

Nanopartículas de $MgFe_2O_4$ preparadas por el método del complejo del malato-nitrato activas bajo luz solar

Medina Mendoza Manuel¹, Angeles Beltrán Deyanira^{1*}, Collins Martínez Virginia Hidolina³,
López Medina Ricardo²

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Laboratorio de Química de Materiales,

²Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C. P. 02200. México.

³Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Depto. Ingeniería y Química de Materiales, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, C P. 31136, Chihuahua, Chih. México.

*Autor para correspondencia: dab@correo.azc.uam.mx

Recibido:

21/junio/2017

Aceptado:

29/agosto/2017

Palabras clave

$MgFe_2O_4$, nanotecnología

Keywords

$MgFe_2O_4$, nanotechnology

RESUMEN

En este trabajo se sintetizó ferrita magnesio nanoestructurada por el método del complejo del malato-nitrato a partir de $Mg(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ y empleando como agente acomplejante ácido málico. El complejo formado se analizó por termogravimetría (TGA) para establecer su tratamiento térmico. La muestra obtenida se caracterizó por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia UV-vis, microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EED) y fisorción de nitrógeno. Los resultados muestran que el material es cristalino y con características propias de un fotocatalizador.

ABSTRACT

In this work, nanostructured magnesium ferrite was synthesized by the malate-nitrate complex method from $Mg(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ and using malic acid as a complexing agent. The formed complex was analyzed by thermogravimetry (TGA) to establish its thermal treatment. The sample obtained was characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-vis spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and nitrogen physisorption. The results show that is a crystalline material with photocatalytic features.

Introducción

En el campo de la fotocatalisis heterogénea se requiere de materiales que se activen bajo la luz solar y el incremento de su eficiencia está correlacionado con los avances en la nanotecnología ya que esta permite controlar su tamaño, forma y morfología, la $MgFe_2O_4$ ha sido poco estudiada como fotocatalizador alternativo al ampliamente estudiado TiO_2 , en la actualidad se cuenta con solamente 12 publicaciones relacionadas con sus propiedades fotocatalíticas contra 13,641 para el TiO_2 de acuerdo a Thomson ISI Web of Science. Adicionalmente, la ferrita de magnesio cae en una categoría que es presentada de manera más caótica en la literatura disponible que la de otras ferritas más ampliamente estudiadas por sus propiedades catalíticas (Kharisov et al., 2014).

La ferrita de magnesio es una mezcla altamente dispersa o solución sólida de los óxidos MgO y Fe_2O_3 en una relación molar 1:1, lo que implica que su método de síntesis debe asegurar que se mantenga una relación 1:2 de los cationes Mg^{+2} y Fe^{+3} y también garantizar su adecuada dispersión. Además, en la síntesis de nanopartículas se debe tener especial cuidado en el tratamiento térmico de su precursor, ya que el empleo una temperatura menor a la mínima requerida no produciría la fase deseada y con el empleo de una temperatura mayor se corre el riesgo de sinterización con el subsecuente aumento de tamaño de partícula.

El objetivo de este trabajo es sintetizar ferrita nanoestructurada de magnesio sin impurezas detectadas por análisis de DRX y que sea activa bajo el espectro de la luz solar con el fin de determinar su potencial para ser utilizada en aplicaciones fotocatalíticas.

Metodología

Método de síntesis empleado

Se toma como base lo reportado por (Doi et al., 2014; Marcilly et al., 1970) realizando modificaciones en el método de secado del precursor, su pulverizado y su tratamiento térmico, a continuación, se describe el método de síntesis.

Síntesis del precursor de $MgFe_2O_4$

1.587 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 5.000 g de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y 2.489 g de ácido málico, es decir, una relación molar 1:2:3 se disolvieron en 25 ml de agua desionizada, la mezcla se agitó por 5 min y posteriormente se secó con agitación en una parrilla de calentamiento entre 70 y 75 °C, cuando el residuo se secó en apariencia se continúa con su secado,

ahora en una estufa a 95 °C por 2 h y posteriormente bajo vacío entre 70 y 75 °C por 1 h, el residuo se pulverizó en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y homogéneo. El diagrama de flujo de la síntesis de este precursor se muestra la figura 1 y su fórmula, de acuerdo a la cantidad estequiométrica de reactivos empleada se muestra en la figura 2, Este precursor se etiqueta como $MgFe_2O_4$ -AM-S/C y se caracteriza por análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés), empleando un flujo de aire de 10 ml/min y una rampa de calentamiento de 10 °C/min en un equipo TA Instruments Modelo SDT Q600, el termograma obtenido se muestra en la figura 3.



Figura 1. Diagrama de flujo para la preparación del precursor $MgFe_2O_4$ -AM-S/C.

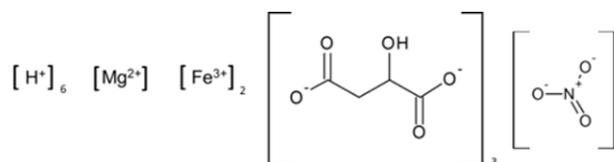


Figura 2. Fórmula química del precursor $MgFe_2O_4$ -AM-S/C.

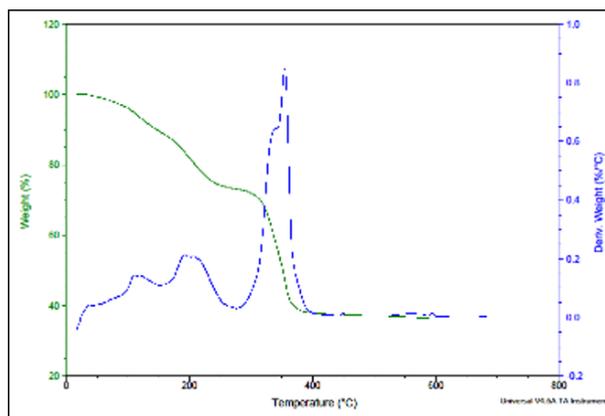


Figura 3. Termograma del precursor de $MgFe_2O_4$ -AM-S/C.

Tratamiento térmico del precursor

En el termograma del precursor se observan dos pérdidas de masa significativas, a fin de asegurarse que se lleven a cabo los procesos que implican estas pérdidas se establece un tratamiento térmico a 250 °C por 2 horas y 400 °C por 2 horas, la muestra resultante se etiquetó como MgFe₂O₄-AM.

Resultados y discusión

Análisis por DRX

La muestra obtenida se analizó por DRX en un equipo Philips X'pert empleando una longitud de onda de 1.54060 Å (Cu-Kα1), su difractograma se indexa a la carta JCPDS número 71-1232 y se muestra en la figura 4, de acuerdo a este análisis únicamente se encuentra presente MgFe₂O₄ en su fase espinela. Se determinó también el tamaño de cristal del material empleando la ecuación de Scherrer, los parámetros utilizados se muestran en la tabla 1. El tamaño de cristal promedio es de 26.5 nm lo que indica que el material obtenido es nanocrystalino.

Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis

Una vez que se confirmó que se obtiene la fase pura de MgFe₂O₄ la muestra se caracteriza por espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis. Esta técnica de caracterización es fundamental para determinar el espectro de trabajo del material para ser utilizado como fotocatalizador. En la figura 5 se presenta el espectro UV-vis de la función de reflectancia difusa de la muestra y su comportamiento para una transición directa empleando el modelo de Tauc.

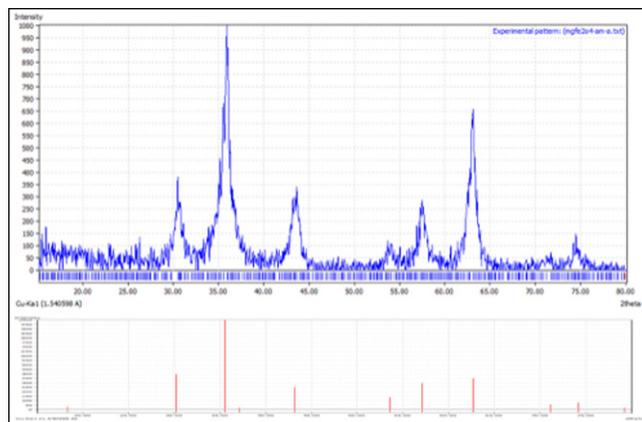


Figura 4. Espectro de DRX y su indexación a la fase MgFe₂O₄.

Tabla 1. Tamaño de cristal de la ecuación de Sherrer y parámetros utilizados.

λ (Å)	Factor de forma	FWHM (° 2θ)	Posición de l pico (° 2θ)	Tamaño de cristal (nm)
1.54060	0.9	0.3149	35.804	26.5

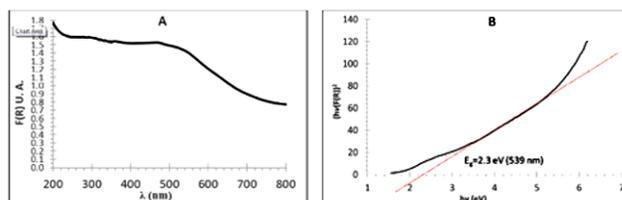


Figura 5. A. Espectro de la función de reflectancia UV-Vis y B. estimación del ancho de banda prohibido con el modelo de transición directa.

Los valores de reflectancia fueron convertidos en términos de absorción utilizando la función de reflectancia de Kubelka-Munk. Para determinar el ancho de banda prohibida se emplea el modelo de transición directa extrapolando la parte lineal de $(hvF(R))^2$ vs hv hasta las abscisas, se emplea este modelo ya que es el reportado por (Shen et al., 2013; Manikandan et al., 2015; Agú et al., 2014; Köferstein et al., 2013).

El “band gap” para este material es de alrededor de 2.3 eV que corresponde a la energía de fotones de 539 nm, resultado que es consistente con lo reportado por (Köferstein et al., 2013) de 2.10 a 2.38 eV y (Agú et al., 2014) de 2.27 a 2.37 eV y esto lo convierte en un candidato con potencial para ser empleado como fotocatalizador.

Microscopía Electrónica de Barrido

La muestra se analizó por microscopía electrónica de barrido en un equipo Marca Zeiss modelo SUPRA 55 VP, la micrografía obtenida se presenta en la figura 6, en esta se observa que el material presenta una morfología aglomerada con partículas esferoidales, de entre unos 50 a 70 nm de diámetro con lo que se confirma que se obtiene un material nanoestructurado. El que tamaño de partícula sea mayor que el tamaño de cristal obtenido por DRX indica que cada partícula tiene más de un dominio cristalino y de acuerdo con los datos experimentales obtenidos se tendrían en promedio unos 11.6 cristales/partícula.

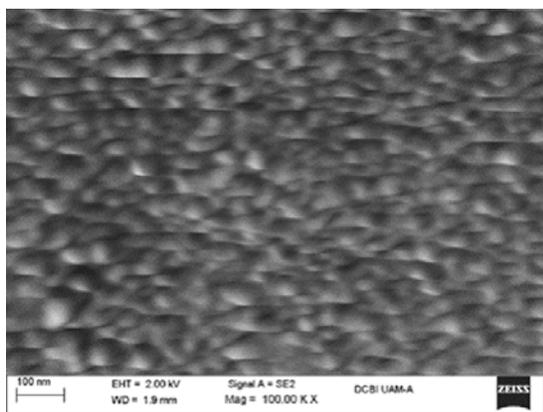


Figura 6. Micrografía SEM de la muestra $MgFe_2O_4$ -AM.

Mapeo EDS-SEM

Se realizó mapeo por EDS-SEM a la muestra, el cual se presenta en la figura 7.

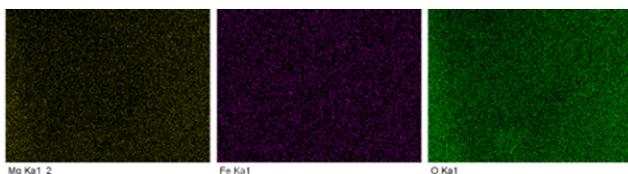


Figura 7. Mapeo EDS SEM de la muestra $MgFe_2O_4$ -AM.

Se observa que el Fe y el Ca se encuentran distribuidos homogéneamente a lo largo de toda la muestra, lo que concuerda con su análisis de DRX en que se indica que únicamente se tiene $MgFe_2O_4$ en su fase espinela.

Área BET (Brunauer, Emmett y Teller) e Isoterma de Adsorción.

Las propiedades texturales del material están relacionadas con su tamaño de partícula y este a su vez está ligado con el método de síntesis empleado.

Se analizó la muestra por fisiorción de nitrógeno en un equipo marca Micromeritics modelo ASAP2020.

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra se presenta en la figura 8. La cual de acuerdo con la clasificación (IUPAC, 2015) corresponde a un tipo IV, evidencia de que el material es mesoporoso, con un bucle de histéresis H1, este último asociado a materiales porosos que consisten en aglomerados o compactos de forma regular y distribución de tamaño de poros estrecha (Faraldos y Goberna, 2011). El resumen de sus propiedades texturales se muestra en la tabla 2.

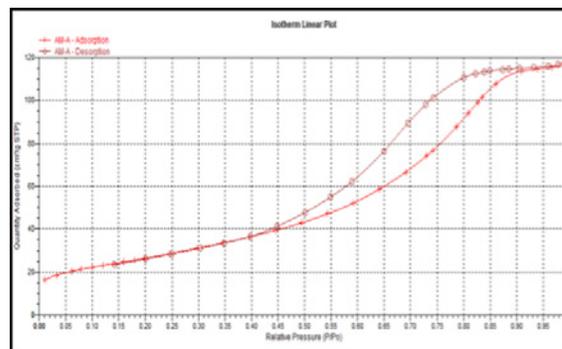


Figura 8. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra $MgFe_2O_4$ -AM.

Tabla 2. Resumen de las propiedades texturales de la muestra $MgFe_2O_4$ -AM.

Área BET [m^2/g]	Volumen de poro [cm^3/g]	Tamaño de poro BET [Å]
96.01	0.1804	75.2

Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas de $MgFe_2O_4$ en su fase espinela por el método del complejo del malato-nitrato sin detectar la presencia de otras fases y con un tamaño de cristal de 26.5 nm por lo que el material es nanocrystalino, su band gap es de 2.3 eV por lo que tiene potencial para ser empleado en aplicaciones fotocatalíticas como en la degradación de contaminantes en agua y aire, así como en la producción de hidrógeno a partir de agua. Su micrografía SEM muestra que el material presenta una morfología aglomerada con partículas esféricas, de entre unos 50 a 70 nm de diámetro por lo que es un material nanoestructurado con 11.6 cristales/partícula, el mapeo EDS muestra que el Fe y el Mg se encuentran distribuidos homogéneamente lo que concuerda con su análisis de DRX en que se indica que únicamente se tiene la fase $MgFe_2O_4$, su área superficial BET es de 96 m^2/g y es un material mesoporoso.

Como trabajo de investigación futuro la muestra será analizada por microscopía electrónica de transmisión (MET) a fin de complementar el estudio de su tamaño de cristal y se evaluará su actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno a partir de agua.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de estudios de doctorado No. 601527 para el desarrollo de este proyecto.

Al laboratorio de Química de Materiales, al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica y al Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco.

Referencias

Agú, U. A., Oliva, M. I., Marchetti, S. G., Heredia, A. C., Casuscelli, S. G., & Crivello, M. E. (2014). Synthesis and characterization of a mixture of CoFe_2O_4 and MgFe_2O_4 from layered double hydroxides: Band gap energy and magnetic responses. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 369: 249-259.

Doi, A., Matsushima, S., Obata, K., Maeda, R., Kajima, A., & Kobayashi, K. (2014). Preparation of magnesium ferrite by a malic acid complex. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 122: 645-648.

Faraldos, M., & Goberna, C. (2011). Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales. 2ª Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, p. 624-634.

IUPAC. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *IUPAC & De Gruyter*. 87: 1051-1069.

Kharisov, Boris I., Dias, H. V. Rasika, & Kharissova, Oxana V. (2014). Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian Journal of Chemistry*. (Artículo en prensa).

Köferstein, R., Walther, T., Hesse, D., & Ebbinghaus, S. G. (2013). Preparation and characterization of nanosized magnesium ferrite powders by a starch-gel process and corresponding ceramics. *Journal of Materials Science*, 48: 6509-6518.

Manikandan, A., Durka, M., Seevakan, K., & Antony, S. A. (2015). A Novel One-Pot Combustion Synthesis and Opto-magnetic Properties of Magnetically Separable Spinel $\text{Mn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) Nanophotocatalysts. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 28: 1405-1416.

Marcilly, C., Courty, P., & Delmon, B. (1970). Preparation of Highly Dispersed Mixed Oxides and Oxide Solid Solutions by Pyrolysis of Amorphous Organic Precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, 53: 56-57.

Shen, Y., Wu, Y., Li, X., Zhao, Q., & Hou, Y. (2013). One-pot synthesis of MgFe_2O_4 nanospheres by solvothermal method. *Materials Letters*, 96: 85-88.