



Nanoespecies de Co depositadas en silicatos mesoporosos MCM-41 altamente ordenados como prometedores materiales para novedosas aplicaciones. Caracterización superficial.

Verónica R. Elías¹, Natalia I. Cuello¹, Pablo A. Ochoa¹, Nicolás Gimenez¹, Leandro Andrini², Félix G. Requejo², Marcos I. Oliva³, Sandra G. Casuscelli², Griselda A. Eimer^{2*}.

¹Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), UTN-CONICET, Maestro López y Cruz Roja Argentina, (5016) Córdoba, Argentina.

²Instituto de Física de La Plata, CCT La Plata, CONICET-Dpto de Física, Fac. Cs. Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

³IFEG-CONICET -FaMAF-Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.

*E-mail: geimer@scdt.frc.utn.edu.ar; griseeimer@yahoo.com.ar

Palabras Claves: XPS, Co-nanoespecies, XANES, Superparamagnetismo.

Resumen

Silicatos Co/MCM-41 se sintetizaron por el método de impregnación húmeda. La naturaleza de las especies de Co fue inferida por DRX, TEM, XPS, XANES y medidas de ZFC/FC. La presencia de óxidos de Co (*clusters* y nanopartículas de Co₃O₄) dentro de los canales fue evidenciada por TEM, XPS y XANES. La relación Co/Si superficial (XPS) fue notablemente menor que la correspondiente relación Co/Si *bulk* (ICP), dando otra evidencia de la presencia del Co en los canales de la matriz. Por TEM y DRX se observaron nanopartículas de Co₃O₄ de pequeño tamaño segregadas en la superficie externa de los sólidos con altas cargas de metal. Las curvas de ZFC y FC para la muestra Co/M(2,5) permitieron asignar su comportamiento superparamagnético a la presencia de *clusters* y nanopartículas de Co₃O₄ que crecen en el interior de los mesoporos de la estructura MCM-41. Los análisis presentados indican que el sólido con propiedades estructurales y magnéticas optimizadas resultaría un material interesante para utilizarse en el campo de la liberación controlada de fármacos.

Abstract

Co-modified MCM-41 molecular sieves were synthesized by wet impregnation method. The nature and location of the different Co species were inferred by XRD, TEM, XPS, XANES and ZFC/FC. The presence of Co oxide species (*clusters* and Co₃O₄ nanoparticles) inside the channels could be evidenced by TEM, XPS and XANES. The surface Co/Si atomic ratios (XPS) were notably lower than the corresponding bulk Co/Si ratios (ICP), indicating that the Co atoms are mostly incorporated inside the mesopore channels of the matrix. Nevertheless, by TEM and XRD, Co₃O₄ nanoparticles of small size segregated on the external surface were observed for the higher metal loadings. The ZFC and FC curves for the Co/M(2.5) sample allowed to assign its superparamagnetic behavior to the presence of *clusters* and Co₃O₄ nanoparticles of very small size that grow inside the MCM-41 mesopores. The analyses presented in this work indicate that the sample with improved structural and magnetic properties would result an attractive porous solid for drug hosting, to be applied in the field of the controlled release of medicaments.

Introducción

Tamices moleculares mesoporosos modificados con óxidos de metales de transición tienen amplias aplicaciones tecnológicas. En este sentido, el Co ha sido muy estudiado por sus interesantes propiedades, entre las que puede mencionarse su buena performance electroquímica en cuanto a su capacidad específica y el hecho que las nanopartículas de Co_3O_4 han exhibido alta capacitancia como electrodos en supercapacitores. Además, óxidos de Co soportados en materiales mesoporosos han sido utilizados como catalizadores en la reacción de Fischer Tropsch, para la combustión de compuestos orgánicos volátiles [1] y otro gran número de reacciones [2]. En vista de su importancia tecnológica, la síntesis de sistemas magnéticos con dimensiones a nanoescala atrae la atención en el campo de la investigación y, particularmente, en biomedicina [3]. Una de las más importantes características de estos sistemas es que puede controlarse el tamaño de las partículas desde unos pocos nanómetros a decenas de nanómetros. Así, pueden alcanzarse dimensiones comparables a las de entidades biológicas permitiendo la interacción con éstas y dando lugar a un medio para el etiquetado controlable de las mismas. El hecho que las nanopartículas tengan propiedades magnéticas abriría la posibilidad de manipularlas con un campo magnético externo permitiendo entre otras aplicaciones, llevar drogas específicas a ciertas regiones marcadas del cuerpo como por ej. un tumor. En tanto, los silicatos MCM-41 con estructura mesoporosa altamente ordenada son particularmente adecuados para la síntesis de nanoespecies con propiedades magnéticas altamente dispersas. En este trabajo se presenta el análisis de las nanoespecies de Co depositadas en tamices MCM-41 haciendo foco en su identificación, localización y su relación con las propiedades magnéticas observadas.

Experimental

Síntesis

El material silíceo puro, MCM-41, se sintetizó según lo reportado [4] y luego se modificó con Co por el método de impregnación húmeda utilizando solución acuosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentración adecuada según la carga metálica deseada (1; 2,5; 5; 10 y 15 % p/p). La nomenclatura de los sólidos es: Co/M(x), donde (x) es la carga teórica de Co que desea incorporarse (% p/p).

Caracterización

Los difractogramas de rayos X (DRX) se realizaron en un difractómetro Philips PW 3830 utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) en el rango de 2θ de $1,5^\circ$ to 7° y de 20° a 80° . El contenido de Co se determinó por espectroscopia de ICP utilizando un equipo VISTA-MPX CCD Simultaneous ICP-OES-VARIAN. Las imágenes de SEM se obtuvieron en un JEOL modelo JSM 6380 LV. Las imágenes TEM se obtuvieron en un JEOL modelo JEM-1200 EXII System. Los espectros de Co K-XANES fueron adquiridos en modo transmisión usando un monocromador de Si(111) en la línea D08B-XAFS2 del LNLS (Campinas, Brasil). Los análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se realizaron en un sistema multicanal (SPECS) equipado con una fuente dual de rayos X de Mg/Al modelo XR50. Las medidas de la dependencia de la magnetización con la temperatura se realizaron siguiendo el protocolo de *Zero Field Cooling* (ZFC) y *Field Cooling* (FC), utilizando un magnetómetro Quantum Design SQUID MPMS XL7 con campo estático $\mu_0 H = 10 \text{ mT}$.

Resultados y discusión

La composición química y propiedades físicas de los sólidos sintetizados se presentan en la Tabla 1. Las imágenes TEM y SEM de las muestras elegidas como representativas se presentan en la Figura 1. En estas imágenes se ven los canales paralelos y bien ordenados tanto desde una vista frontal (Figura 1A) como longitudinal (Figura 1B). Los difractogramas de las muestras Co/M(x) se presentan en la Figura 2A y 2B donde el ordenamiento hexagonal de los mesoporos (ya observado por TEM) fue corroborado por la presencia de los 3 picos asignables a los planos (100), (110) y (200) presentes en los patrones a bajo ángulo. En la Figura 2A también puede observarse que la estructura mesoporosa es retenida incluso después de la mayor carga con Co, donde puede verse la presencia de óxidos del metal de mayor tamaño (Figura 2B). Para las muestras con bajas cargas de Co, especies de óxido de este metal llenando los canales pueden verse en las Figuras 1C y 1D obtenidas por TEM, sin embargo,

estas especies no pudieron ser observadas por DRX debido a que las mismas son de un tamaño menor al límite de detección de esta técnica (Figura 2B). Por su parte, las imágenes SEM de las muestras (Figura 1E y 1F) indican que no existe una morfología particular, y que partículas probablemente esféricas son agregadas en partículas secundarias de mayor tamaño que existen en varias formas. Esta morfología irregular resulta como consecuencia de la presencia de los óxidos depositados en la matriz en diferentes puntos de la superficie, que provocan la aglomeración.

Tabla 1: Propiedades estructurales y composición química de los sólidos sintetizados.

Muestra	Área ^a (m ² /g)	a_o (nm)	Dp ^b (nm)	V _{TP} (cm ³ g ⁻¹)	Contenido de Co (% p/p) ^c
MCM-41	996	4,09	3,2	0,70	-
CoM(1)	888	4,18	3,0	0,63	0,80
CoM(2,5)	862	4,25	3,1	0,62	2,20
CoM(5)	862	4,27	3,0	0,64	4,35
CoM(10)	812	4,27	3,0	0,61	8,81
CoM(15)	730	4,03	3,2	0,54	11,90

^a Determinado por BET. ^b Diámetro de poro determinado por BJH.

^c Determinado por ICP.

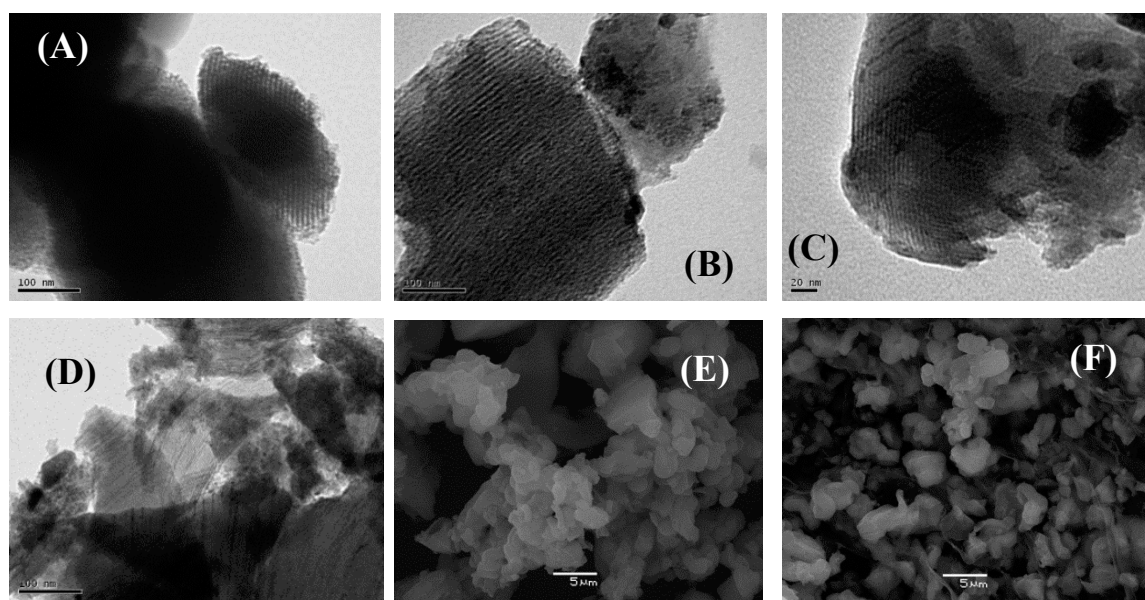


Figura 1: Imágenes TEM de las muestras: (A-B) Co/M(1), (C) Co/M(5), (D) Co/M(15) y SEM de las muestras (E) Co/M(1) y (F) Co/M(15).

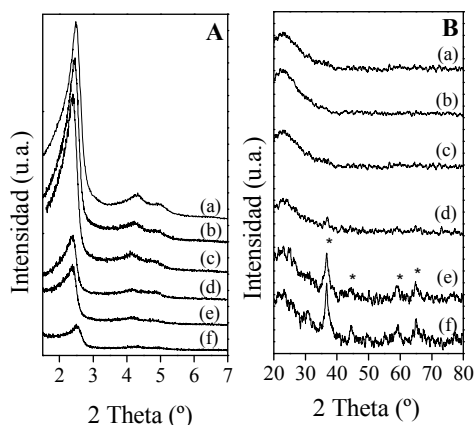


Figura 2: Patrones DRX (A) a bajo ángulo y (B) a alto ángulo de: a)MCM-41; b)Co/M(1); c)Co/M(2,5); d)Co/M(5); e)Co/M(10); f)Co/M(15).

La Figura 3 muestra la región del Co2p de los espectros de XPS de todas las muestras. En estos espectros puede observarse que la transición del Co2p se divide en dos señales, 2p3/2 (780,5 eV) y 2p1/2 (795,4 eV) con un desdoblamiento spin-órbita de alrededor de 15,0 eV [5,6]. Resulta difícil determinar el estado de oxidación de los cationes de Co sólo a partir de los valores de las energías de enlace (BE) de las principales líneas del Co2p, ya que se encuentran valores muy similares para la mayoría de los óxidos de Co y sus hidróxidos (CoO, Co₂O₃, Co₃O₄, CoOOH). Así, se hace necesario considerar la presencia de los picos satélites. En este sentido es generalmente aceptado que la diferencia energética entre las principales líneas del Co2p y sus satélites, está muy

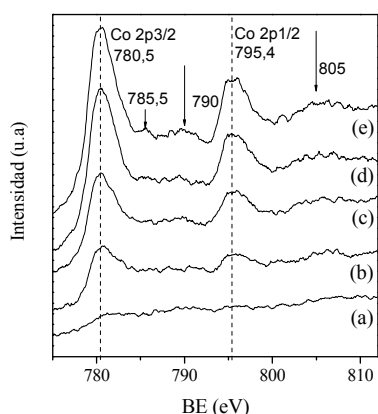


Figura 3: Espectros de XPS en la región del Co2p de las muestras: a)Co/M(1); b) Co/M(2,5); c)Co/M(5); d)Co/M(10), e)Co/M(15).

relacionada con el estado de oxidación de los cationes de Co. Como puede verse en la Figura 3 el ancho de los picos, la distancia entre las señales del Co 2p1/2 y 2p3/2 de alrededor de 15 eV y la distancia entre éstos y sus satélites, indican la co-existencia de Co^{2+} y Co^{3+} en la superficie de los sólidos. Por su parte, de acuerdo a literatura, los dos picos satélites detectados alrededor de 6 eV (785,5 eV) y 9-10 eV (790 eV) sobre la señal Co2p3/2, pueden ser asignados a cationes Co^{2+} y Co^{3+} presentes en la Co_3O_4 formada en la estructura [7]. En este sentido, los espectros de las muestras sintetizadas fueron similares a aquellos del óxido Co_3O_4 , el cual tiene iones de Co^{2+} en posiciones tetraédricas y Co^{3+} en posiciones octaédricas [8]. Estos espectros ya fueron observados en materiales modificados con Co calcinados a altas temperaturas (>673 K), donde los picos satélites de los espectros fueron asociados a la presencia de Co^{3+} en sitios octaédricos presentes en la estructura de la espinela cobaltita formada en el silicato mesoporoso [8]. Por lo tanto, la técnica de XPS permitió confirmar la presencia de óxido de Co en la forma de Co_3O_4 que ya había sido evidenciado por UV-Vis RD en un previo reporte [9].

Tabla 2: Valores de las energías de enlace (BE) y concentración atómica de las muestras sintetizadas.

Sample	Co ^a (% p/p)	Co bulk (% at)	Co/Si bulk	Co2p BE (eV)	Co ^b surf. (% at.)	Co/Si surf.	O 1s BE (eV)	
							from Co_xO_y	from silica
Co/M(1)	0,80	0,27	0,008	780,5	0,14	0,004	530,2 (0,42) ^c	533,4 (99,58) ^c
Co/M(2,5)	2,20	0,76	0,023	779,6	0,29	0,009	530,2 (1,11) ^c	533,2 (98,89) ^c
Co/M(5)	4,35	1,52	0,046	779,9	0,46	0,015	530,5 (2,95) ^c	533,3 (97,05) ^c
Co/M(10)	8,81	3,17	0,098	780,2	1,29	0,039	530,4 (4,05) ^c	533,2 (95,94) ^c
Co/M(15)	11,90	4,38	0,137	780,2	1,92	0,060	530,4 (5,24) ^c	533,3 (94,75) ^c

^a Determinado por ICP. ^b Determinado por XPS. ^c Entre paréntesis figura el porcentaje de composición de cada especie.

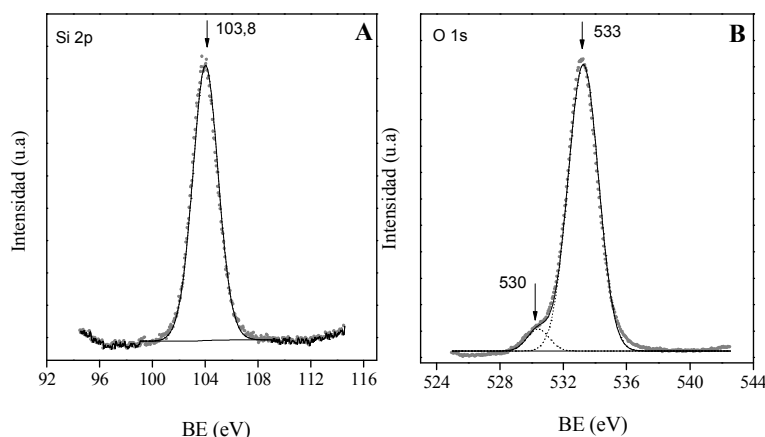


Figura 4: Espectros de XPS de (A) Si 2p y (B) O 1s para la muestra Co/M(15) (tomada como representativa).

Por otra parte, en la Tabla 2 se presentan los valores de la relación atómica Co/Si superficial (determinada por XPS) y *bulk* (determinada por ICP) para todas las muestras. En general, la relación atómica superficial Co/Si puede considerarse como la dispersión relativa de los iones metálicos en la estructura de soportes porosos. Para todas las muestras Co/M(x) esta relación incrementó con el contenido del metal. No obstante, esta relación fue siempre notablemente menor a la relación atómica Co/Si *bulk*, dando indicios de la incorporación de las especies de Co dentro de los canales de la estructura [10]. Estos resultados son acordes a lo observado por TEM donde los canales mesoporosos de la matriz sílicea se vieron llenos de las especies de óxidos de Co. En la Figura 4 se muestran los espectros de XPS en la región del Si2p y del O1s de la muestra Co/M(15) tomada como representativa. El valor de BE del Si de 103,8 eV es típico de la sílice mesoporosa MCM-41. Por su parte, el espectro del O1s consta de dos componentes con BE a 530 eV y 533 eV correspondientes a O presente en especies de óxidos de Co y a O presente en las especies síliceas de la matriz,

respectivamente. En la Tabla 2 puede verse que la contribución a la señal del O1s de la matriz fue siempre mayor que la correspondiente a la de los óxidos. Este hecho es otra evidencia de la presencia de las especies de Co en el interior de los canales de la estructura. Sin embargo, un ligero incremento en la contribución de esta señal, por parte del O de los óxidos se observa cuando la carga del metal aumenta, sugiriendo que también aumenta la presencia de los mismos en la superficie.

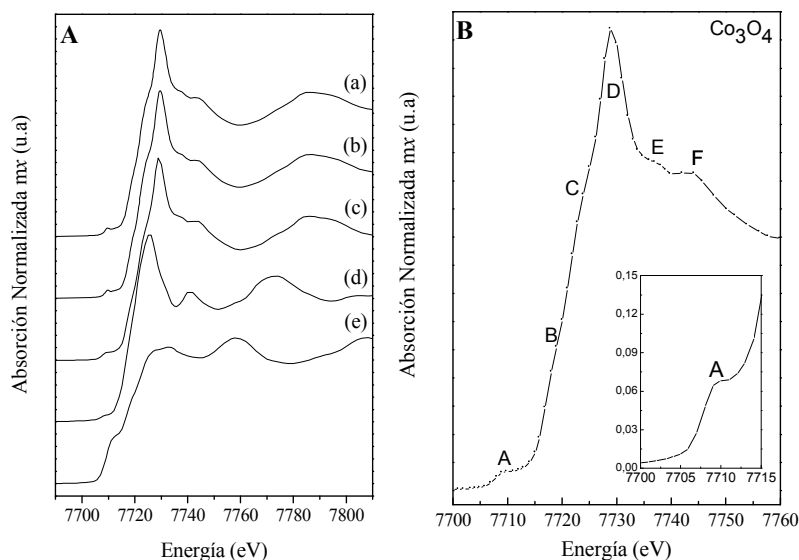


Figura 5: (A) Espectros XANES en el borde del Co K para las muestras: (a) Co/M(5), (b) Co/M(10) y para los compuestos standard usados como referencias (c) Co_3O_4 , (d) CoO y (e) Co^0 . (B) Espectro XANES del óxido Co_3O_4 y sus características más importantes.

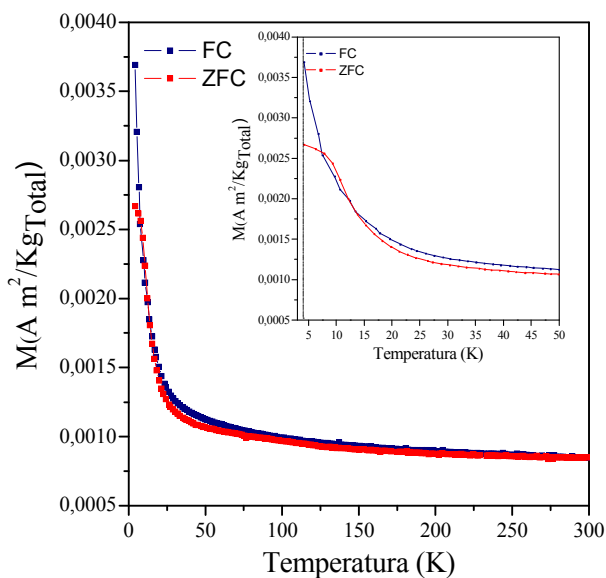


Figura 6: ZFC y FC para la muestra Co/M(2,5).

dispersión múltiple. Estas son las características principales del espectro Co K XANES de la espinela Co_3O_4 , y como puede observarse en la Figura 5A los espectros de las dos muestras Co/M(x) se corresponden con el espectro estándar del óxido Co_3O_4 . De esta manera, como se evidenció por las otras técnicas, la presencia del óxido Co_3O_4 en la estructura MCM-41 pudo confirmarse.

En un reporte previo [9], el análisis de las curvas de magnetización presentó un máximo para la muestra Co/M(2,5). Para continuar con el estudio de esta muestra, se midieron las curvas de *zero-field-cooling* (ZFC) y *field-cooling* (FC) medidas con un campo de 0,01 T (Figura 6). Un comportamiento

Los espectros XANES de las muestras Co/M(5), Co/M(10) y de algunas sustancias usadas como referencia (Co_3O_4 , CoO y Co metálico) se presentan en la Figura 5. Es conocido que a temperatura ambiente este óxido tiene iones Co en sitios tetraédricos y octaédricos en una relación $\text{Co}^{+2}[\text{Co}^{+3}_2]\text{O}_4$, y que los iones Co^{+2} tetraédricos del mismo son diferentes a aquellos octaédricos del óxido CoO [11,12]. Para la espinela analizada el pre-pico A es atribuido a la transición $1s-3d$ característica del Co^{+2} tetraédricamente coordinado [13], debido a que ésta no

está permitida cuando hay un centro de inversión en el catión de metal como es el caso en coordinación octaédrica no distorsionada. Además, el pre-pico en este espectro se asigna al Co^{+2} tetraédrico [14] dado que es más intenso que aquel del Co^{+3} octaédrico. Este hecho se debe a que el campo ligando tetraédrico permite transición dipolar mientras que en la simetría octaédrica sólo está permitida la transición cuadrupolar $1s-3d$ [15]. Además, el pre-pico del sitio octaédrico es usualmente más ancho que el correspondiente al sitio tetraédrico [14,15]. De acuerdo a lo reportado [6], la región A del pre-pico corresponde a la transición $1s-3d$, los hombros B y C a las contribuciones de dispersión múltiple conjuntamente con la transición $1s-4s$ [14], el pico D a la transición dipolar permitida $1s-4p$, y las resonancias E y F a contribuciones de

reversible es observado a temperaturas mayores a 150 K. En cambio, a temperaturas menores, el sistema magnético muestra irreversibilidad con un máximo a 4 K en la curva de ZFC correspondiente a la Temperatura de Bloqueo (T_B), la cual está asociada a una distribución de temperaturas de bloqueo de nanopartículas de diferente tamaño. Takada y col. [16] reportaron que nanopartículas superparamagnéticas de Co_3O_4 de 3 nm de tamaño, dispersas en una matriz de SiO_2 amorfa presentaron una T_B de alrededor de 3,4 K. En este sentido, la T_B de 4 K observada para la muestra Co/M(2,5) permitiría inferir un tamaño para las nanopartículas de Co_3O_4 consistente con la presencia de las mismas dentro de los mesoporos de la estructura MCM-41. Este análisis es consistente con lo evidenciado por las otras técnicas. Así, considerando el comportamiento magnético buscado para la posterior aplicación de los sólidos en la liberación controlada de fármacos, la carga teórica del 2,5 %p/p resultaría en un material adecuado para alojar medicamentos en su estructura.

Conclusiones

Los análisis dieron cuenta de la presencia de óxidos de Co en los poros de la mesoestructura. Las regiones más oscuras en las imágenes de TEM evidenciaron que los canales se encuentran llenos de las especies de óxido del metal. No obstante, para las mayores cargas, nanopartículas de Co_3O_4 en la superficie externa también se observaron. XPS evidenció la co-existencia de Co^{2+} y Co^{3+} en la superficie, asignados a la presencia de la espinela cobaltita formada (Co_3O_4). La relación atómica superficial Co/Si fue notablemente menor a la *bulk* indicando que el Co está mayormente incorporado en los canales de la estructura. Por comparación de los espectros XANES de las muestras y de sustancias standard de Co se corroboró que nanopartículas de Co_3O_4 están presentes en los sólidos sintetizados. Finalmente, los resultados de la caracterización y la presencia de una T_B de 4 K para la muestra Co/M(2,5), sugirió que los *clusters* y pequeñas nanopartículas de Co_3O_4 formadas en los mesoporos de la estructura MCM-41 son responsables de la notable contribución superparamagnética.

Agradecimientos

Los autores agradecen a UTN-FRC y CONICET por el soporte financiero. También agradecen a ANPCyT por la compra del SPECS instrumento de sistema multicanal (PME8-2003).

Referencias

- [1] A. Firouzi, D. Schaefer, S. Tolbert, G. Stucky, B. Chemelka. J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 9466-9477.
- [2] C. Dickinson, W. Zhou, R. Hodgkings, Y. Shi, D. Zhao, H. He. Chem. Mater. 18 (2006) 3088-3095.
- [3] B. Barbara. Solid State Sci. 7 (2005) 668-681.
- [4] V. Elías, M. Crivello, E. Herrero, S. Casuscelli, G. A. Eimer, J. Non-Cryst. Solids 355 (2009) 1269-1273.
- [5] J. Marco, J. Gancedo, M. Gracia, J. Gautier, E. Ríos, H. Palmer, C. Greaves, F. Berry. J. Mater. Chem. 11 (2001) 3087-3093.
- [6] A. La Rosa-Toro, R. Berenguer, C. Quijada, F. Montilla, E. Morallón, J. Vázquez. J. Phys. Chem. B 110 (2006) 24021-24029.
- [7] B. Ernst, S. Libst, P. Chaumette, A. Kiennemann. Appl. Catal. A. 186 (1999) 145-168.
- [8] Y. Feng, L. Li, S. Niu, Y. Qu, Q. Zhang, Y. Li, W. Zhao, H. Li, J. Shi. Appl. Catal. B 111-112 (2012) 461-466.
- [9] N. Cuello, V. Elías, M. Crivello, M. Oliva, G. Eimer. J. Solid State Chem. 205 (2013) 91-96.
- [10] V. Elías, E. Sabre, E. Winkler, M. Satuf, E. Rodríguez-Castellón, S. Casuscelli, G. Eimer, Micropor. Mesopor. Mat. 163 (2012) 85-95.
- [11] X. Liu and Charles T. Prewitt, Phys. Chem. Minerals 17 (1990) 168-172.
- [12] M.F.F. Lelis, A.O. Portob, C.M. Gonçalves, and J.D. Fabris, J. Magn. Magn. Mater. 278 (2004) 263-269.
- [13] A. Serrano, E. Fernandez Pinel, A. Quesada, I. Lorite, M. Plaza, L. Pérez, F. Jiménez-Villacorta, J. de la Venta, M. S. Martín-González, J. L. Costa-Krämer, J. F. Fernandez, J. Llopis, and M. A. García, Phys. Rev. B 79 (2009) 144405 (1-5).
- [14] L. Bai, M. Pravica, Y. Zhao, C. Park, Y. Meng, S.V. Sinogeikin and G. Shen, J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 435401 (1-7).
- [15] T. Yamamoto, X-Ray Spectrom. 37 (2008) 572-584.
- [16] S. Takada, M. Fujii, S. Kohiki, T. Babasaki, H. Deguchi, M. Mitome, M. Oku. Nano Lett. 1 (2001) 379-382.