

# ESTUDIO DEL EFECTO DEL TAMAÑO EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

## STUDY OF THE EFFECT OF THE SIZE IN THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ NANOPARTICLES

S. Menchaca-Nal <sup>a</sup>, C. L. Londoño-Calderón <sup>a</sup>, D.C. Pardo-Saavedra <sup>b</sup>,  
L. G. Pampillo <sup>b</sup>, L. M. Socolovsky <sup>b</sup>, R. Martínez-García <sup>a</sup>.

<sup>a</sup>Grupo de Síntesis y Caracterización de Materiales Nanoestructurados – Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología ITPN-CONICET – Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires – Argentina

<sup>b</sup>Laboratorio de Sólidos Amorfos – INTECIN – CONICET – Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires – Argentina

Recibido: 20/11/2013; aceptado: 04/07/2014

Se estudió como afecta el tamaño de nanopartículas de ferrita de cobalto en el desorden cristalino por efecto de superficie. Las nanopartículas se obtuvieron por el método de coprecipitación de sales. Para controlar el tamaño realizaron diferentes tratamientos térmicos posteriores a la síntesis. La estructura cristalina y la morfología se evaluaron por medio de Difracción de rayos-X y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución. Los resultados obtenidos demuestran en forma cuantitativa, cómo la variación en la relación superficie/volumen es responsable de las deformaciones presentes en las nanoestructuras.

*Palabras clave:* ferrita de cobalto, nanopartículas, DRX, HR-TEM.

In this work we studied the effect of the size of cobalt ferrites magnetic nanoparticles in the crystalline clutter by surface effects. The salts coprecipitation method is used to obtain the nanoparticles and the size control is achieved making thermal treatments on the obtained powders of the synthesis. For the structural study and the characterization of the samples we used X-Ray Diffraction and High Resolution Transmission Electron Microscopy. The results demonstrated quantitatively, how the variation in the surface/volume ratio is responsible for the distortions present in the nanostructures.

*Keywords:* cobalt ferrites, nanoparticles, XRD, HR-TEM.

### I. INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas de ferritas de cobalto o (NPs  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) han sido ampliamente utilizadas en los últimos años en diversas áreas de la ciencia y la tecnología [1, 2]. La síntesis de estas Nps y el aprovechamiento de sus propiedades magnéticas, resulta uno de los principales atractivos para aplicaciones en nanotecnología.

NPs  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  han mostrado ser buenos candidatos para la captura y remoción (debido a sus propiedades magnéticas) de metales pesados tales como el As, que es uno de los principales contaminantes de las aguas (subterráneas) en la Argentina [3, 4]. El mecanismo de captura es mucho más eficiente cuanto mayor sea el área de las nanopartículas, ya que la superficie, que es el elemento reactivo, representa un elevado porcentaje del volumen total. Por lo tanto, resulta óptimo obtener materiales con una relación superficie/volumen donde tenga más peso la superficie [5].

El objetivo principal de este trabajo es estudiar el efecto del tamaño de Nps sobre los parámetros de red (método de Cohen) y las deformaciones de la red cristalina de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (métodos de Single Line y Williamson-Hall). Nuestros resultados sugieren que la variación de dichos parámetros, está asociada al desorden cristalino por efectos de superficie.

*rmartinez@fi.uba.ar*

### II. PARTE EXPERIMENTAL

Las NPs  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  fueron obtenidas por el método de coprecipitación de sales [6]. El control del tamaño de la NP se logró mediante tratamientos térmicos posteriores a la síntesis.

La coprecipitación se realizó mezclando cloruros de hierro (III) y cobalto (II) en disolución acuosa, empleando como agente precipitante hidróxido de sodio. Se gotea la mezcla de sales sobre la base, lentamente y con agitación vigorosa. Una vez añadida la mezcla de sales, se mantiene la agitación y se fija la temperatura a 80°C por dos horas (digestión de la muestra). Después de precipitadas, las NPs  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  fueron lavadas, filtradas y secadas a temperatura ambiente. Para controlar el tamaño de las NPs, se realizaron tratamientos térmicos a 80, 300, 500, 700 y 1000 °C durante 5 horas, en atmósfera ambiente.

Para realizar la caracterización estructural y morfológica se empleó un difractómetro, Rigaku D/Max-C con radiación  $K_\alpha$ -Cu y un Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución de la serie JEOL JEM 3010. Las imágenes fueron analizadas por medio del software ImageJ [7]. Para determinar el tamaño de cristalita y las deformaciones promedio, se analizaron más de 100 nanopartículas.

### III. CÁLCULOS, RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los difractogramas de las muestras obtenidas, se presentan en la Fig. 1. Todos los picos de difracción indexados, corresponden a la fase cúbica de ferrita de cobalto [8]. El patrón de difracción de rayos X de polvo (DRX) correspondiente a las muestras tratadas térmicamente a 80, 150 y 300 °C es característico de materiales con poca cristalinidad y pequeño tamaño de partícula. A 80°C, temperatura a la que se realiza el proceso de digestión, ocurre la nucleación de la fase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; el material es prácticamente amorfo, lo que se manifiesta en el perfil del patrón de DRX. Cuando la temperatura aumenta a 150 y 300°C comienza el crecimiento de las partículas, lo que se evidencia por el cambio del perfil de DRX; empiezan a definirse los picos de difracción asociados a los planos cristalinos.

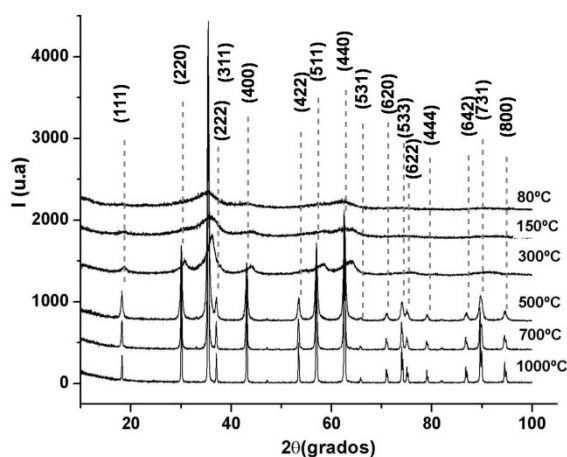


Figura 1. Difractogramas de las Nps  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtenidas a diferentes temperaturas de tratamiento.

Para analizar de forma cuantitativa la relación superficie/volumen, se determinaron para cada una de las muestras estudiadas: el tamaño de cristallita ( $D$ ), las deformaciones ( $e$ ) y el parámetro de red ( $a$ ) (Tabla 1). Para estimar los valores de  $D$  y  $e$  se emplearon los métodos de Single Line (SL) y de Williamson-Hall (WH) [9]. El método SL se basa en las siguientes relaciones matemáticas:

$$\beta_L = \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad (1)$$

$$\beta_G = 4e \tan \theta \quad (2)$$

Donde  $\beta_L$  es el ancho a altura media (FWHM) de la componente lorentziana (de la función Voight),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X,  $\beta_G$  es el FWHM de la componente gaussiana, y  $\theta$  es el ángulo de difracción de Bragg. Para nuestro caso, se procedió a ajustar cada uno de los picos de difracción (ver Fig. 1) por medio de una función Voight (compuesta por una convolución de funciones lorentzianas y gaussianas), que permitió obtener un valor promedio del tamaño de cristallita y de las deformaciones.

Para el método WH, se empleó la relación:

TABLA 1. Valores de tamaño de cristallita ( $D$ ), deformaciones ( $e$ ) y parámetro de red ( $a$ ) de las muestras obtenidas. Se especifica en los casos necesarios el método de obtención de los mismos.

Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Parámetro por cada método	Valor	Desviación Estándar (±)
150	D (nm) TEM	6	2
	e (311)	0.0108	0.0005
	e (220)	-0.011	0.001
	a prom (Å) FFT	8.4	0.2
300	D (nm) TEM	6	3
	e (311)	0.0495	0.003
	e (220)	-0.001	0.07
	a prom (Å) FFT	8.4	0.2
500	D- SL (nm)	33	7
	D- WH (nm)	32	7
	e- SL	0.30	0.1
	e- WH	0.0017	0.0005
	a (Å) Cohen	8.381	0.002
700	D- SL (nm)	94	45
	D- WH (nm)	37	11
	e- SL	0.27	0.04
	e- WH	0.0003	0.0001
	a (Å) Cohen	8.391	0.002
1000	D- SL (nm)	190	103
	D- WH (nm)	129	36
	e- SL	0.27	0.04
	e- WH	0.0003	0.0001
	a (Å) Cohen	8.387	0.001

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + 2e \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (3)$$

Donde  $\beta$  es el FWHM de la función lorentziana de ajuste. En este caso, se linealizó la ecuación (3) y a partir de los valores de pendiente y la ordenada al origen, se determinaron los valores de tamaño de cristallita y deformaciones.

Los cálculos SL y WH, fueron realizados para las muestras sintetizadas a temperaturas entre 500 y 1000 °C. Los DRX correspondientes a las muestras tratadas térmicamente a 150 y 300 °C, presentan una distribución de picos ancha, típicos de materiales con poca cristalinidad. En este caso el análisis Single Line y Williamson-Hall no es apropiado. Para estas muestras, los valores de  $D$  y  $e$  fueron obtenidos a partir de imágenes TEM (ver Fig. 2).

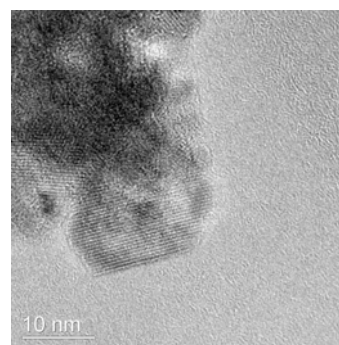


Figura 2. Imagen de TEM de las Nps  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tratadas a 300 °C.

En la Figura 3 se muestra una de las imágenes HR-TEM de las NPs. Por medio de la Transformada Rápida de Fourier (FFT de su nombre en inglés), se identificaron patrones que se corresponden con los planos cristalográficos en la red recíproca (311), (220) y (111) correspondientes a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

A partir de las respectivas distancias interplanares ( $d_{hkl}$ ), se obtuvieron los correspondientes valores de  $e$  según [10]:

$$e = \frac{d_{\text{teórico}} - d_{\text{experimental}}}{d_{\text{teórico}}} \quad (4)$$

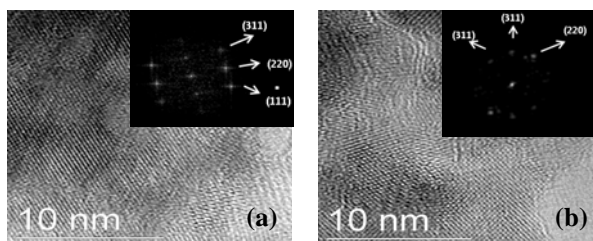


Figura 3. HR-TEM de NPs  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y Transformada de Fourier Rápida (FFT) para (a) muestra sinterizada a  $150^\circ\text{C}$  y (b) muestra sinterizada a  $300^\circ\text{C}$ .

Para las muestras tratadas a  $T \geq 500^\circ\text{C}$ , el parámetro de red  $a$  fue calculado por medio del método de Cohen [11]. En este se establece un ajuste empleando el método de los mínimos cuadrados, a partir de los datos suministrados por los difractogramas, la ley de Bragg y las distancias interplanares para el sistema cristalino en estudio (cúbico en nuestro caso).

Para calcular el valor de  $a$ , para las NPs sintetizadas a  $T \leq 300^\circ\text{C}$ , se emplearon los valores de  $d_{hkl}$  obtenidos a partir de las FFT (ver Fig. 3) y usando la siguiente ecuación [10]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (5)$$

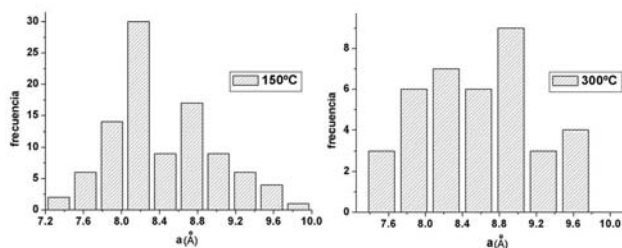


Figura 4. Histogramas de parámetros de red correspondientes a las muestras tratadas a  $150^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ .

Con los valores estimados se construyó un histograma (Fig. 4), que permite visualizar el rango de valores en que se mueve esta magnitud.

De la Tabla 1, se evidencia que el tamaño de partícula, y la relación superficie/volumen, puede ser controlado por medio del tratamiento térmico. Los valores de  $D$ , estimados por los métodos SL y WH, están en concordancia entre ellos. La distribución de tamaños aumenta con la temperatura de tratamiento.

Este efecto, puede estar relacionado con el hecho de que las nanopartículas se sintetizan sin recubrimiento, provocando que las fuerzas electrostáticas y magnéticas, favorezcan la formación de aglomerados en una distribución aleatoria, la cual se vuelve compacta con el tratamiento térmico, generando una alta dispersión en los tamaños. Para nanopartículas más pequeñas, los resultados sugieren que se requiere una temperatura de tratamiento superior a los  $300^\circ\text{C}$ , para lograr un aumento considerable en el tamaño de partícula. Una forma de cuantificar el efecto de la relación superficie/volumen en las deformaciones, es analizando la tendencia de las deformaciones respecto al tamaño de cristalita. Este procedimiento se realizó para valores de  $e$ , estimados por el mismo método. Para las nanopartículas de menor tamaño (tratadas a  $150^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ ), el valor estimado de  $e$  para los planos (311) y (220) evidencia la presencia de esfuerzos de tipo compresivo y tensil (valores negativos para el plano (220) y positivos para el plano (311) de las deformaciones). La tendencia indica que mientras algunos esfuerzos aumentan con la temperatura de tratamiento, otros disminuyen por relajación de la nanoestructuras. Estos resultados evidencian que la energía térmica suministrada hasta  $300^\circ\text{C}$  es suficiente para modificar las tensiones cristalinas del sistema e insuficiente para aumentar el tamaño de partícula.

En el caso de las muestras de mayor tamaño (tratadas entre  $500^\circ\text{C}$  y  $1000^\circ\text{C}$ ), a pesar de que los valores de  $e$  calculados por SL y por WH, muestran una tendencia igual (para NPs con tamaños similares aparecen deformaciones con el mismo valor). El hecho de que las  $e$  para las partículas más grandes sea constante, se debe a que la relación superficie/volumen tiene un valor más cercano al bulk, donde los efectos superficiales dejan de ser importantes. En este caso se puede estimar (a pesar de que se tomaron en cuenta pocos puntos experimentales) que las tensiones disminuyen a medida que aumenta la temperatura de obtención de las muestras. Los resultados sugieren que parece existir un punto crítico en una temperatura cercana a  $700^\circ\text{C}$  donde el cristal se ordena, pues el valor de  $e$  se estabiliza.

Los valores obtenidos de  $a$  para todas las muestras están en concordancia con aquellos reportados en la literatura para la ferrita de cobalto[8]. De los resultados obtenidos se infiere, que el parámetro de red para nanopartículas de mayor tamaño permanece aproximadamente constante. En contraste, para Nps con un tamaño intermedio (sintetizadas a  $500^\circ\text{C}$ ) se evidencia una leve disminución de este valor. Para el caso de las muestras obtenidas con tratamiento térmico a  $150^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$  el valor medio del parámetro de la red se mantiene constante, aunque con una alta dispersión (Fig. 4).

En todas las muestras el valor de  $a$  promedio es muy similar. La dispersión de los parámetros de red es más alta mientras menor sean los tamaños de partícula. Esto se debe a que el efecto del desorden en NPs más pequeñas es más marcado, y es de esperarse que esto se vea en la dispersión del valor de  $a$  (Fig.4) y no en el valor medio.

#### IV. CONCLUSIONES

Se sintetizaron nanopartículas de ferrita de cobalto, por el método de coprecipitación. El tamaño de las nanopartículas fue controlado por medio de diferentes tratamientos térmicos posteriores a la síntesis. Se analizaron los efectos de las deformaciones sobre todas las NPs por diferentes métodos, determinándose que el tamaño de cristalita está directamente relacionado con el valor y el tipo de esfuerzos que experimentan las nanoestructuras. Estos resultados sugieren que la relación superficie/volumen influye directamente en las deformaciones cristalinas. Los efectos de deformación en nanopartículas de pequeño tamaño son procesos complejos que involucran la aparición de esfuerzos de tipo compresivo y tensil en diferentes direcciones cristalográficas. Mientras que en partículas de mayor tamaño son despreciables.

#### V. AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo expresan su agradecimiento a CONICET y ANPCyT por el financiamiento y a LNNano – CNPEM por el uso del microscopio HR-TEM.

#### VI. REFERENCIAS

1. H. Zheng, *Science* **2004**, 303: p. 661.
2. Covaliu, C.I., I. Jitaru, G. Paraschiv, E. Vasile, S. Biriş, L. Diamandescu, V. Ionita, and H. Iovu, *Powder Technology*, **2013**, 237: p. 415-426.
3. T. Yu, Z.X. Shen, Y. Shi, and J. Ding, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**, 14: p. L613.
4. Mandal, B.K. and K.T. Suzuki, *Talanta*, **2002**, 58: p. 201-235.
5. Mohana, D. and C.U.P. Jr., *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 142: p. 1-53.
6. V. Blaskov, V. Petkov, V. Rusanov, L. M. Martinez, B. Martinez, J. S. Munoz, and M. Mikhov, *J. Magn. Mater.*, **1996**, 331(162).
7. C.A. Schneider, W.S. Rasband, and K.W. Eliceiri., *Nature Methods*, **2012**, 9: p. 671-675.
8. *PCPDFWIN - 22-1086*.
9. Mittemeijer, E.J. and U. Welzel, *Z. Kristallogr.*, **2008**, 223: p. 552-560.
10. Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction* **1956**, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
11. Londoño-Calderón, C.L. **2010**, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.