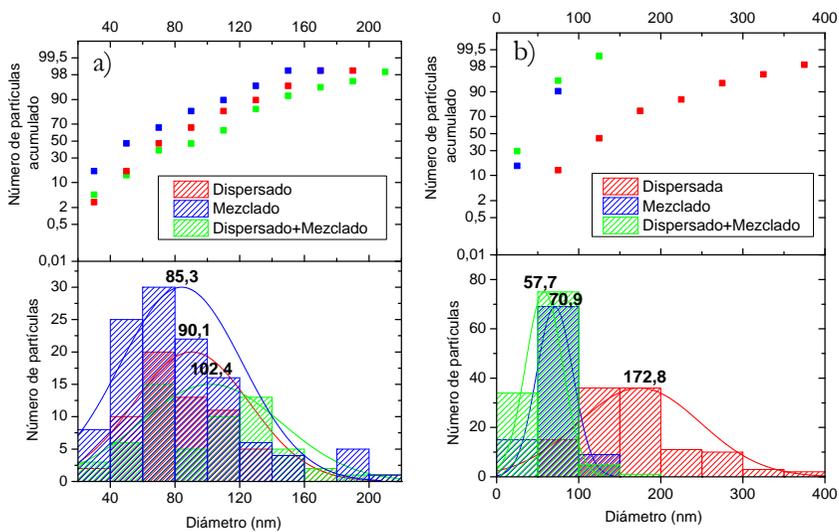


Figura 6.19. Micrografías de los nanocompuestos preparados a partir de SEBS G1657+Fe₃O₄ cloroformo bajo los tres método de incorporación.



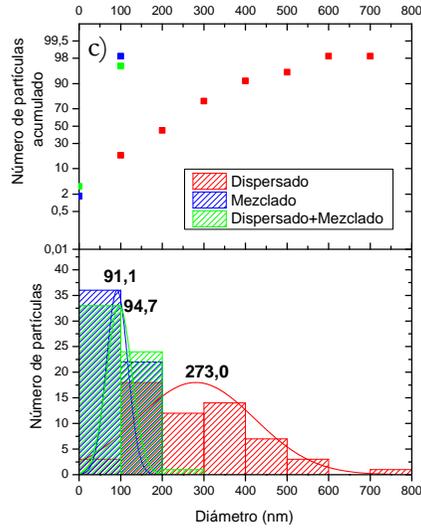
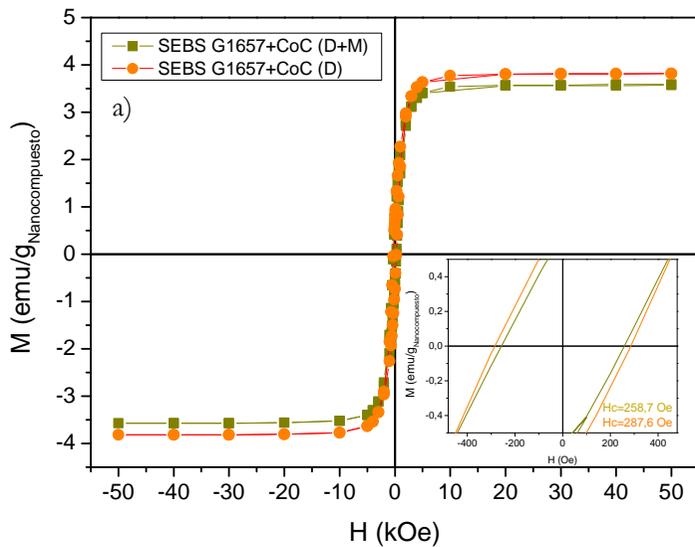


Figura 6.20. Histogramas de nanopartículas dispersas en la matriz de G1657. a) SEBS G1657+CoC, b) SEBS G1657+Fe₃O₄ tolueno y c) SEBS G1657+Fe₃O₄ cloroformo.

Nuevamente se aprecia una morfología de aglomerados en los nanocompuestos preparados mediante dispersión en solución diferente a la que presentan los preparados mediante las otras técnicas de incorporación física; obteniéndose conclusiones similares a las obtenidas con la matriz de SEBS G1652.



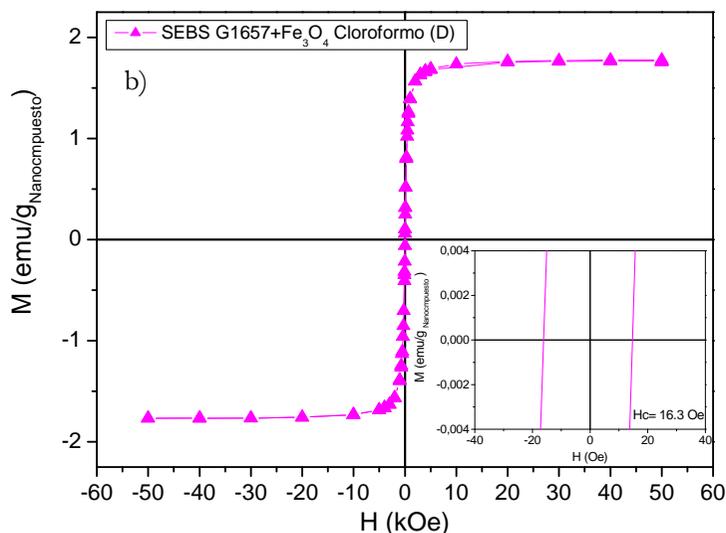


Figura 6.21. Curvas de histéresis de los nanocompuestos de a) SEBS G1657+CoC preparados por dispersión en solución y dispersión en solución+ mezclado en fundido y b) SEBS G1657+Fe₃O₄ Cloroformo preparado por dispersión en solución .

Los nanocompuestos preparados también fueron caracterizados respecto a sus propiedades magnéticas mediante medidas de histéresis. En la figura 6.21 se presentan las curvas de magnetización medidas a 300K para los nanocompuestos de SEBS G1657+CoC, procesados por dispersión en solución y dispersión en solución+mezclado en fundido; y en la figura 6.21b la curva de magnetización de SEBS G1657+Fe₃O₄ Cloroformo preparado por dispersión.

En el caso de las nanopartículas de CoC los nanocompuestos presentan comportamiento ferromagnético con campo coercitivo de algo más de 250 Oe. En el caso del nanocompuesto preparado con nanopartículas de Fe₃O₄ el campo coercitivo es de 16.3 Oe, sugiriendo un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente.

El mejor método de mezcla, matriz y tipo de nanopartícula se determinó mediante la comparativa de los resultados obtenidos del análisis de dispersión y termogravimetría. Los resultados de magnetización no fueron comparados por el efecto determinante de la concentración real de las nanopartículas, sobre la magnetización y el campo coercitivo. Para la comparativa se hizo una asignación de puntos entre 0 y 3, siendo 0 el más desfavorable para el compuesto y 3 la aportación más positiva. Las dos propiedades puntuadas tienen definida su escala de evaluación y se describen en la tabla 6.4.

Tabla 6.4. Definición de puntuaciones.

Ensayo/ Análisis	Puntuación			
	0	1	2	3
Dispersión	El tamaño medio del aglomerado es mayor de 100 nm	El tamaño medio del aglomerado se encuentra entre los 60-100 nm	El tamaño medio del aglomerado se encuentra entre el tamaño medio de particular y 60 nm	No hay aglomerados. El tamaño del aglomerado es el tamaño particular
Termogravimetría (TGA)	El contenido de partículas se desvía del teórico en más del 50%	El contenido de partículas se desvía del teórico entre el 20 y 50%	El contenido de partículas se desvía del teórico entre el 0 y 20%	El contenido de partículas coincide con el teórico

Tabla 6.5. Puntuación de métodos de incorporación física utilizados para la preparación de nanocompuesto de SEBS+nanopartículas magnéticas.

Muestras	Método de procesado		
	Dispersado	Dispersado + Mezclado (D+M)	Mezclado en fundido
SEBS G1652 Fe ₃ O ₄ + Tolueno	0 0 = 0	1 1 = 2	1 2 = 3
SEBS G1652 Fe ₃ O ₄ + Cloroformo	0 0 = 0	1 1 = 2	1 2 = 3
SEBS G1652 + Co/G	0 1 = 1	1 2 = 3	1 1 = 2
SEBS G1657 Fe ₃ O ₄ + Tolueno	0 1 = 1	1 1 = 2	1 1 = 2
SEBS G1657 Fe ₃ O ₄ + Cloroformo	0 2 = 2	1 1 = 2	1 1 = 2
SEBS G1657 + Co/G	0 2 = 2	1 2 = 3	1 2 = 3

Teniendo en cuenta el esquema de la estructura del SEBS que se presenta en la figura 6.7 y la composición de los bloques de acuerdo a su formulación (G1657 contiene 13 wt% poliestireno y G1652 contiene 30 wt% poliestireno) se entiende la baja puntuación obtenida con el SEBS G1652 mediante el procedimiento de dispersión respecto al SEBS G1657. La relación entre bloques de poliestireno/polietileno-butadieno es mayor en el G1652, siendo más lenta y requiriendo una mayor relación de disolvente/polímero para la disolución del bloque de poliestireno; lo cual dificulta la incorporación de las nanopartículas a la matriz.

A partir del análisis de las puntuaciones obtenidas para cada nanocompuesto, se seleccionó como mejor método de mezcla el

mezclado en fundido para la obtención de nanocompuestos magnéticos mediante la incorporación de nanopartículas magnéticas a una matriz de SEBS; no siendo posible mejorar el grado de dispersión mediante otras técnicas de incorporación física para este sistema.

Una vez definido el método de mezcla y seleccionadas la matriz de SEBS G1652, las nanopartículas de Fe_3O_4 dispersadas en tolueno y las nanopartículas de CoG en polvo, se procedió a la preparación de nanocompuestos magnéticos con distintos porcentajes de concentración de nanopartículas magnéticas: 0, 3, 5 y 7 wt%. A partir de la mezcla obtenida en el equipo de extrusión se prepararon probetas mediante inyección y termoconformado en prensa uniaxial; cuyas condiciones de moldeo se describen en la tabla 6.6. Los nanocompuestos así fabricados fueron caracterizados respecto a sus propiedades mecánicas, estructurales y magnéticas.

Tabla 6.6. Condiciones de procesado mediante mezclado en fundido para la variación sistemática de concentración de nanopartículas magnéticas en la matriz de SEBS G1652.

Mezcla en fundido	Inyección	Prensado
Alimentación con perfil de temperaturas: 200, 230 y 260°C. Mezcla a 260 °C, a 200 rpm*, durante 5* min bajo N_2 .	265 °C en barril y 50 °C en molde. Presión de llenado 4 -6 bar.	180°C, fundir 10 min, prensado en vacío hasta 240 bar nominal durante 5 min, con desgasificación. Enfriamiento máxima velocidad hasta 30 °C.

* Aumento de cizalla y disminución de tiempo de mezcla respecto a tabla 6.1 a fin de mejorar la dispersión y evitar la degradación del polímero, respectivamente.

La concentración real de las nanopartículas en los nanocompuestos fue determinada a partir de análisis termogravimétricos y estimaciones de la concentración a partir de medidas de densidad de los mismos. La estimación de la concentración se realizó a partir de la regla de mezclas, y se resumen en la tabla 6.7.

Tabla 6.7. Concentración real de las nanopartículas magnéticas en los nanocompuestos preparados.

Parámetro	SEBS G1652 +CoC			SEBS G1652 + Fe_3O_4		
	3 wt%	5 wt%	7 wt%	3 wt%	5 wt%	7 wt%
Concentración determinada por TGA (wt%)	3,4	5,2	7,3	2,6	3,9	5

Densidad del nanocompuesto (g/ml)	0,945	0,956	0,974	0,931	0,945	0,954
Concentración determinada por regla de mezclas (wt%)*	3,9	5,2	7,3	2,5	4,2	5,4

* $\frac{\rho_{nanocompuesto} - \rho_{matriz}}{\rho_{particulas} - \rho_{matriz}}$, donde $X_{particulas}$ es la fracción peso de las partículas en el nanocompuesto.

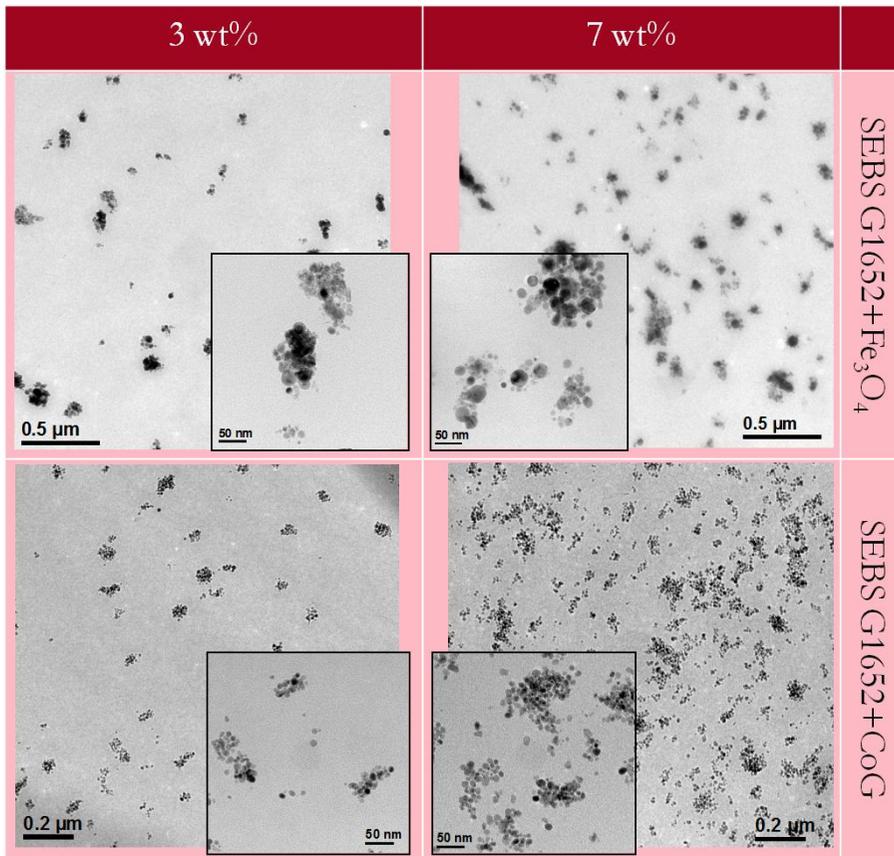


Figura 6.22. Micrografías TEM de los nanocompuestos preparados con SEBS G1652+Fe₃O₄ y CoC, en concentraciones nominales del 3 y 7 wt% termoconformados por prensado.

En la figura 6.22 se presentan las micrografías TEM obtenidas para los nanocompuestos preparados en concentraciones del 3 y 7 wt% (de ambos tipos de nanopartículas). Como se puede apreciar, las nanopartículas se encuentran formando aglomerados que están uniformemente distribuidos en la matriz de SEBS. Los aglomerados presentan tamaños medios de 50-100 nm en el caso de las nanopartículas de Fe_3O_4 y de 90 nm en los nanocompuestos con partículas de CoC; a concentraciones del 3 wt%.

La caracterización mecánica se llevó a cabo mediante ensayos de tracción en probetas de halterio preparadas por inyección y prensado uniaxial. Se realizaron como mínimo tres réplicas para cada nanocompuesto. En la figura 6.23 se presentan las curvas típicas de tracción (3 repeticiones) obtenidas bajo velocidad de desplazamiento constante de 2 mm/min para el nanocompuesto SEBS G1652+3wt% de Co/C preparados mediante mezclado en fundido.

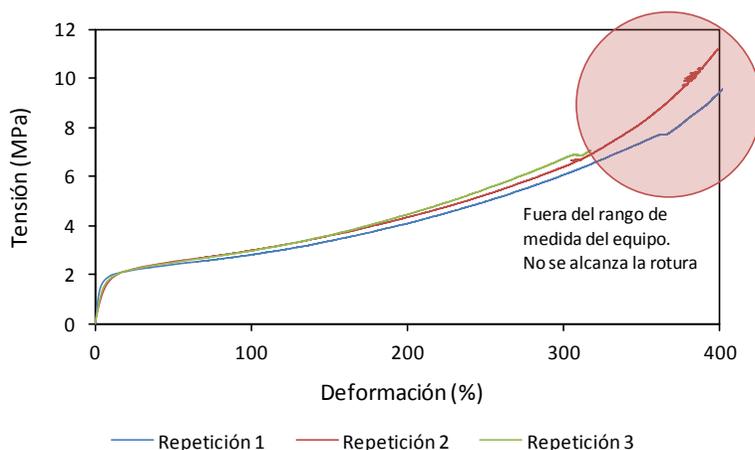


Figura 6.23. Curvas de tracción de los nanocompuestos de SEBS G1652+3wt%Co/C.

La determinación de mejora o empeoramiento de propiedades mecánicas al adicionar nanopartículas magnéticas se realizó mediante la comparativa de la media de tensiones a diferentes porcentajes de deformación (10, 20, 30, 50, 100, 200 y 300%). No fue posible determinar la tensión a rotura porque la mayoría de las probetas rompían a deformaciones superiores al rango de medida de la máquina de ensayos utilizada. En la figura 6.24 se presentan los valores medios de tensiones para deformaciones definidas (10, 20, 30, 50, 100, 200 y 300 %) de los nanocompuestos de G1652+CoC preparados por inyección y prensado. En el caso de las probetas conformadas por inyección se aprecia que no hay efecto del refuerzo por presencia de nanopartículas de CoC a bajas deformaciones, solo se aprecian aumentos de tensión a grandes deformaciones (este efecto es más

acusado cuando se aumenta la concentración de nanopartículas, mejorando hasta un 22 % el valor de la tensión a deformaciones del 300 %), demostrando que el termoconformado mediante inyección no es recomendable para este tipo de matriz, donde los efectos de anisotropía como consecuencia de la orientación de las cadenas del polímero en la dirección del flujo, son importantes³⁷. Por otro lado, las probetas de halterio fabricadas mediante prensado uniaxial presentan para todo el rango de deformaciones mejoras en los valores de tensión, que son mas acusados a medida que aumenta el contenido de nanopartículas, alcanzando aumentos de tensión del 20% al 10 % de deformación y del 42% al 300 % de deformación; para un contenido de 5 wt% de CoC

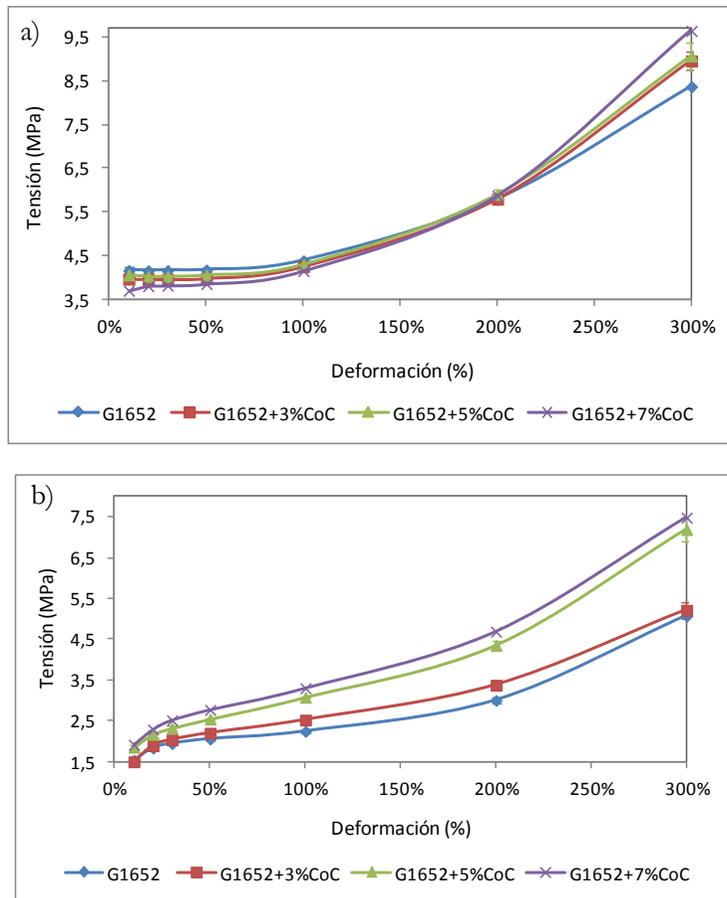
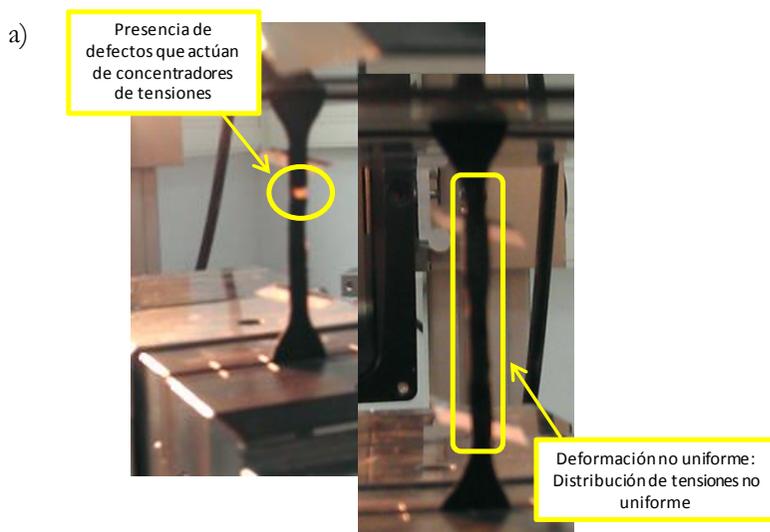


Figura 6.24. Comparativa de tensión para deformaciones fijas (10, 20, 30, 50, 100, 200 y 300%) de los nanocompuestos de SEBS G1652+ Co/C termoconformadas por a) inyección y b) prensado uniaxial.

En el caso de las probetas preparadas con la matriz de SEBS G1652 y nanopartículas de Fe_3O_4 +tolueno, las probetas termoconformadas mediante prensado uniaxial isotérmico rompían al superar el 30% de deformación; apreciándose durante el ensayo zonas de inicio de rotura y deformaciones de la probeta poco uniformes que estarían asociadas a defectos concentradores de tensiones (ver figura 6.25a). La presencia de defectos y roturas a bajas deformaciones es más acusada a medida que aumenta la concentración de nanopartículas de Fe_3O_4 +tolueno. Sin embargo, éste comportamiento mecánico no fue observado con las probetas preparadas mediante inyección; por lo que se sospecha que la baja uniformidad de la superficie de las probetas prensadas y la generación de defectos localizados se puede deber a la generación de burbujas durante la evaporación de tolueno cuando el material ya se encuentra conformado (5 min a 240 bar y 180 °C). Resultados similares fueron reportados por Peponi *et al.* durante la preparación de films de matrices de copolímeros SIS con nanopartículas de plata embebidas, mediante la dispersión en solución en THF y tolueno¹.

En la figura 6.25b se presentan los valores medios de tensiones para deformaciones definidas (10, 20, 30, 50, 100, 200 y 300 %) de los nanocompuestos de SEBS G1652+ Fe_3O_4 tolueno preparados por inyección. De esta gráfica comparativa se aprecia que la tensión de los nanocompuestos es siempre menor en comparación a la de la matriz pura.



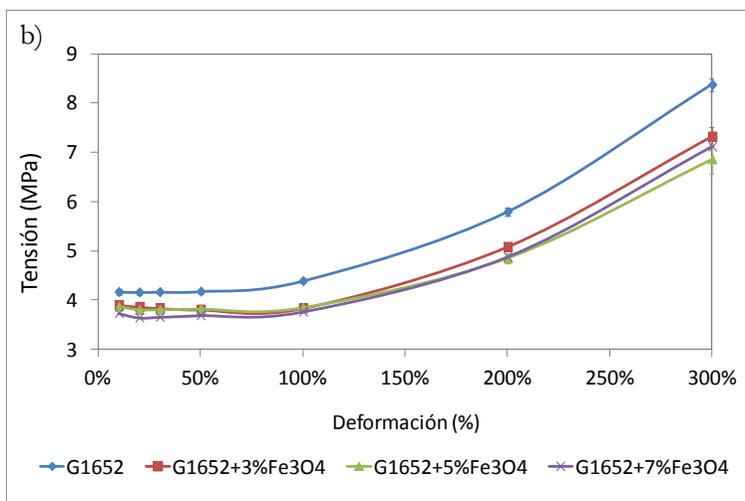


Figura 6.25.a) Macrografía de probetas de SEBS G1652+Fe₃O₄ tolueno termoconformadas por prensado uniaxial, durante ensayo a tracción. b) Comparativa de tensión para deformaciones fijas (10, 20, 30, 50, 100, 200 y 300%) de los nanocompuestos de SEBS G1652+Fe₃O₄ tolueno inyectados.

Adicionalmente, se determinaron los módulos elásticos de los nanocompuestos mediante ensayos de torsión dinámicos y barridos de amplitud deformación entre el 0.01 y el 1%. Los ensayos mecánicos se realizaron en el reómetro *Gemini Nano Hr* en modo oscilación a temperatura ambiente y frecuencia constante de 1 Hz. En la figura 6.26a se presentan los módulos elásticos dinámicos (G') obtenidos para los nanocompuestos con nanopartículas de CoC. Mediante este análisis es posible verificar que en el rango de evaluación los nanocompuestos se encuentran dentro del límite lineal viscoelástico (ver apéndice B2); condición fundamental para la correcta comparación de los módulos elásticos.

A fin de relacionar la evolución del módulo elástico con la concentración de CoC se graficaron los valores del incremento del módulo elástico (G'/G_0) a una deformación fija del 0.1 % respecto a la fracción volumétrica de las nanopartículas en el nanocompuesto. De la figura 6.26b se aprecia un aumento en el módulo elástico de hasta un 70 % con una concentración de nanopartículas de CoC del 7 wt% (0.0091 en fracción volumétrica). En la figura 6.26c y 6.26d se presentan los mismos análisis realizados para los nanocompuestos de SEBS G1652+Fe₃O₄ tolueno.

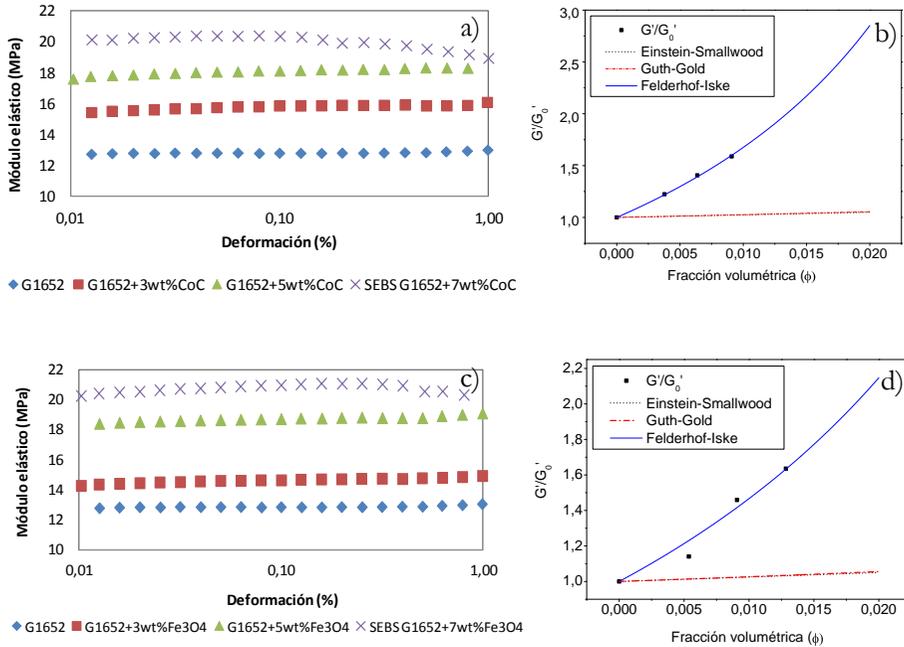


Figura 6.26. Variación del modulo elástico con la deformación bajo ensayo de torsión de a) SEBS G1652+CoC y c) SEBS G1652+Fe₃O₄. Variación del modulo elástico a una deformación fija de 0.1 %, respecto a la fracción volumétrica de b) SEBS G1652+CoC y d) SEBS G1652+Fe₃O₄.

En la literatura han sido propuestos distintos modelos clásicos que relacionan el modulo de los compuestos con el modulo de sus materiales constituyentes. Probablemente el modelo más famoso es la teoría de Einstein-Smallwood deducido a partir del modelo de la viscosidad de Einstein. El modelo de Einstein-Smallwood que considera partículas rígidas, predice que el aumento del modulo es independiente del tamaño de las partículas y es dependiente de manera lineal con la concentración de partículas, para bajas concentraciones (ausencia de interacciones entre partículas). El modelo de Einstein-Smallwood se describe en la ecuación 6.1³⁸.

$$G' = G_0' \left(1 + \left(\frac{5}{2} \right) \phi \right) \quad (6.1)$$

Donde G' y G_0' son los módulos de los nanocompuestos y de la matriz pura, respectivamente.

Por otro lado Guth y Gold^{39, 40} desarrollaron una extensión del modelo de Einstein para concentraciones de partículas elevadas, teniendo en cuenta

el aumento de interacciones entre éstas. En la ecuación 6.2 se presenta el modelo extendido.

$$G' = G'_0(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad (6.2)$$

Sin embargo de la figura 6.26b se aprecia que ninguno de los datos experimentales de los nanocompuestos procesados se ajusta a las ecuaciones 6.1 o 6.2. Los nanocompuestos preparados presentan claramente un reforzamiento mayor al predicho por Einstein-Smallwood o Guth-Gold.

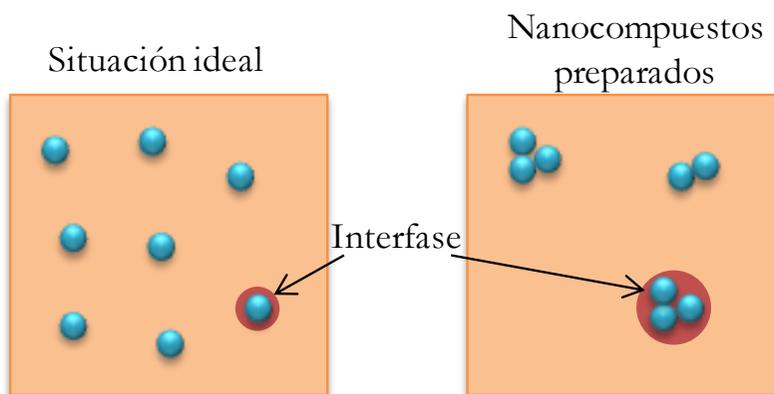


Figura 6.27. Esquema de estados de dispersión: ideal y en nanocompuestos preparados.

El anterior análisis sugiere la posible existencia de una tercera fase conocida como “interfase” localizada entre la matriz y la partícula. Esta hipótesis de una interfase es razonable cuando se trata de materiales nanoreforzados y/o de la presencia de partículas que están modificadas superficialmente; ya que las propiedades de interfase tienen una gran relevancia en este tipo de nanocompuestos y por tanto, deben ser consideradas. En este caso, para una aproximación al modelo, cada uno de los aglomerados obtenidos en los nanocompuestos podría ser considerado como una única partícula de mayor tamaño (ver figura 6.27). Los cuales, de acuerdo a la similitud química entre matriz y recubrimiento podrían formar dicha interfase entre el aglomerado y la matriz de SEBS. A fin de describir correctamente la interfase es necesario considerar que ésta tiene un efecto de reforzamiento adicional de la matriz, pero con un módulo finito, que cambian la fracción volumétrica y el módulo efectivo de la inclusión rígida³⁸.

El problema de la interfase ha sido explicado mediante la introducción de una generalización al modelo de Einstein-Smallwood. Donde la condición

de “esfera dura” es relajada a una condición donde los rellenos presentan elasticidad. La teoría general para dichos sistemas ha sido deducida por Feldehorf e Iske⁴¹ y tiene la forma general de la ecuación 6.3.

$$\frac{G'}{G_0'} = 1 + \left(\frac{\mu\phi}{1-0.4\mu\phi} \right) \quad (6.3)$$

Donde μ se refiere al modulo intrínscico del compuesto. Esta variable debe ser determinada y depende de la elasticidad de la inclusión esférica (partícula incorporada). Usando la ecuación 6.3 se ha obtenido un ajuste correcto de los módulos de las figuras 6.26b y 6.26d, para ambos tipos de nanocompuestos. Obteniendo en cada caso $\mu=53.18$ para SEBS G1652+CoC y $\mu=39.32$ para SEBS G1652+Fe₃O₄.

De los resultados anteriores se observa que efectivamente existe un reforzamiento de la matriz de SEBS como consecuencia de la presencia de una interfase entre partícula y matriz. Por otro lado, es clara la enorme desviación de los datos experimentales respecto a lo predicho por los modelos clásicos de Einstein-Smallwood y Guth y Gold, demostrando la presencia de un reforzamiento adicional⁴². Dicho reforzamiento podría estar asociado no solo a un efecto a nivel nanométrico, sino también a la presencia de interacciones magnéticas entre nanopartículas, presentando mayores fuerzas de atracción en los nanocompuestos con nanopartículas ferromagnéticas (que tienen Mr a temperatura ambiente). Esto último esta en concordancia con los valores de modulo intrínscico obtenidos, donde $\mu_{\text{CoC}} > \mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$.

Por otro lado, a altas deformaciones y comparando las curvas de tracción completas, se puede decir que para aplicaciones donde altas deformaciones son requeridas, el uso de nanopartículas magnéticas dispersas en un solvente puede no ser la mejor opción, ya que los parámetros de mezcla y termoconformado se deben definir teniendo en cuenta el tiempo requerido para la completa evaporación del solvente. Esto último podría estar en contradicción con las condiciones óptimas de procesado a fin de evitar la degradación de la matriz polimérica.

La caracterización magnética de los nanocompuestos se llevó a cabo mediante medidas de curvas de histéresis y de ZFC/FC (en el caso de superparamagnetismo). En la figura 6.28 se presenta el primer cuadrante de la curva de histeresis de los nanocompuestos preparadas con concentraciones 3 y 7 wt% de nanopartículas de CoC y Fe₃O₄.

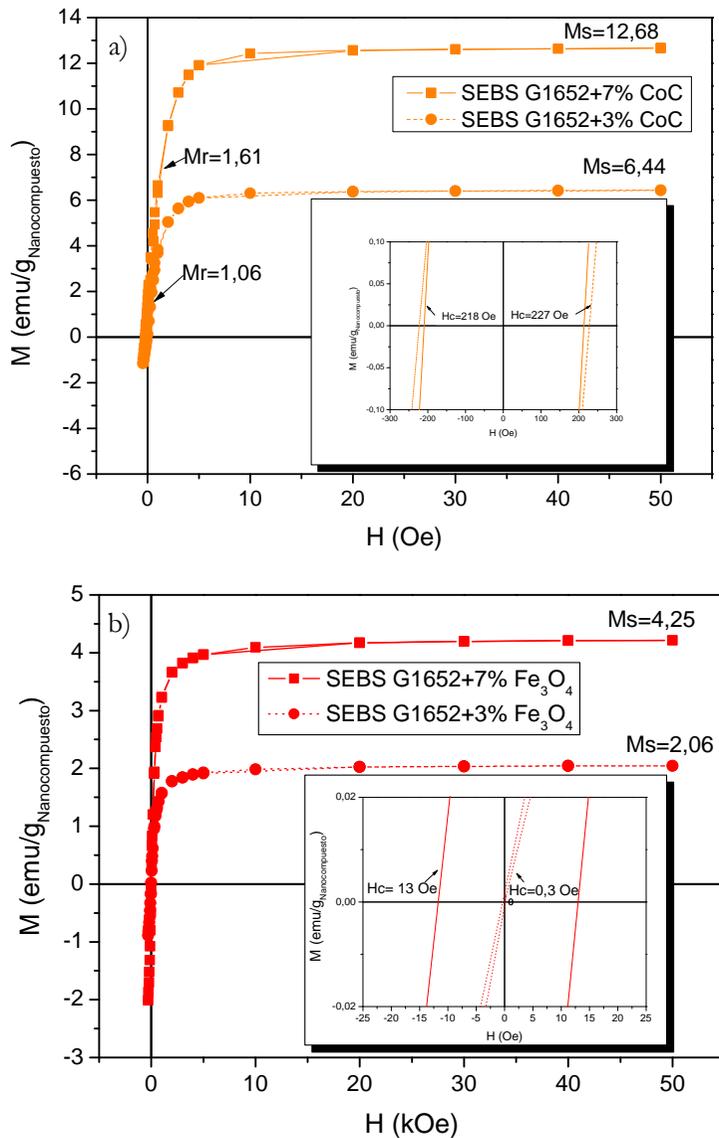


Figura 6.28. Primera rama de la curva de histéresis de nanocompuestos de a) SEBS G1652+CoC con concentraciones del 3 y 7 wt% y b) SEBS G1652+Fe₃O₄ con concentraciones del 3 y 7 wt%.

De la figura 6.28a se observa que con un 7 wt% de CoC es posible alcanzar una magnetización a saturación de 12.68 $\text{emu/g}_{\text{nanocompuesto}}$, con comportamiento ferromagnético y campo coercitivo de 218 Oe, bastante inferior al campo coercitivo de las partículas solas, pero muy cercano al campo coercitivo del nanocompuesto preparado con 3 wt% de CoC. Así mismo se registró un aumento en M_r de 1.06 a 1.61 $\text{emu/g}_{\text{nanocompuesto}}$

como resultado del aumento de concentración de nanopartículas de CoC. En el caso de los nanocompuestos preparados con nanopartículas de Fe_3O_4 se alcanzó una magnetización a saturación bastante inferior, respecto al nanocompuestos preparado con CoC para una misma concentración (4.25 y 2.06 $\text{emu/g}_{\text{nanocompuesto}}$ para el 3 y 7 wt%, respectivamente). Al igual que en el caso de los nanocompuestos con nanopartículas de CoC, el campo coercitivo de los nanocompuestos es inferior al de las nanopartículas de Fe_3O_4 puras (ver figura 6.11a); sin embargo, en este caso, se aprecia un efecto de la concentración de nanopartículas sobre el campo coercitivo; el cual aumenta al aumentar la concentración de Fe_3O_4 . Esta posible diferencia podría deberse a efectos de interacción entre las nanopartículas en el nanocompuesto por efecto de la dispersión; la cual estaría afectada por la concentración de nanopartículas⁷. Este efecto se evidencia a partir de la curva FC de los nanocompuestos de SEBS G1652+ Fe_3O_4 tolueno en concentraciones del 3 y 7 wt% que se presentan en la figura 6.29, donde la FC del nanocompuesto con la concentración más alta de nanopartículas (7 wt%) es más horizontal que para bajas concentraciones (3 wt%), sugiriendo interacciones particulares a mayor contenido de partículas^{9,10}, siendo coherente con lo reportado por Suber et al. al disminuir la proporción fosfato/hierro en la síntesis de nanopartículas de hierro oxihidroxifosfato y ferrihidrita¹³, sugiriendo interacciones interparticulares dipolares. La T_B de las partículas en la matriz polimérica es de 111 K para ambas concentraciones.

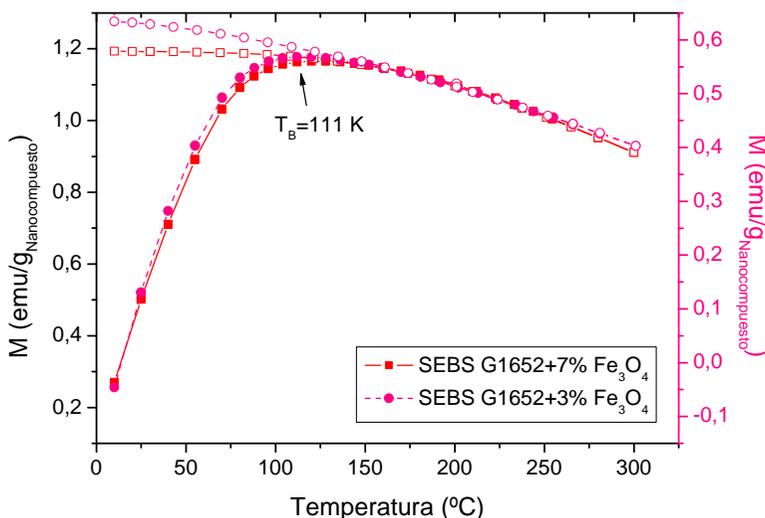


Figura 6.29. Primera rama de la curva de histéresis de nanocompuestos de a) SEBS G1652+CoC con concentraciones del 3 y 7 wt% y b) SEBS G1652+ Fe_3O_4 con concentraciones del 3 y 7 wt%.

CONCLUSIONES

Durante la incorporación de nanopartículas de Fe_3O_4 a matrices poliméricas de distinta naturaleza se evidenció que el estado de dispersión de las nanopartículas en la matriz no depende solo de la solubilidad entre nanopartículas y matriz (ver sección 6.1.2.1) ni de la estructura del polímero. Para los sistemas estudiados la dispersión esta principalmente gobernada por las interacciones entre polímero-nanopartícula. Respecto al comportamiento magnético de los nanocompuestos se evidencia que las propiedades magnéticas están influenciadas por el estado de dispersión de las nanopartículas en la matriz; siendo de más importancia el grado de empaquetamiento de las nanopartículas en los aglomerados que el tamaño mismo y la cantidad de aglomerados presentes; de este modo a mayores distancias interparticulares la T_B de las partículas disminuye, a la vez que disminuye la energía de barrera de anisotropía.

Se han procesado nanocompuestos con propiedades magnéticas mediante tres métodos de dispersión por incorporación física; bajo el uso de dos familias de nanopartículas magnéticas: ferromagnéticas y superparamagnéticas a dos matrices de SEBS. Los resultados obtenidos a partir del estudio de dispersión experimental y la predicha teóricamente, sugieren que en el caso de las nanocompuesto preparados a partir de dispersión en solución, la obtención de aglomerados está asociada a una “interacción de depleción “(depletion interaction) inducida por el polímero como consecuencia de la reorganización estructural de la matriz al evaporar el solvente, que conduce a la segregación de las nanopartículas. En el caso de los nanocompuestos preparados mediante dispersión+mezclado y mezclado en fundido, la morfología y grado de dispersión están dominados por las fuerzas de cizalla aplicadas durante la mezcla. Se determinó que el método de mezcla a partir del cual se obtienen mejores resultados de dispersión y menores pérdidas de material durante la preparación, es el mezclado en fundido. La incorporación de nanopartículas mediante dispersión en solución lleva a la obtención de grandes aglomerados y al uso de disolventes que posteriormente son difíciles de eliminar y afectan el acabado superficial de los nanocompuestos y sus propiedades mecánicas. Durante la variación sistemática de concentración de nanopartículas ferro y superparamagnéticas en los nanocompuestos preparados, se comprobó que las nanopartículas se encuentran formando aglomerados que están uniformemente distribuidos en la matriz de SEBS. Del análisis de la variación de los módulos elásticos con el contenido de nanonopartículas en fracción volumétrica, se evidenció que existe un reforzamiento de la matriz de SEBS como consecuencia de la presencia de las nanopartículas; y dicho reforzamiento estaría asociado a la presencia de una interfase

entre aglomerado y matriz, un efecto a nivel nanométrico, y/o a la presencia de interacciones magnéticas entre nanopartículas.

En el caso de los nanocompuestos de naturaleza ferromagnética el contenido de nanopartículas afecta la magnetización final del nanocompuesto y la magnetización remanente. En el caso de nanocompuestos superparamagnéticos, la concentración de nanopartículas no solo afecta la magnetización a saturación, sino que adicionalmente afecta la rama FC y el campo coercitivo del nanocompuesto, aumentando éste último a medida que aumenta la concentración de nanopartículas; siendo ambos efectos consecuencia del incremento de interacciones interparticulares.

Referencias

- 1 L. Peponi, A. Tercjak, L. Torre, J. M. Kenny and I. Mondragon, *Composites Sci. Technol.*, 2008, **68**, 1631-1636 (DOI:DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.02.032).
- 2 L. Peponi, A. Tercjak, J. Gutierrez, M. Cardinali, I. Mondragon, L. Valentini and J. M. Kenny, *Carbon*, **In Press, Corrected Proof** (DOI:DOI: 10.1016/j.carbon.2010.03.062).
- 3 D. W. Van Krevelen and K. Te Nijenhuis, in *Properties of Polymers (Fourth Edition)*, ed. nonymous , Elsevier, Amsterdam, 2009, p. 189-227.
- 4 J. B. Hooper and K. S. Zschweizer, *Macromolecules*, 2006, **39**, 5133.
- 5 J. Liu, Y. Gao, D. Cao, L. Zhang and Z. Guo, *Langmuir*, 2011, **27**, 7926.
- 6 M. Goswami and B. G. Sumpter, *Phys Rev E.*, 2010, **81**, 041801.
- 7 L. Yan and X. Xie, *Progress in Polymer Science*, (DOI:10.1016/j.progpolymsci.2012.05.001).
- 8 N. Frickel, M. Gottlieb and A. M. Schmidt, *Polymer*, 2011, **52**, 1781-1787 (DOI:10.1016/j.polymer.2011.02.025).
- 9 V. Sreeja and P. A. Joy, *Mater. Res. Bull.*, 2007, **42**, 1570-1576 (DOI:10.1016/j.materresbull.2006.11.014).
- 10 D. A. Read, T. Moyo and G. C. Hallam, *J Magn Magn Mater*, 1984, **44**, 279-286 (DOI:10.1016/0304-8853(84)90254-3).
- 11 B. Bittova, J. Poltirova Vejpravova, M. P. Morales, A. G. Roca and A. Mantlikova, *J Magn Magn Mater*, 2012, **324**, 1182-1188 (DOI:10.1016/j.jmmm.2011.11.005).
- 12 R. A. Borzi, S. J. Stewart, G. Punte, R. C. Mercader, M. Vasquez-Mansilla, R. D. Zysler and E. D. Cabanillas, *J Magn Magn Mater*, 1999, **205**, 234-240 (DOI:10.1016/S0304-8853(99)00495-3).

- 13 L. Suber, S. Foglia, D. Fiorani, H. Romero, A. Montone, A. Roig and L. Casas, *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177**, 2440-2448 (DOI:10.1016/j.jssc.2004.03.042).
- 14 M. El-Hilo, K. O'Grady and R. W. Chantrell, *J Magn Magn Mater*, 1992, **117**, 21-28 (DOI:10.1016/0304-8853(92)90286-W).
- 15 C. J. Bae, Y. Hwang, J. Park, K. An, Y. Lee, J. Lee, T. Hyeon and J. -. Park, *J Magn Magn Mater*, 2007, **310**, e806-e808 (DOI:10.1016/j.jmmm.2006.10.746).
- 16 N. Noginova, Y. Barnakov, A. Radocea and V. A. Atsarkin, *J Magn Magn Mater*, 2011, **323**, 2264-2270 (DOI:10.1016/j.jmmm.2011.03.042).
- 17 Ö. Özdemir and D. J. Dunlop, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1999, **165**, 229-239 (DOI:10.1016/S0012-821X(98)00269-6).
- 18 V. Skumryev, H. J. Blythe, J. Cullen and J. M. D. Coey, *J Magn Magn Mater*, 1999, **196-197**, 515-517 (DOI:10.1016/S0304-8853(98)00863-4).
- 19 C. Baker, S. Ismat Shah and S. K. Hasanain, *J Magn Magn Mater*, 2004, **280**, 412-418 (DOI:10.1016/j.jmmm.2004.03.037).
- 20 B. Heck, P. Arends, M. Ganter, J. Kressler and B. Stuhn, *Macromolecules*, 1997, **30**, 4559-4566 (DOI:10.1021/ma9617072).
- 21 A. S. Silva and H. Wang, *Journal of chemical physics*, 2001, **115**, 7166.
- 22 A. Robert and P. A. Arnold, in *Physical properties of polymers Handbook*, ed. J. E. Mark, AIP Press, New York, 1996, p. 177.
- 23 M. Jing, C. Wang, Q. Wang, Y. Bai and B. Zhu, *Polym. Degrad. Stab.*, 2007, **92**, 1737-1742 (DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2007.05.020).
- 24 D. H. Napper, *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*, Academic Press Inc., Londres, 1983.
- 25 R. Yerushalmi-Rozen and I. Szleifer, *Soft Matter*, 2006, **2**, 24-28.
- 26 N. Sluzarenko, B. Heurtefeu, M. Maugey, C. Zakri, P. Poulin and S. Lecommandoux, *Carbon*, 2006, **44**, 3207-3212 (DOI:10.1016/j.carbon.2006.06.034).
- 27 Shvartzman-Cohen E., E. Nativ-Roth, E. Baskaran, Y. Levi-Kalisman, I. Szleifer and R. Yerushalmi-Rozen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **126**, 14850.
- 28 G. Wu, X. Cai, X. Lin and H. Yui, *React Funct Polym*, 2010, **70**, 732-737 (DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2010.07.007).
- 29 Y. Feng, H. Jiang, Y. Wang, X. Jing, M. Chen, Z. Hu and T. Lu, *Solid State Sciences*, 2012, **14**, 1045-1049 (DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2012.04.038).
- 30 X. Cai, B. Li, Y. Pan and G. Wu, *Polymer*, 2012, **53**, 259-266 (DOI:10.1016/j.polymer.2011.11.032).

- 31 A. Milchev and A. Bhattacharya, *Journal of chemical physics*, 2002, **117**, 5415.
- 32 B. Neu and H. J. Meiselman, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 2006, **1760**, 1772-1779 (DOI:10.1016/j.bbagen.2006.09.005).
- 33 H. Tanaka and H. Araki, *Phys Rev E.*, 2006, **73**, 061506.
- 34 J. R. Henderson, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2002, **313**, 321-335 (DOI:10.1016/S0378-4371(02)00991-3).
- 35 Y. K. Leong, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects*, 1996, **118**, 107-114 (DOI:10.1016/0927-7757(96)03731-4).
- 36 H. Tanaka, A. J. Lovinger and Davis D.D., *Phys. Rev. Letters*, 1999, **72**, 2581.
- 37 PolyOne, *Injection Molding: Part Design*.
- 38 G. Huber and T. A. Vilgis, *Macromolecules*, 2002, **35**, 9204-9210.
- 39 N. Moussaif, S. Irusta, C. Yagüe, M. Arruebo, J. G. Meier, C. Crespo, M. A. Jimenez and J. Santamaría, *Polymer*, 2010, **51**, 6132-6139 (DOI:10.1016/j.polymer.2010.10.042).
- 40 E. Guth, *Appl. Phys.*, 1945, **16**.
- 41 B. U. Felderhof and P. L. Iske, *Phys. Rev. A.*, 1992, **45**, 611.
- 42 N. Moussaif, I. Viejo, J. M. Bielsa, C. Crespo, S. Irusta, Yagüe C. and J. G. Meier, *IOP conf. series: Materials science and engineering*, 2012, **40**, 012026.

Capítulo 7

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Conclusiones de la Tesis

A continuación se exponen las conclusiones más relevantes obtenidas a lo largo de la presente tesis.

- Mediante el método de descomposición térmica en presencia de surfactantes y en medio orgánico se han sintetizado nanopartículas superparamagnéticas de Fe_3O_4 con 6.57 nm de tamaño medio de partícula, distribución de tamaños estrecha y forma regular y definida. Estas nanopartículas son muy cristalinas, con un tamaño de cristalita similar al tamaño físico de las partículas, indicando que se trata de monocristales. A partir del análisis magnético se concluye que las nanopartículas presentan interacciones dipolares del tipo antiferromagnéticas, que en magnitud no son despreciables. Estos resultados magnéticos dejan de manifiesto que las medidas de magnetización podrían ser menos sensibles a la presencia de interacciones interparticulares que las medidas de susceptibilidad.
- Se han sintetizado nanopartículas bimetálicas de FeCo recubiertas con una capa de grafito (con un porcentaje de carbón amorfo) mediante el método de reducción en estado sólido, con tamaño medio de partícula de 6.27 nm. Estas nanopartículas presentan morfología esférica y son altamente cristalinas con un tamaño de cristalita similar al tamaño físico de las partículas. La elevada cristalinidad de las partículas son las responsables de la alta magnetización de saturación (similar a la del material masivo), la cual es posible aumentar como resultado de transiciones estructurales desorden-orden a bajas-medias temperaturas, que generan facetas en las nanopartículas. A temperatura ambiente las partículas presentan un comportamiento mayoritariamente superparamagnético con interacciones interparticulares del tipo

dipolar. Se determinó el efecto protector de la capa de grafito contra la oxidación de las partículas, haciéndolas estables bajo atmósfera oxidativa hasta los 150 °C.

- Se construyeron dos sistemas de escalado para la síntesis de nanopartículas bimetálicas de FeCo/G. En el primero de ellos se alcanzó una producción de 52.8 mg de nanopartículas y en el segundo una producción de 493.6 mg por batch, cuyos diámetros medios de partícula fueron 6.85 y 7.95 nm, respectivamente. La mayor diferencia entre las partículas sintetizadas en los montajes escalados respecto al montaje original se encuentra en el porcentaje de grafito depositado; la cual podría deberse a que en el montaje de síntesis escalado 1 el contacto entre el metano y las nanopartículas es mayor que en el montaje escalado 2. Adicionalmente, la relación caudal de metano/g de precursor sigue la tendencia del contenido de grafito, de modo que las relaciones para cada sistema serían 0.83, 0.66 y 0.07 para el montaje original, escalado 1 y escalado 2, respectivamente.
- La rampa de calentamiento afecta el tamaño medio de partículas y su distribución, de modo que menores tamaños de partículas, con distribuciones más estrechas pueden obtenerse con mayores rampas de calentamiento; este efecto es la causa de las pequeñas diferencias de tamaño medio de partícula obtenidas durante los pasos de escalado, siendo posible ajustar los tamaños medios de las nanopartículas en sistemas escalados mediante la variación de la rampa de calentamiento. Por otro lado, se confirmó que es posible reducir el tamaño de partículas, a la vez que se obtiene una distribución de tamaños más estrecha, cuando se reduce la proporción de sales precursoras respecto al soporte de SiO₂, manteniendo la composición química Fe₅₀Co₅₀, con alta cristalinidad, pero menor magnetización a saturación asociada al aumento de la anisotropía superficial como consecuencia de la reducción de tamaño.
- Se sintetizaron nanopartículas bimetálicas de γ -FeNi/G y α -NiCo/G mediante la extensión del método de síntesis de reducción en estado sólido utilizado para la producción de las nanopartículas de FeCo/G.

El 95 % de las nanopartículas presentan diámetros inferiores a los 10 nm y a los 4 nm, para las partículas de FeNi/G y NiCo/G, respectivamente. Los resultados de las curvas ZFC/FC, así como los de las curvas de histéresis, demuestran que ambos sistemas presentan comportamiento superparamagnético con temperaturas de bloqueo muy inferiores a la temperatura ambiente a pesar de la presencia de una pequeña fracción de nanopartículas de NiCo/G ferromagnéticamente ordenada, como consecuencia de la distribución de tamaños. La importancia de la capa de grafito fue demostrada mediante la preparación de partículas por el mismo método de síntesis en ausencia de la etapa de deposición de grafito; en la cual se obtuvieron nanopartículas con mayores tamaños, altamente oxidadas y con comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente. Las nanopartículas de NiCo/G presentan transiciones estructurales del tipo desorden-orden entre 155 y 500 °C, las cuales no están presentes en las nanopartículas de FeNi/G para el mismo rango de temperatura.

- Se comprueba que en el rango de síntesis de 30-760 °C al realizar la deposición de carbón a 760 °C, se generan nanotubos/nanofibras de carbono sobre las nanopartículas de FeNi/G y NiCo/G, observándose que en el caso de las nanopartículas de NiCo/G; las nanotubos/nanofibras crecen a partir de las partículas de mayor diámetro, mientras que las más pequeñas son encapsuladas por una capa de carbón y decoran los nanotubos/nanofibras generadas. Por el contrario, si el rango de temperaturas utilizado durante la síntesis es mayor, (30-860 °C) y la deposición de carbono se hace a 860 °C, las partículas presentan menor tamaño que sus homólogas sintetizadas hasta 800 °C.
- Durante la incorporación de nanopartículas de Fe₃O₄ a matrices poliméricas de distinta naturaleza se evidenció que el estado de dispersión de las nanopartículas en la matriz no depende solo de la solubilidad entre nanopartículas y matriz ni de la estructura del polímero; sino que para los sistemas estudiados esta principalmente gobernado por las interacciones entre polímero-nanopartícula. Respecto al comportamiento magnético de los nanocompuestos se evidencia que las propiedades magnéticas están influenciadas por el estado de dispersión de las nanopartículas en la matriz; siendo de más importancia el grado de empaquetamiento de las nanopartículas en los

aglomerados que el tamaño mismo y la cantidad de aglomerados presentes; de este modo a mayores distancias interparticulares la T_B de las partículas disminuye, a la vez que disminuye la energía de barrera de anisotropía.

- Los resultados obtenidos a partir del estudio de dispersión y dispersabilidad con tres métodos de dispersión por incorporación física; bajo el uso de dos familias de nanopartículas magnéticas: ferromagnéticas y superparamagnéticas a dos matrices de SEBS sugieren que en el caso de las nanocompuestos preparados a partir de dispersión en solución la obtención de aglomerados está asociada a una interacción de depleción (depletion interaction) inducida por el polímero como consecuencia de la reorganización estructural de la matriz al evaporar el solvente, facilitando la segregación de las nanopartículas. En el caso de los nanocompuestos preparados mediante dispersión+mezclado y mezclado en fundido, la morfología y grado de dispersión están dominados por las fuerzas de cizalla aplicadas durante la mezcla. Se determinó que el método de mezcla a partir del cual se obtienen mejores resultados de dispersión, propiedades mecánicas y ahorro de material es el mezclado en fundido.

Aportaciones originales

Las aportaciones originales del presente trabajo en los campos de la síntesis de nanopartículas magnéticas se pueden resumir en los siguientes aspectos:

- Respecto a los métodos de síntesis de nanopartículas magnéticas, se ha puesto a punto el método de síntesis en estado sólido y deposición química de vapor para la producción de nanopartículas de FeCo/G. De esta manera se han determinado las variables de la síntesis que afectan las propiedades finales de las nanopartículas: tamaño, propiedades magnéticas, contenido y morfología del recubrimiento de carbono. A partir de este estudio fue posible definir las condiciones para la extensión del método de síntesis de las nanopartículas bimetálicas de FeCo/G a las nanoaleaciones de FeNi/G y NiCo/G.
- Se destaca el estudio de escalabilidad del método de síntesis de partículas bimetálicas en estado sólido y deposición química de vapor mediante el diseño y puesta en marcha de dos montajes de escalado, hasta alcanzar una producción de 100 veces la cantidad de nanopartículas procesadas en el montaje original de síntesis.

Sobre la metodología de preparación de nanocompuestos con nanopartículas magnéticas:

- En el campo de la preparación de nanocompuestos se plantea la utilización de nanopartículas superparamagnéticas como nanocargas para la obtención de materiales funcionales, con aplicaciones adicionales a la biomedicina.
- Se ha determinado una metodología de dispersión de nanopartículas magnéticas en matrices del copolímero en bloque de SEBS por incorporación física, que permite obtener nanocompuestos magnéticos con una dispersión de nanopartículas aceptable, baja pérdida de material durante extrusión y mejora de propiedades mecánicas, abriendo la posibilidad de procesar materiales funcionales con posibles aplicaciones en apantallamiento electromagnético, sensores magnéticos, dispositivos electrónicos, almacenamiento magnético, entre otros.

Actuaciones futuras

Dada la complejidad del problema abordado en esta tesis, es posible establecer diferentes líneas futuras de investigación relacionadas con el mismo:

- Exploración de nuevas variables de las síntesis de reducción en estado sólido y deposición química de vapor para la producción de nanopartículas bimetálicas de diferente naturaleza y distinta estructura del carbono depositado:
 - Exploración de la síntesis de nanotubos de carbono decorados con nanopartículas bimetálicas magnéticas. Caracterización estructural, química y magnética.
 - Extensión del método de síntesis a nuevos sistemas nanoaleados con propiedades magnéticas: AlNiCo. Caracterización estructural, química y magnética.
- Obtención de nanocompuestos magnéticos mediante la incorporación de las nanopartículas magnéticas de FeCo/G y FeNi/G aquí sintetizadas. Su alta magnetización y bajo campo coercitivo las hace idóneas para aplicaciones en el área de absorción electromagnética.
- Estudios mecánicos en los nanocompuestos preparados mediante los distintos métodos de proceso, donde el control del contenido de nanorefuerzo sea experimentalmente preciso, de modo que sea posible determinar con certeza la relación existente entre el tamaño de los aglomerados, la estructura de la matriz y el grado de dispersión, con el refuerzo mecánico obtenido mediante la adición de nanorefuerzos magnéticos.

Apéndices

APENDICE A1. ANALISIS EXPERIMENTALES COMPLEMENTARIOS: AJUSTES DE LANGEVIN

La distribución de momentos magnéticos en un sistema de partículas puede ser descrita por cualquier función de distribución: Normal, Log-normal, exponencial y Poisson, entre otras.

Dado que las distribuciones de tamaño de nanopartículas determinadas experimentalmente mediante TEM para los distintos tipos de nanopartículas estudiadas en esta tesis se ajustan a una distribución normal; se planteó que la distribución de momentos magnéticos podría ajustarse a una distribución del mismo tipo descrita por la siguiente función:

$$f(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\mu-\mu_0}{\sigma}\right)^2} \quad (1)$$

Sin embargo, dado que la distribución de tamaños en sistemas granulares generalmente siguen una distribución log-normal del tipo¹⁻³:

$$f(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma\mu} e^{-\frac{\left(\ln\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)\right)^2}{2\sigma^2}} \quad (2)$$

Donde μ es el momento magnético de la partícula (que se asocia a su volumen), μ_0 es el momento magnético medio y σ el índice de polidispersidad de la distribución de momentos, se hace necesario determinar con cuál de las dos distribuciones se trabajará el ajuste de Langevin para las curvas de histéresis experimentales. De este modo se realizaron ajustes de Langevin con ambas funciones de distribución de algunas curvas de histéresis experimentales; obteniéndose que se consigue un mejor ajuste con la distribución log-normal. De la figura 1 se aprecia que los diámetros magnéticos obtenidos con ambas distribuciones son muy similares; sin embargo, para la curva de histéresis de la figura 1b, las diferencias entre los diámetros medios son significativos; además de que a alta magnetización, cuando el sistema no satura (y que corresponde al comportamiento magnético de las partículas más pequeñas), Langevin con distribución normal no se ajusta correctamente a la curva experimental.

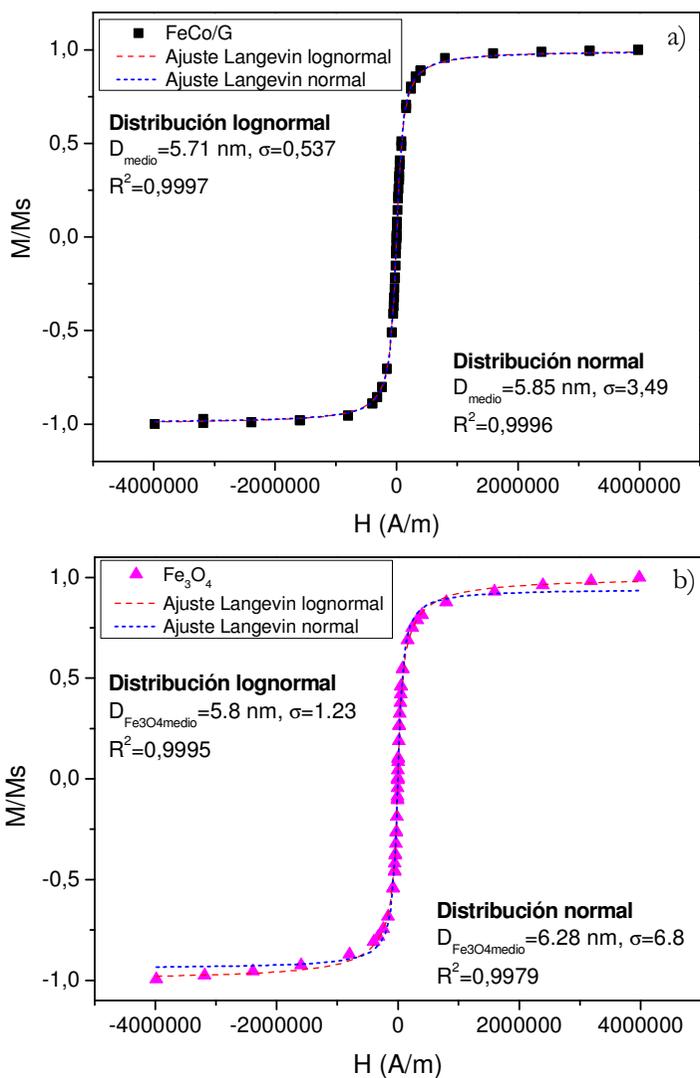


Figura 1. Ajustes Langevin con distribución de momentos normal y lognormal a curvas de magnetización experimentales de a) nanopartículas de FeCo/G y b) nanopartículas de Fe_3O_4 .

A partir de este análisis se definió el uso de la función log-normal como función de distribución de momentos para el ajuste de Langevin.

APENDICE A2. ANALISIS EXPERIMENTALES COMPLEMENTARIOS: DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE GRAFITO

Para la determinación del contenido de grafito de las nanopartículas aleadas (FeCo/G, FeNi/G y NiCo/G) se realizaron ensayos termogravimétricos en atmósferas de O_2 y N_2+O_2 . El peso final medido en cada ensayo se corresponde al peso de los respectivos óxidos. A fin de determinar el contenido inicial exacto de la aleación metálica, es necesario determinar los estados de oxidación de los metales en los óxidos finales. Para esto, se realizaron ensayos XPS sobre muestras de polvo de partículas oxidadas en los ensayos termogravimétricos. En la figura 2 se presenta el espectro obtenido para uno de los elementos, en este caso el Co de la muestra de FeCo/G_{escalado1} tras el ensayo termogravimétrico, así como la deconvolución de los picos.

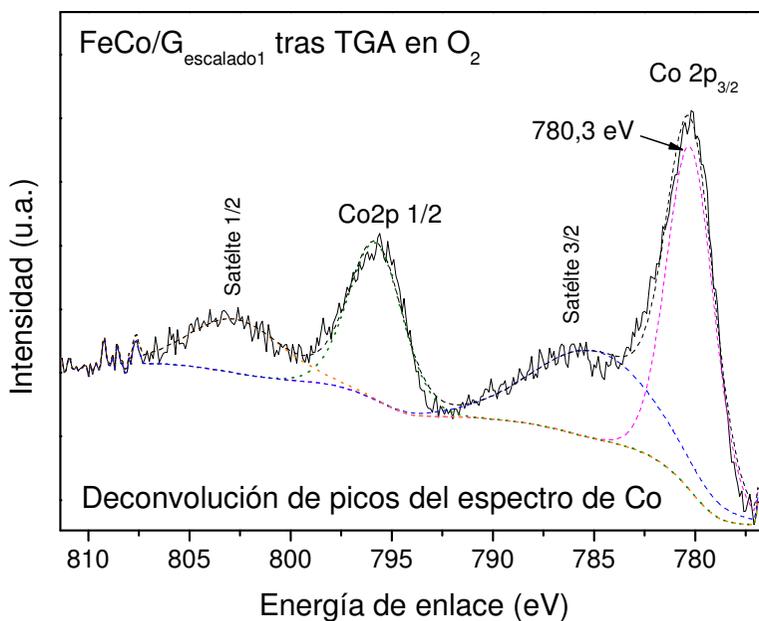


Figura 2. XPS de la superficie de las nanopartículas de FeCo/G_{escalado1} tras análisis termogravimétrico en atmósfera de O_2 .

En la tabla 1 se presenta la energía de enlace obtenida para cada elemento en cada uno de los polvos analizados.

Tabla 1. Energía de enlace de los elementos en cada uno de los polvos de partícula analizados.

Muestra	Energía de enlace (eV)					Óxido
	O 1s	C 1s	Fe 2p	Co 2p	Ni 2p	
FeCo/G TGA O ₂	529.8	284.9	710.6	780.1		FeCoO ₃ /FeCoO _{2.5}
FeNi/G TGA O ₂	529.9	284.9	710.4		854.5	FeNiO _{2.5}
NiCo/G TGA O ₂	529.9	284.9		780.0	854.4	NiCoO ₂ /NiCoO _{2.5}

El pico a 710.4-710.6 eV se asigna en la literatura al hierro con estado de oxidación 3⁺, y el pico 854.4-854.5 eV corresponde al níquel en estado de oxidación 2⁺. En el caso del cobalto no es posible determinar si su estado de oxidación en ²⁺ o ³⁺ a partir del valor de energía de enlace, ya que no son diferenciables por un desplazamiento químico de los satélites⁶ (ver figura 2), de modo que se requiere un análisis de la diferencia entre las orbitas de spin divididos 2p_{3/2}-2p_{1/2}, donde para este material es de 15.5, comparable al reportado en el Co₃O₄ y Co₂O₃, ambos de 15.1 eV⁶. Estos resultados sugieren que posiblemente se tiene una mezcla de Co²⁺ y Co³⁺.

En la tabla 1 se plantean los posibles óxidos residuales tras los análisis termogravimétricos en atmósfera de O₂ de las distintas partículas. Para la determinación del contenido de grafito se definieron los siguientes óxidos: FeCoO₃, FeNiO_{2.5} y NiCoO_{2.5}.

Se realizaron cálculos comparativos usando las posibles formulas químicas de los óxidos listadas en la tabla 1, y se observó que en ninguno de los casos la variación de contenido de grafito supera el 8% del determinado usando los óxidos anteriormente definidos.

La propiedad física alrededor de la cual gira el tipo de nanopartículas y nanocomposites estudiados durante ésta tesis es el magnetismo. Ésta propiedad hace de las nanopartículas y los nanocomposites aquí desarrollados unos materiales muy prometedores para su uso en diversas áreas: electrónica, óptica, eficiencia energética y seguridad funcional. Por lo tanto, es indispensable para el entendimiento de esta tesis manejar algunos conceptos básicos sobre magnetismo.

PRINCIPIOS DEL MAGNETISMO^{7,8}

El magnetismo en los sólidos tiene su origen en los momentos angulares y de espín de los electrones de los átomos que lo constituyen, en concreto del número de electrones desapareados que posea cada átomo así como del orbital en el que se encuentren. En los átomos donde el nivel de energía de los electrones está completamente lleno, todos los momentos se cancelan. Estos materiales no pueden ser magnetizados permanentemente (Gases inertes y algunos materiales iónicos).

Bajo la aplicación de un campo magnético externo al sólido, los electrones generan dipolos magnéticos que se ordenan con el campo dando lugar a un momento magnético dentro de éste. Los sólidos se pueden clasificar en función de la respuesta magnética al aplicar dicho campo magnético que está estrechamente ligado con la interacción de los dipolos magnéticos de los átomos que componen el sólido y por su propia estructura cristalina.

Si el sólido posee átomos con electrones apareados es diamagnético. En este caso, al aplicar un campo magnético se fuerza a la generación de dipolos magnéticos dando lugar a una corriente inducida que tiende a oponerse a ese campo magnético (figura 3, color negro). Un ejemplo de material diamagnético es el agua.

Por otro lado, si el sólido posee átomos con electrones desapareados y las interacciones entre éstos son débiles el sólido es paramagnético (figura 3, color azul). Al aplicar un campo magnético externo éste tiende a alinear los dipolos magnéticos en la dirección del campo. Sin embargo, al eliminar el campo magnético, las fluctuaciones térmicas hacen que los momentos magnéticos se muevan al azar obteniéndose un momento magnético nulo. En este tipo de sólidos, el momento magnético es proporcional al campo aplicado y esta descrito por la Ley de Curie:

$$m = C \frac{H}{T} \quad (3)$$

Donde m es la magnetización resultante, H es el campo aplicado, T es la temperatura absoluta y C es la constante de Curie, que es típica de cada material. Un ejemplo de material paramagnético es el aluminio.

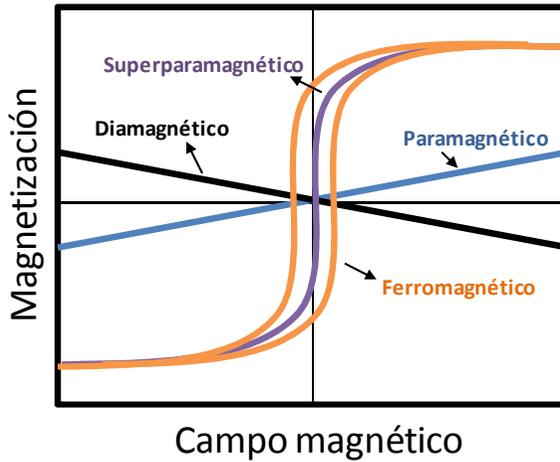


Figura 3. Curvas de magnetización típicas de los sólidos.

Cuando las interacciones existentes entre los electrones desapareados de los átomos vecinos son más fuertes, el sólido posee un comportamiento ferromagnético (figura 4, color naranja). En este caso todos los momentos magnéticos están orientados en la misma dirección paralela o antiparalelamente (incluso en ausencia de campo magnético externo aplicado). Los 3 materiales ferromagnéticos por excelencia son el hierro, el cobalto y el níquel. La magnetización de los materiales ferromagnéticos no sigue una relación lineal con el campo aplicado, su comportamiento está regido por un fenómeno de **histéresis**. Esto significa que, cuando se somete al material a un ciclo de operación, la magnetización (relación $B-H$) sigue una curva complicada. Puede entonces ocurrir que $H=0$, y tanto B como M sean distintos de cero: esto es lo que se conoce comúnmente como un imán.

Las curvas de histéresis varían a medida que varía la temperatura, al aumentar la temperatura la magnetización disminuye hasta llegar a la temperatura de Curie, en la que el material deja de comportarse como ferromagnético y pasa a comportarse como paramagnético.

Los materiales ferromagnéticos llegan a un momento en que aunque se siga aplicando el campo magnético no se magnetizan más y alcanza la magnetización de saturación, y una vez retirado el campo no pierde toda

la magnetización sino que la “guarda” en lo que se conoce como magnetización remanente.

En el caso de que los electrones se alineen antiparalelamente, si el momento magnético total del sólido se anula, se trata de un material antiferromagnético (figura 4c), pero si el momento magnético resultante no se anula el sólido es ferrimagnético (figura 4d). En cuanto a la histéresis de los sólidos ferrimagnéticos, el comportamiento es básicamente el mismo que el de los ferromagnéticos.

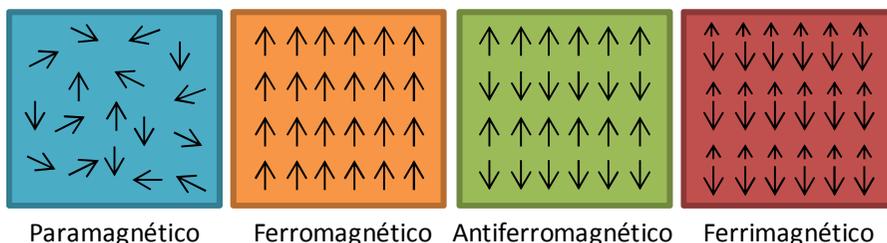


Figura 4. Respuesta magnética de los sólidos al aplicar un campo magnético externo.

En el caso de los materiales masivos con comportamiento ferro y ferrimagnético éstos átomos están agrupados en microscópicas regiones magnéticas llamadas dominios magnéticos (ver figura 3); todos los átomos dentro del dominio están polarizados magnéticamente a lo largo de un eje cristalino. En un material no magnetizado éstos dominios se orientan en direcciones al azar; si un gran número de dominios se orientan en la misma dirección el material mostrará fuertes propiedades magnéticas.

Las propiedades magnéticas de los materiales masivos dependen principalmente de su composición, estructura cristalina, energía de anisotropía magnética, vacantes y defectos^{7, 9, 10}. Sin embargo, cuando el tamaño del material disminuye hasta llegar al régimen nanométrico la relación superficie/volumen se convierte en un parámetro determinante que controla las propiedades magnéticas de dicho material¹¹.

Tal y como se mencionó anteriormente, los materiales masivos con comportamiento ferromagnético poseen un momento magnético neto en ausencia de campo, sin embargo al disminuir el tamaño es posible llegar al régimen de monodominio, donde sólo hay una región magnética microscópica y todos los átomos están polarizados en una misma dirección (ver figura 5).

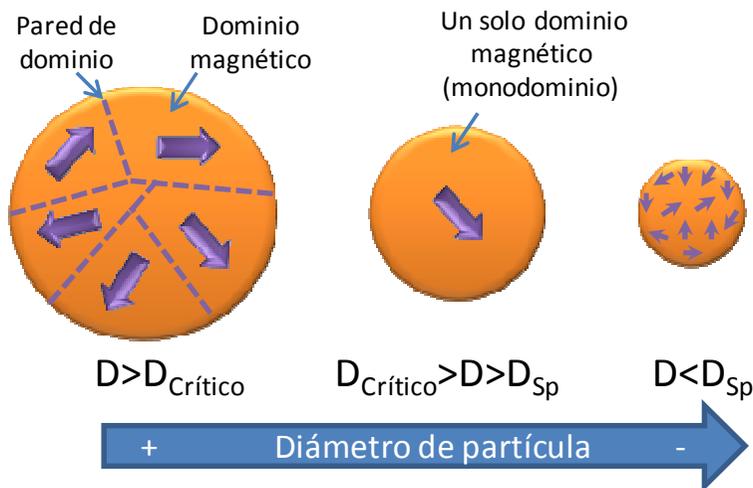


Figura 5. Estructura magnético de los sólidos ferromagnéticos en función del tamaño de partícula.

SUPERPARAMAGNETISMO

Cuando el tamaño de un sólido es inferior al tamaño del dominio magnético ($D_{\text{Crítico}}$), el sólido posee todos sus momentos magnéticos orientados en la dirección del campo aplicado, lo cual da lugar a un dipolo permanente dentro del sólido de una magnitud similar a la de los sólidos ferromagnéticos y unas 100 veces mayor que los paramagnéticos. En ausencia de campo magnético, este dipolo se mantiene (comportamiento ferromagnético dentro de monodominio) hasta bajar a un tamaño de sólido (D_{Sp}) a partir del cual, a temperaturas inferiores a la de Curie, la energía térmica es suficiente para cambiar la dirección de la magnetización de estas partículas monodominio. Las fluctuaciones resultantes en la dirección de la magnetización causan que el campo magnético sea nulo. De este modo, el material se comporta de manera similar a un paramagneto, solo que en vez de ser cada átomo individual independientemente influenciado por el campo magnético externo, es el momento magnético de la partícula monodominio el que tiende a alinearse. Este comportamiento es típico de sólidos superparamagnéticos.

La energía de anisotropía (E_a) es la barrera de energía necesaria que hay que superar para invertir el momento magnético. Cuando el volumen de un sólido es muy pequeño (que es el caso de un sólido superparamagnético), para una temperatura dada; E_a es del mismo orden o inferior a la energía térmica ($k_B T$). Si se mantiene el tamaño del sólido, y se disminuye la temperatura se llega a la temperatura de bloqueo (T_B) por

debajo de la cual ya no hay energía suficiente para invertir los momentos magnéticos; quedándose bloqueados en el sólido, y obteniéndose de esta manera un comportamiento ferro o ferrimagnético (ver figura 6).

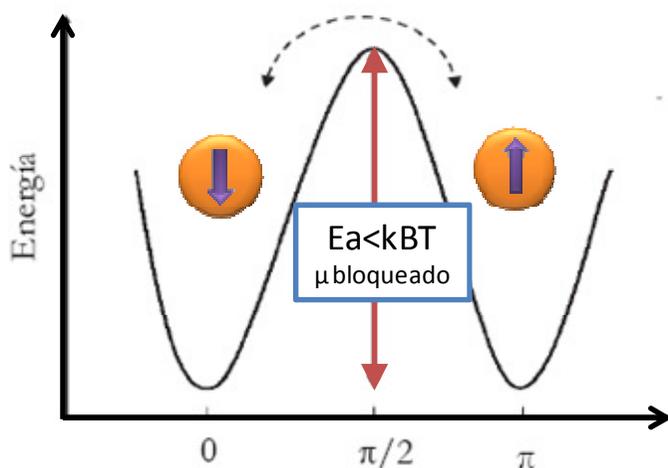


Figura 6. Esquema de la variación de la energía de una partícula monodominio con anisotropía uniaxial en función del ángulo de magnetización.

Al eliminar el campo magnético aplicado a un conjunto de nanopartículas con comportamiento superparamagnético, los momentos magnéticos se “relajan” reorientándose al azar mediante la acción de dos mecanismos principales: el mecanismo de relajación de Brown¹² y el de Néel¹³, cuyos esquemas se presentan en la figura 7.

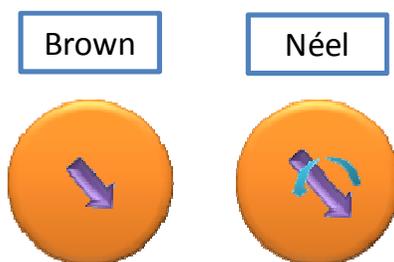


Figura 7. Mecanismos de relajación del momento magnético.

El mecanismo de relajación browniano tiene lugar solo cuando la partícula magnética se encuentra en un medio líquido; mediante éste mecanismo el momento magnético se reorienta con la partícula dentro del solvente en el que se encuentra. En este caso, el tiempo que tarda en invertirse el momento mediante este mecanismo (τ_B) depende del volumen hidrodinámico de la partícula (V_h), la viscosidad del disolvente (η) y la

temperatura absoluta (T), tal y como lo describe la siguiente expresión; donde k_B es la constante de Boltzmann.

$$\tau_B = \frac{3Vh\eta}{k_B T} \quad (4)$$

Por otro lado, el mecanismo de relajación de Néel describe la relajación del momento magnético dentro de la partícula; éste mecanismo está siempre presente y es el único mecanismo que interviene en la relajación de los momentos magnéticos cuando las partículas están en polvo o en un líquido congelado por la restricción de que las partículas no pueden girar físicamente.

El tiempo de relajación de los momentos magnéticos, mediante este mecanismo (τ_N), depende del volumen magnético de la partícula (V_{MAG}), la constante de anisotropía del material (K_{eff}) que es la energía por unidad de volumen necesaria para invertir el momento magnético de orientación (E_a/V), la frecuencia de Larmor cuyo valor es el inverso de τ_0 y es del orden de 10^{-9} s¹⁴, y de la temperatura absoluta. La expresión para el tiempo de relajación de los momentos magnéticos mediante el mecanismo de Néel es la siguiente:

$$\tau_N = \tau_0 e^{\frac{K_{eff} V_{MAG}}{k_B T}} \quad (5)$$

En el caso de partículas superparamagnéticas se cumple que $\tau_N \ll \tau_B$ y que la relajación del momento magnético tiene lugar por rotación del momento dentro de la partícula a través de los ejes magnéticos, pero en caso de tratarse de partículas ferro o ferrimagnéticas donde el momento magnético está bloqueado en la dirección del eje de fácil imanación dentro de la partícula se cumple que $\tau_B \ll \tau_N$.

Otra de las propiedades magnéticas que cambia drásticamente con el tamaño del sólido es la magnetización a saturación (Ms), que se ve afectada cuando el tamaño decrece hasta valores nanométricos. Para los materiales masivos el valor de Ms es constante y corresponde al máximo que se puede alcanzar para ese material. Cuando el tamaño disminuye por debajo del $D_{Crítico}$, los efectos de superficie influyen notablemente en el valor de la magnetización del sólido; éstos efectos superficiales están fuertemente relacionados con la presencia de defectos y vacantes en las capas externas del pequeño sólido, dando lugar a una falta de simetría y coordinación de los átomos que se encuentran en la superficie^{15, 16}; traduciéndose en una reducción del acoplamiento de superintercambio espín-espín y dando lugar a una disminución de la magnetización¹⁷. Éste

efecto ha sido observado a lo largo del desarrollo de esta tesis, cuando por efecto del escalado o cambios de concentración de precursores, los tamaños medios y la distribución de tamaños cambiaba.

Este comportamiento también está presente en los materiales masivos, pero dado que la contribución de la superficie es despreciable, sólo se hace más acentuada cuanto menor es el tamaño del sólido.

La función de Langevin sirve para representar el proceso de magnetización de partículas superparamagnéticas. Bajo la consideración de un conjunto de partículas monodominio, cada una con un momento magnético μ y anisotropía despreciable, la magnetización puede ser representada por la ecuación 6.

$$\frac{M}{M_s} = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} = L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (6)$$

Donde L es la función de Langevin, M es la magnetización de la muestra, M_s es la magnetización cuando la muestra está saturada, H es el campo magnético aplicado y μ es el momento magnético de una partícula individual y k_B es la constante de Boltzmann. Sin embargo, en un sistema real existen varias razones para no obtener un buen ajuste a una curva de magnetización experimental a partir de esta ecuación. Entre estos factores se encuentra la existencia de distribuciones de tamaño, anisotropía superficial e interacciones interparticulares³.

Ahora, considerando que para cada distribución de tamaños de partículas se asocia su correspondiente distribución de momentos de partícula; y que la distribución de momentos magnéticos en un sistema de partículas puede ser descrita por una función logarítmica normal de la siguiente forma:

$$f(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma\mu} e^{-\frac{\left(\ln\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)\right)^2}{2\sigma^2}} \quad (7)$$

Donde, como ya se dijo, μ es el momento magnético de la partícula (que se asocia a su volumen), μ_0 es el momento magnético medio y σ el índice de polidispersidad de la distribución de momentos. La magnetización macroscópica al aplicar un campo sobre un conjunto de partículas con una distribución de tamaños puede ser descrita por la expresión 8:

$$M(H)_T = M_s \int_0^\infty \left(\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right) f(\mu) d\mu \quad (8)$$

Adicionalmente, si se considera que las partículas presentan forma esférica, es posible obtener el tamaño de partícula magnético medio (D_{MAG}) y su distribución de tamaños (σ) a partir del ajuste. El tamaño magnético obtenido mediante este método corresponde al tamaño dentro de la partícula donde los espines rotan coherentemente cuando se les aplica un campo magnético, y su valor suele ser ligeramente menor al estimado mediante microscopía electrónica de transmisión; en caso de tratarse de un sistema de partículas recubiertas de una capa no magnética. En un conjunto de partículas que no son monodispersas, las partículas más grandes hacen que aumente la susceptibilidad inicial (χ_{ini}) mientras que las pequeñas presentarán un pequeño obstáculo a la hora de alcanzar la saturación magnética.

Tal y como se comentó anteriormente; otra de las razones para obtener desviaciones del comportamiento descrito por Langevin se debe a la presencia de otras fuentes de anisotropía que, aunque no sean suficientemente altas para que haya remanencia, si afectan al mecanismo de inversión. Para partículas esféricas uniaxiales, el valor de la energía de anisotropía responde a la siguiente expresión:

$$E_a = K_{eff} \sin^2 \theta \quad (9)$$

donde θ es el ángulo que forman el eje de fácil imanación y el momento magnético de las partículas y K_{eff} es la constante de anisotropía efectiva por unidad de volumen. Esta K_{eff} es la suma de todos los posibles tipos de anisotropía que poseen las partículas: Magnetocristalina, de forma, de superficie, de estrés y de intercambio como se puede observar en la expresión 10¹⁸:

$$K_{eff} = K_C + K_{Sh} + K_{Su} + K_{St} + K_{ex} \quad (10)$$

La anisotropía magnetocristalina (K_C) tiene su origen a partir de la interacción espín-orbita favoreciendo el alineamiento de los momentos magnéticos a lo largo de un eje determinado (eje de fácil imanación)¹⁹. Tanto el eje como la energía para pasar de una dirección de fácil imanación a otra de difícil vienen dados por la simetría cristalina de las partículas.

La anisotropía de forma (K_{Sh}) se da en partículas que no poseen forma esférica²⁰; en este caso es más fácil que el momento magnético se oriente a lo largo del eje de mayor longitud dentro de la partícula que a lo largo del eje más corto. La anisotropía de superficie (K_{Su}) tiene relevancia cuando el tamaño de las partículas es muy pequeño ya que un alto porcentaje de

átomos se encuentran situados en la superficie¹⁵. Su origen es debido a la ruptura de la simetría local y falta de coordinación de los átomos de la superficie con sus vecinos y contribuye más a la K_{eff} cuanto más pequeño es el tamaño de la partícula. La anisotropía de estrés (K_S) es el resultado de las tensiones internas o externas debidas a procesos de enfriamiento rápido, aplicación de presiones externas, deformaciones plásticas o irradiaciones de haces iónicas sobre el material²¹.

La anisotropía de intercambio (K_{ex}) tiene lugar cuando un ferromagneto está próximo a un antiferromagneto o ferrimagneto ya que tiene lugar un acoplamiento magnético en la interfase de los dos materiales creándose una dirección preferencial de magnetización en el ferromagneto tomando la forma de una anisotropía uniaxial²². Este tipo de anisotropía tiene lugar en partículas con microestructura “núcleo-corteza”.

Finalmente, es importante remarcar que el superparamagnetismo puro es observado sólo en muestras extramedamente diluidas con baja densidad; como los ferrofluidos o nanopartículas diluidas en una matriz inerte. En sistemas reales, concentrados; en los cuales las partículas están cercas unas a otras, las interacciones interparticulares son notables y afectan significativamente las propiedades magnéticas macroscópicas del sistema²³. Dependiendo de la fuerza de esas interacciones, los llamados sistemas débil y fuertemente interactuantes son definidos.

En el régimen superparamagnético, la energía de interacción entre partículas es principalmente dipolar, donde cada una de las nanopartículas funciona como un dipolo permanente y la energía de interacción entre ellas depende de la distancia de separación entre partículas y del tamaño de la partícula elevada a la sexta potencia; siguiendo la siguiente ecuación:

$$V_{MAG} = \frac{\mu_0}{4\pi k_B T} \left(\frac{\vec{\mu}_i \vec{\mu}_j}{D_{P-P}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r})}{D_{P-P}^5} \right) = \frac{-8\pi\mu_0 m_s^2 a^6}{9k_B T D_{P-P}^3} \quad (11)$$

donde μ_0 es la permitividad del vacío, μ_{ij} son los momentos dipolares magnéticos de dos partículas, D_{P-P} es la distancia de separación entre las partículas, m_s es el valor de la magnetización de la partícula y r el radio de la partícula. La ecuación de la derecha es la forma simplificada cuando interactúan dos partículas del mismo tamaño (radio a) y sus momentos se alinean en la misma dirección³³.

La otra propiedad magnética que cambia con el tamaño del sólido es la coercitividad (H_c). Un material masivo está organizado en multidominios

que se separan por paredes de dominio que poseen alta energía. Ya que son interfaces entre regiones que poseen espines con distinta orientación entre sí. En este caso, el mecanismo de magnetización se realiza por movimiento de las paredes de dominio, y por lo tanto H_c varía poco con el tamaño de partícula. Al disminuir el tamaño del sólido y acercarse al $D_{\text{Crítico}}$ la coercitividad aumenta considerablemente debido a que las paredes de dominio están más concentradas e interviene otro mecanismo de magnetización, llamado rotación coherente de espines dentro de un dominio. Cuando el tamaño del sólido se encuentra por debajo del $D_{\text{Crítico}}$ se trata de un sólido monodominio y la inversión de la magnetización se produce por la rotación coherente de los espines. Por lo tanto, el H_c disminuye nuevamente al disminuir el tamaño; por efecto de la energía térmica. La disminución se produce hasta llegar a un tamaño (D_{sp}) donde H_c es nulo ya que por efectos térmicos la desmagnetización ocurre espontáneamente (superparamagnetismo).

APENCIDE B2: INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA DE POLÍMEROS

Entre la familia de los polímeros se incluyen los plásticos y los materiales elastoméricos. La gran mayoría de ellos son compuestos orgánicos que están basados químicamente en el carbón, el hidrógeno y otros elementos no metálicos. Otra característica importante es que los polímeros presentan estructuras moleculares largas, generalmente cadenas que tienen enlaces carbono-carbono. Los polímeros no presentan la misma tenacidad o dureza que los materiales cerámicos o metálicos poseen; sin embargo son materiales extremadamente dúctiles y maleables; lo que se traduce en que son fácilmente conformables a geometrías complejas. En general, los polímeros son químicamente inertes en una gran variedad de ambiente, presentan muy baja conductividad eléctrica y son no magnéticos.

PRINCIPIOS BÁSICOS²⁴

Los polímeros se producen por la unión mediante enlaces covalentes, de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de diversas formas: Lineales; formados por una única cadena de monómeros, o bien ésta cadena puede presentar ramificaciones de mayor o menor tamaño, también se pueden formar entrecruzamientos como consecuencia del enlace entre átomos de distintas cadenas. La naturaleza química de los monómeros, la masa molecular y la estructura que presentan, determinan las características de cada polímero. Por ejemplo, si un polímero presenta entrecruzamiento, el material será más difícil de fundir que el que no lo presenta.

Entre la familia de los polímeros se incluyen los plásticos y los materiales elastoméricos. La gran mayoría de ellos son compuestos orgánicos que están basados químicamente en el carbón, el hidrógeno y otros elementos no metálicos. Los polímeros no presentan la misma tenacidad o dureza que los materiales cerámicos o metálicos poseen; sin embargo son materiales extremadamente dúctiles y maleables; lo que se traduce en que son fácilmente conformables a geometrías complejas. En general, los polímeros son químicamente inertes en una gran variedad de ambientes, presentan muy baja conductividad eléctrica y son no magnéticos.

Los enlaces de carbono en los polímeros no son equivalentes entre sí, por eso dependiendo del orden estereoquímico de los enlaces, un polímero puede ser atáctico (sin orden), isotáctico (mismo orden), o sindiotáctico (orden alternante) a esta conformación se la llama tacticidad (una macromolécula con tacticidad es aquella en la cual la configuración de las unidades repetitivas es constante o igual). Las propiedades de un polímero pueden verse severamente modificadas dependiendo de su estereoquímica.

En el caso de que el polímero provenga de un único tipo de monómero se denomina homopolímero (a, en figura 8), si por el contrario proviene de varios monómeros se llama copolímero o heteropolímero (b-e, en figura 6). En los heteropolímeros los monómeros pueden distribuirse de diferentes maneras. Los monómeros que conforman la cadena de un copolímero se pueden ubicar en la cadena principal alternándose según diversos patrones (como se muestra en la figura 8), que se denominan: copolímero alternante (b), copolímero en bloque (c), copolímero aleatorio (d), copolímero de injerto (e).

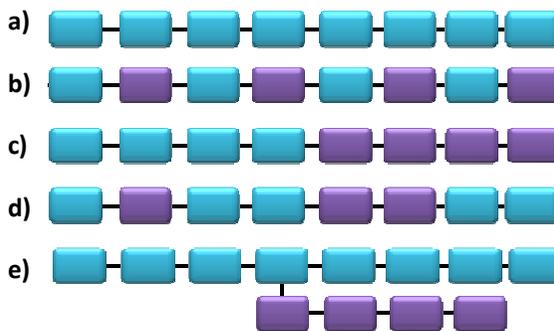


Figura 8. Distribución de monómeros a) en un homopolímero y b-e) heteropolímeros.

CLASIFICACIÓN

Los polímeros se pueden clasificar de diferentes maneras, sin que éstas sean excluyentes entre sí. De acuerdo con su origen los polímeros pueden clasificarse en polímeros naturales, semisintéticos y sintéticos; el primero de ellos; como su nombre lo dice son los que están presentes en los seres vivos (macromoléculas), el segundo de ellos son los que se obtienen por transformación de polímeros naturales (nitrocelulosa, caucho vulcanizado) y finalmente los polímeros sintéticos son los que se obtienen industrialmente a partir de los monómeros (nylon, poliestireno, polietileno). La clasificación de los polímeros de acuerdo a su mecanismo de polimerización se divide en polímeros de condensación, polímeros de

adición, polímeros formados por reacción en cadena y finalmente los polímeros formados por reacción por etapas. Atendiendo a sus propiedades y usos finales, los polímeros pueden clasificarse en elastómeros (se deforman mucho al someterlos a un esfuerzo pero recuperan su forma inicial al eliminar el esfuerzo), plásticos (ante un esfuerzo suficientemente intenso, se deforman irreversiblemente, no pudiendo volver a su forma original), fibras (presentan alto módulo de elasticidad y baja extensibilidad), recubrimientos (sustancias que se adhieren a la superficie de otros materiales para otorgarles alguna propiedad) y adhesivos (sustancias con alta adhesión y alta cohesión, lo que les permite unir dos o más cuerpos por contacto superficial). Una de las clasificaciones más altamente utilizadas a nivel industrial es de acuerdo a su comportamiento con la temperatura: Termoplásticos y termoestables; el primero de ellos fluye al calentarlo y se vuelve a endurecer al enfriarlo; por el contrario, los termoestables no fluyen al calentarse, y en su lugar se descomponen químicamente (poseen una estructura con muchos entrecruzamientos que impide los desplazamientos relativos de las moléculas).

TRANSICIÓN VÍTREA, CRISTALIZACIÓN Y FUSIÓN DE POLÍMEROS

Todos los materiales sólidos pueden clasificarse en cristalinos y amorfos. En los sólidos cristalinos, las moléculas se encuentran ordenadas en las tres dimensiones. Esto es lo que se llama ordenamiento periódico y lo pueden tener los sólidos cristalinos constituidos por moléculas pequeñas. En el caso de los polímeros, las cadenas son muy largas y fácilmente se enmarañan y en el estado fundido se mueven en un medio muy viscoso, por lo cual es de esperarse en ellos que no tengan un orden perfecto. Algunos polímeros exhiben un ordenamiento parcial en regiones llamadas cristalitos, por esta razón, en los polímeros cristalinos se distinguen dos regiones: las cristalinas, en la que las cadenas dobladas varias veces en zigzag están alineadas formando las agrupaciones llamadas cristalitos y las regiones amorfas, en la que las cadenas se enmarañan en un completo desorden (ver figura 9)

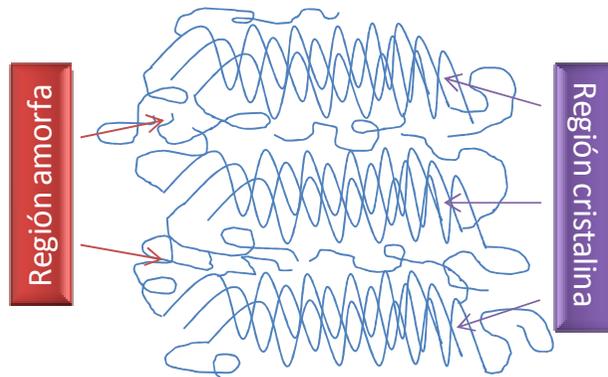


Figura 9. Representación esquemática de la organización estructural de un polímero cristalino.

Hay una cierta temperatura, que depende de la composición y estructura del polímero, por debajo de la cual el polímero se vuelve rígido y quebradizo, igual que el vidrio, mientras que si es mantenido por encima de ella, presenta una buena resistencia al impacto. La transición vítrea es un fenómeno que se manifiesta en los polímeros amorfos; es decir, polímeros cuyas cadenas no están dispuestas según el ordenamiento cristalino, sino distribuidas al azar. Incluso los polímeros llamados cristalinos tienen alguna porción amorfa. Esta porción generalmente constituye el 40-70% de la masa del polímero. Esto explica por qué un mismo polímero puede tener tanto una temperatura de transición vítrea como una temperatura de fusión. Lo importante es saber que la porción amorfa sólo experimentará la transición vítrea, y la porción cristalina sólo experimentará la fusión.

Desde el punto de vista molecular, se puede decir que cuando la temperatura es mayor que la temperatura de transición vítrea (T_g), las cadenas poliméricas pueden moverse con relativa facilidad unas entre otras. De éste modo se puede entender que cuando un polímero se deforma, las moléculas, que ya están en movimiento, no tendrán problemas en moverse hacia nuevas posiciones, a fin de aliviar la tensión ejercida. Pero si se trata de deformar un polímero que se encuentra por debajo de su T_g , las cadenas ya no podrán desplazarse hacia otras posiciones y por tanto éstas tendrán que ser lo suficientemente resistentes como para soportar la fuerza que se está ejerciendo y el polímero no se deformará, ó bien la fuerza que se está aplicando será demasiado grande para que las cadenas poliméricas inmóviles puedan resistirla y el polímero se romperá frágilmente.

Estos cambios de fragilidad con la temperatura ocurren porque el “calor” puede interpretarse como un tipo de energía cinética de las moléculas del polímero que están en movimiento. Los polímeros están “calientes” cuando sus moléculas tienen una gran cantidad de energía cinética y se mueven con facilidad. Los polímeros están “fríos” cuando sus moléculas no tienen energía cinética y se mueven lentamente o no se mueven. En otras palabras, la temperatura es una manifestación del movimiento caótico de las moléculas, de vibración, rotación y traslación en un líquido, pero sólo de vibración y rotación en un polímero “sólido”.

Generalmente se suele confundir la transición vítrea con la fusión del polímero, pero la fusión solo ocurre en los polímeros cristalinos y ocurre cuando las cadenas poliméricas abandonan sus estructuras cristalinas y se transforman en un líquido desordenado.

Hay muchas diferencias importantes entre la transición vítrea y la fusión. Generalmente un polímero tendrá tanto dominios cristalinos como amorfos, de modo que éste exhibirá un punto de fusión (T_m) y uno de transición vítrea (T_g), pero las cadenas que funden no son las mismas cadenas que experimentan la transición vítrea.

Existe otra gran diferencia entre fusión y transición vítrea. Cuando se calienta un polímero cristalino a velocidad constante, la temperatura aumentará a velocidad constante. A medida que se calienta la temperatura del polímero seguirá aumentando hasta que alcance el punto de fusión de los dominios cristalinos. Cuando esto ocurra, la temperatura se mantendrá constante aún cuando se suministre más calor, hasta que todo el polímero haya fundido completamente, luego la temperatura del polímero comenzará a ascender nuevamente. El aumento de temperatura se detiene porque la fusión requiere energía (calor latente de fusión).

Una vez que el polímero de los dominios cristalinos fundió, la temperatura comienza a ascender de nuevo, pero ahora lo hace a una velocidad más lenta. El polímero fundido tiene mayor capacidad calorífica que el polímero cristalino en estado sólido, de modo que puede absorber más calor para el mismo incremento de temperatura. Cualquier cambio debido al calor, como la fusión, en el que se involucre un cambio en la capacidad calorífica y un calor latente, se denomina transición de primer orden.

Por el contrario, cuando se calienta un polímero amorfo hasta su T_g , sucede algo diferente. Primero se calienta y la temperatura se eleva a una velocidad determinada por la capacidad calorífica del polímero, pero cuando se alcanza la T_g , la temperatura sigue aumentando (no existe calor

latente de transición vítrea). Por encima de la T_g el incremento de la temperatura ya no se hace a la misma velocidad que por debajo. El polímero presenta un incremento en su capacidad calorífica luego de alcanzar la transición vítrea. En resumen la transición vítrea involucra un cambio en la capacidad calorífica pero no un calor latente, y por tanto se denomina transición de segundo orden.

El valor de la temperatura a la cual las cadenas poliméricas experimentan este gran cambio en su movilidad, depende de la facilidad con la que se muevan las cadenas. Un polímero con cadenas poliméricas que pueden movilizarse fácilmente, tendrá una T_g muy baja, mientras que uno cuyas moléculas no se muevan tanto, tendrá una T_g más alta. Cuanto más fácilmente pueda moverse un polímero, menor calor habrá que suministrarle para que las cadenas empiecen a vibrar para salir de un estado vítreo rígido y pasar a otro blando y flexible. Esta facilidad de movilidad viene determinada por la estructura del polímero.

VISCOELÁSTICIDAD DE LOS POLÍMEROS

La viscoelasticidad es un tipo de comportamiento mecánico que presentan ciertos materiales que exhiben tanto propiedades viscosas como propiedades elásticas cuando se deforman.

La teoría clásica de la elasticidad considera que la deformación conseguida es directamente proporcional al esfuerzo aplicado (ley de Hooke: $F = kx$). Por otra parte, la teoría hidrodinámica trata las propiedades de los líquidos viscosos para los que el esfuerzo aplicado es directamente proporcional a la velocidad de deformación, pero independiente de la deformación misma (ley de Newton: $\tau = f(\dot{\gamma})$)

De acuerdo con lo anterior, si se aplica un esfuerzo sobre un sólido elástico éste se deforma hasta que la fuerza cesa y la deformación vuelve a su valor inicial (figura 10a). Por el contrario si un esfuerzo es aplicado sobre un fluido viscoso éste se deforma, pero no recupera nada de lo que se deforma (figura 10b). Un comportamiento intermedio es el comportamiento viscoelástico en el que el cuerpo sobre el que se aplica el esfuerzo recupera parte de la deformación aplicada (figura 10c)²⁴.

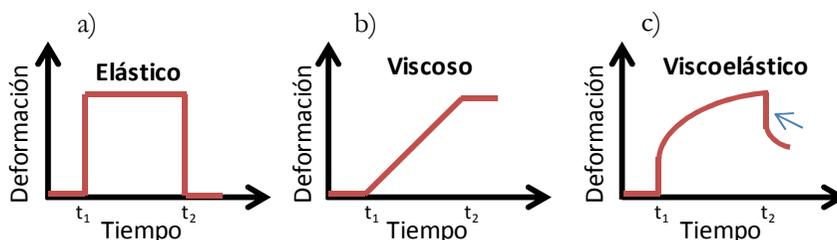


Figura 10. Respuesta de la deformación frente al tiempo bajo una carga aplicada instantáneamente en t_1 y liberada a t_2 , para un comportamiento a) totalmente elástico, b) totalmente viscoso y c) viscoelástico.

En un material viscoelástico la deformación depende del tiempo, y aún en ausencia de fuerza aplicada la velocidad de deformación puede ser diferente de cero. Así mismo, las tensiones y esfuerzos resistivos dependen tanto de la deformación como de la velocidad de deformación.

Referencias

- 1 J. Vargas, C. Ramos, R. D. Zysler and H. Romero, *Physica B: Condensed Matter*, 2002, 320, 178-180 (DOI:10.1016/S0921-4526(02)00667-1).
- 2 M. G. M. Miranda, G. J. Bracho Rodríguez, A. B. Antunes, M. N. Baibich, E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva and M. Knobel, *J Magn Magn Mater*, 1998, 185, 331-338 (DOI:10.1016/S0304-8853(98)00034-1).
- 3 M. Knobel, W.C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, J. C. Denardin, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008, 8, 2836.
- 4 T. Yamashita and P. Hayers, *Applied Surface Science*, 2008, 254, 2441-2449.
- 5 R. de Masi, D. Reinicke, F. Müller, P. Steiner and S. Hufner, *Surf. Sci.*, 2002, 516, L515-L521 (DOI:10.1016/S0039-6028(02)01906-4).
- 6 S. G. Christoskova, M. Stoyanova, M. Georgieva and D. Mehandjiev, *Mater. Chem. Phys.*, 1999, 60, 39-43 (DOI:10.1016/S0254-0584(99)00053-X).
- 7 G. C. D. Cullity B.D., *Introduction to magnetic materials*, John Wiley and Sons, 2009.
- 8 A. Gómez Roca, *Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina*, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2009.
- 9 D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Taylor and Francis Group, Iowa, USA, 1991.
- 10 R. A. McQuarrie, *Ferromagnetic materials: Structure and Properties.*, Academic Press, San Diego, CA, USA, 1994.

- 11 a. A. Xavier Batlle, *Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties*, 2002.
- 12 D. A. Smith and F. A. De Rozario, *J Magn Magn Mater*, 1976, 3, 219-233 (DOI:10.1016/0304-8853(76)90035-4).
- 13 A. Hernando, P. Crespo, P. Marín and A. González, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, ed. Editors-in-Chief: K. H. Jürgen Buschow A2Robert W. Cahn A2Merton C. Flemings A2Bernard Ilshner (print) A2Edward J. Kramer A2Subhash Mahajan and Patrick Veyssiére (updates), Elsevier, Oxford, 2001, p. 4780-4787.
- 14 L. Suber, S. Foglia, D. Fiorani, H. Romero, A. Montone, A. Roig and L. Casas, *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177, 2440-2448 (DOI:10.1016/j.jssc.2004.03.042).
- 15 Batlle X. and Labarta A., *J Phys D: Appl Phys*, 2002, 35, R15.
- 16 D. A. Garanin and H. Kachkachi, *Journal of physical review letters*, 2003, 90, 065504-1-065504-4.
- 17 Y. W. Jun, J. W. Seo and J. Cheon, *Accounts of chemical research*, 2008, 41, 179-189.
- 18 A. Aharoni, *Journal of Applied Physics*, 1994, 75, 5891-5893.
- 19 S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Florida, USA, 1997.
- 20 M. Farle, *Reports of progress in physics*, 1998, 61, 755-826.
- 21 D. L. Leslie-Pelecky and R. D. Rieke, *chemistry of materials*, 1996, 8, 1770-1783.
- 22 O. Iglesias, X. Batlle and A. Labarta, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008, 8, 2761-2780.
- 23 B. Bittova, J. Poltirova Vejpravova, M. P. Morales, A. G. Roca and A. Mantlikova, *J Magn Magn Mater*, 2012, 324, 1182-1188 (DOI:10.1016/j.jmmm.2011.11.005).
- 24 Callister W.D, *Materials science and engineering an introduction*, John Wiley and Sons, Inc., United States of America, 2007.

Curriculum Vitae

Curriculum Vitae

Datos Personales

Nombre Mariana Castrillón García
Fecha de nacimiento 27 de agosto de 1984
Nacionalidad Colombiana
Teléfono de contacto (+34) 976011196
e-mail mcastrillon@ita.es



Formación

Septiembre de 2009 “Posgrado en Microsistemas e Instrumentación Inteligente” Universidad de Zaragoza.
Zaragoza, España

Junio de 2008 *Master en ciencia e Ingeniería de los materiales*
Advanced Materials Science and Engineering: AMASE European program.
Luleå Tekniska Universitet.
Lulea, Suecia.
Universidad Politécnica de Cataluña.
Barcelona, España.

Junio de 2006 *Ingeniera química*
Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín.
Medellín, Colombia

2008- Actualidad Grupo de Investigación Aplicada (GIA)
Instituto Tecnológico de Aragón
Zaragoza, España

Experiencia Investigadora

Experiencia Laboral

- 2004- 2006 Grupo de Investigación de Cerámicos y Vítreos. Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia.
- 2008- Actualidad Técnico I+D. División de operaciones y componentes.
Instituto Tecnológico de Aragón.
Zaragoza, España

Becas disfrutadas

- 2004- 2006 Auxiliar de laboratorios.
Departamento de Química.
Universidad Nacional de Colombia.
Medellín, Colombia
- 2006-2008 Beca de la comunidad europea *ERASMUS MUNDUS* para el Máster europeo *AMASE*.
- 06/2007-07/2007 Beca de la comunidad europea BEST para curso de Ingeniería de Polímeros.
Universidad Católica de Lovaina,
Lovaina, Bélgica.

Asistencia a congresos

Presentación Oral

M. Castrillon, C. Crespo, S. Irusta y J. G. Meier. Congreso Nacional de Materiales 2010: Estudio de la relajación superparamagnética de nanocomposites: la influencia de la matriz y su interacción con las nanopartículas sobre las propiedades magnéticas finales. Zaragoza, España.

O. Gutiérrez, C. Paucar, M. Castrillon, K. Castro. XIV Congreso Colombiano de Química 2006: Comportamiento luminiscente en materiales vitroceramicos sinterizados a partir de partículas vítreas tipo $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$. Armenia, Colombia.

C. Paucar, M. Castrillon. XIV Congreso Colombiano de Química 2006: “Estudio de las propiedades ópticas en vidrios del sistema $\text{MgLiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{SiO}_2$ parcialmente cristalizados con

interés en el desarrollo de vitrocerámicos transparentes”. Armenia, Colombia.

M. Castrillon, C. Paucar, C. García, R. Restrepo. XIV Congreso Colombiano de Química 2006: “Evaluación de la influencia del tamaño de partícula, la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico sobre las características físico-mecánicas de un compuesto de alúmina sinterizada infiltrada con un vidrio de lantano”. Armenia, Colombia.

M. Castrillón, C. Paucar, K. Castro, A. Pablo, J. Gaviria. III Congreso internacional de materiales-simposio materia 2005: Evaluación de la influencia del tamaño de partícula, la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico sobre las características físico-mecánicas de un compuesto de alúmina sinterizada infiltrada con un vidrio de lantano. Cartagena, Colombia.

Presentación de poster

M. Castrillon, A. Mayoral, C. Magén, J. G. Meier, C. Marquina, S. Irusta and J. Santamaria. 19th International conference of magnetism 2012: Synthesis and characterization of ultra-small magnetic FeNi/G and NiCo/G nanoparticles. Korea.

M. Castrillón, S. Irusta y J. G. Meier. Imagenano 2011: Magnetic field sensitive polymeric nanocomposites with tuneable mechanical parameters. Bilbao, España.

M. Castrillón, S. Irusta y J. G. Meier. NanoSpain 2010: Development of superparamagnetic nanocomposite: The effect of nanoparticles dispersion and matrix structure on magnetic properties. Málaga, España.

M. Castrillon, K. Ida, M. Antti. Third EMMS Workshop and First Erasmus Mundus Materials Workshop 2008: Dilatometric study of Ti_3SiC_2 synthesis from TiC/Si starting powders. Aveiro, Portugal.

Jefe de proyecto

LIMOWOOD. *Seventh Framework Programme*. 2012-2014

MONDO TUFTING. “Hydrocesped”. INNPACTO (plan nacional de INNOVACIÓN). 2011-2013

Investigador

AERNOVA. “Target”. CDTI-Cenit. 2010-2013.

TECNA. Integración Cooperativa de Centros Tecnológicos y de Investigación del SUDOE para la promoción de la transferencia tecnológica de nuevos materiales basados en nanocomposites de matriz termoplástica para maquinaria y sistemas mecánicos. 2009-2013.

COINAPO. Cost-Action MP0902 “Composites of Inorganic Nanotube and Polymers”. 2009-2013

SAICA. “Innovadoras aplicaciones de la nanotecnología en la industria papelera”. 2011-2012

NANOMAG. “Desarrollo de nanocomposites de matriz termoplástica y nanopartículas magnéticas”.DGA. 2008-2010.

APLICANANO. “Síntesis y aplicación de nanopartículas sobre matrices poliméricas, para la obtención de nuevas propiedades mecánicas, tribológicas y de autolimpieza”. Ministerio de Ciencia e Innovación. Programa Nacional de Proyectos de Desarrollo Experimental. 2008-2010.

LISTA DE PUBLICACIONES

M. Castrillón, A. Mayoral, C. Magén, J. G. Meier, C. Marquina, S. Irusta and J. Santamaría. "Synthesis and characterization of ultra-small magnetic FeNi/G and NiCo/G nanoparticles". *Nanotechnology* , **(23)** 2012.