



Síntesis y caracterización de óxidos tipo ferritas de Zn, Cu, Co y Ni mediante el método de Pechini modificado.

Gerbaldo, M. Verónica*; Cuello, Natalia I.; Elías, Verónica R.; Mendieta, Silvia N.; Crivello, Mónica E.

*Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ – UTN – CONICET), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro M. López esq Cruz Roja Argentina, CP 5000, Córdoba, Argentina. *E-mail: mgerbaldo@frc.utn.edu.ar*

Palabras Claves: ferritas, método Pechini, capacidad de oxidación

Resumen

Se sintetizaron óxidos tipo ferritas siguiendo el método de Pechini modificado. Se obtuvieron cuatro series de: Co, Cu, Zn y Ni a los que se varió su temperatura de calcinación (600°C, 800°C y 1000°C).

Se caracterizaron las estructuras por difracción de rayos X; mediante reducción con hidrógeno a temperatura programada se determinaron las especies presentes. Por espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa se calcularon las energías de corte. Exceptuando la ferrita de Zn calcinada a 1000°C todos los materiales serían potencialmente activos en procesos fotocatalíticos empleando radiación visible, ya que su energía de corte es inferior a 3 eV. Las propiedades magnéticas se evaluaron mediante un magnetómetro de muestra vibrante. El aumento de la temperatura de calcinación mejora la magnetización de saturación de las muestras con Cu mientras que, en las series de Co, Ni y Zn disminuye. El campo coercitivo de las ferritas de Co y Cu disminuye a medida que aumenta la temperatura de calcinación, en cambio en las ferritas de Zn mostró un leve aumento. Las ferritas de Ni no mostraron variaciones significativas, podrían encontrarse en un régimen superparamagnéticas. En general todas las muestras presentaron buenas propiedades magnéticas.

Abstract

Oxides like ferrites were sintetized by Pechini method modificado. Four series were obtained, one for each metal: Co, Cu, Zn y Ni varying the calcination temperature (600°C, 800°C and 1000°C).

The structures were characterized by X ray diffraction. The spices in the samples were determinate with temperature programed reduction. The band gap energy was calculated by the Uv-vis spectra with diffuse reflectance. Except the highest calcined temperature Zn ferrite, may be possible to activate the samples with visible light in photocatalytic processes due to their band gap energy are low than 3 eV. Magnetic properties were evaluated by vibrant sample magnetometer. If the calcination temperature increases, the magnetic saturation increases in Cu ferrites. Although, in Co, Ni and Zn ferrites its decreases. The coercivity in Co and Cu ferrites decreases as the calcination temperature increases while in Zn ferrites increases. Ni ferrites do not show significant variations; they could be in a superparamagnetic state. All samples showed good magnetic properties.

Introducción

Los óxidos tipo ferritas presentan amplios usos en función de sus propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas. Dentro de sus principales campos de aplicación se encuentran en motores eléctricos y dispositivos magnéticos [1]. Además, pueden emplearse como catalizadores en reacciones de síntesis y procesos oxidativos como la deshidrogenación de hidrocarburos, descomposición de alcoholes y descomposición del peróxido de hidrógeno. La actividad catalítica de éstos materiales depende de la naturaleza de los cationes presentes en los óxidos y la distribución de las cargas en la estructura [2].

Las ferritas tienen una estructura de espinela, compuesta de óxidos dobles de elementos metálicos con la siguiente estructura: $AO + B_2O_3$. La fórmula general corresponde a AB_2O_4 , siendo A un metal con estado de oxidación +2, tal como los metales de transición, y B un elemento con estado de oxidación +3 [3].

Estos compuestos pueden obtenerse por diversos métodos: sol-gel, coprecipitación, procesos hidrotérmicos o el método de combustión. El proceso sol-gel también conocido como método de los precursores poliméricos fue desarrollado por Pechini en 1967. Durante el proceso de síntesis los ácidos orgánicos multifuncionales utilizados forman quelatos con los iones metálicos, resultando complejos estables y un diol que sirve como solvente en la formación del complejo. Como producto de la reacción de poli esterificación se obtiene una red polimérica tridimensional con la incorporación de complejos metálicos a escala atómica. Éste método posibilita la síntesis de óxidos complejos y estequiometrías controlables a menores tiempos de calcinación, comparados por ejemplo, con la síntesis en estado sólido [4]. Las ferritas tienen propiedades semiconductoras, absorben fotones a longitudes de onda inferiores a su energía de corte. La energía de corte (EC) es la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Dicha excitación produce la formación de un par electrón-hueco en el material. La magnitud de la energía de corte de cada material determina la longitud de onda con la que debe ser irradiado para lograr su activación. La posibilidad de emplear energía solar para excitar el material ocurre cuando la energía de corte del mismo es inferior a 3eV. Materiales con una energía cercana a 2eV utilizan una mayor proporción del espectro solar y tendrían la suficiente energía para dividir el agua [5].

En el presente trabajo se estudiaron cuatro series de ferritas con diferentes metales divalentes (A^{2+}) sintetizadas por el método Pechini con modificaciones en los tiempos y temperaturas de síntesis y calcinación. Cada serie se compone de óxidos de igual catión A^{+2} (Co, Cu, Ni y Zn) y calcinados a diferentes temperaturas (600°C, 800°C y 1000°C) con el objeto de evaluar cómo afecta la temperatura de calcinación en las características del sólido. Dichos materiales se caracterizaron mediante técnicas como difracción de rayos X, espectrofotometría UV-vis con reflectancia difusa, reducción con hidrógeno a temperatura programada y magnetometría de muestra vibrante.

Experimental

Síntesis de materiales

Los materiales se sintetizaron por el proceso sol-gel mediante el método de Pechini modificado. La fuente de los metales empleados (Fe, Zn, Ni, Co y Cu) fue sales de nitratos hidratados ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Se utilizó ácido cítrico y etilenglicol para la formación del éster. Los metales se colocaron en relación molar $A^{+2}:B^{+3}$ 2:1, manteniendo el Fe como metal trivalente, por otro lado la relación ácido: alcohol fue 1:4.

La síntesis se llevó a cabo disolviendo ácido cítrico en 50mL de agua destilada a 60°C con agitación. A esto se le adicionó la sal de hierro. Una vez disueltos todos los componentes se agregó una solución del metal divalente en 50mL de agua destilada. Se mantuvo en agitación durante 2 horas en sistema con reflujo a 60°C. Pasado este tiempo se agregó el etilenglicol. Inmediatamente después, se elevó la temperatura del sistema a 300°C. Al comenzar la evaporación se quitó el sistema de reflujo, formándose



un gel en el proceso. El mismo se calcinó en mufla a 450°C durante 2 horas obteniéndose una espuma sólida, que fue molida en mortero hasta lograr un polvo fino. Dicho polvo fue nuevamente calcinado durante 6 horas a 600°C, 800°C y 1000°C para cada uno de los metales empleados.

Caracterización

Los materiales obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) en un equipo X'Pert Pro-PANalytical, con irradiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54\text{\AA}$; en el rango 2θ de 4° a 80°. La energía de corte de los materiales fue calculada con el espectro UV-visible con reflectancia difusa (UV-vis), los mismos se realizaron en un espectrómetro Jasco UV-visible V-650. Los valores fueron obtenidos de la gráfica de $(h\nu * KM)^2$ vs $(h\nu)$ [5]. La reducción con hidrógeno a temperatura programada (RTP) se realizó en un equipo Micromeritics Chemisorb 2720. Las propiedades magnéticas se evaluaron en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), LakeShore 7300, a temperatura ambiente, el cual aplica un campo magnético máximo de 1,3 T.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos X

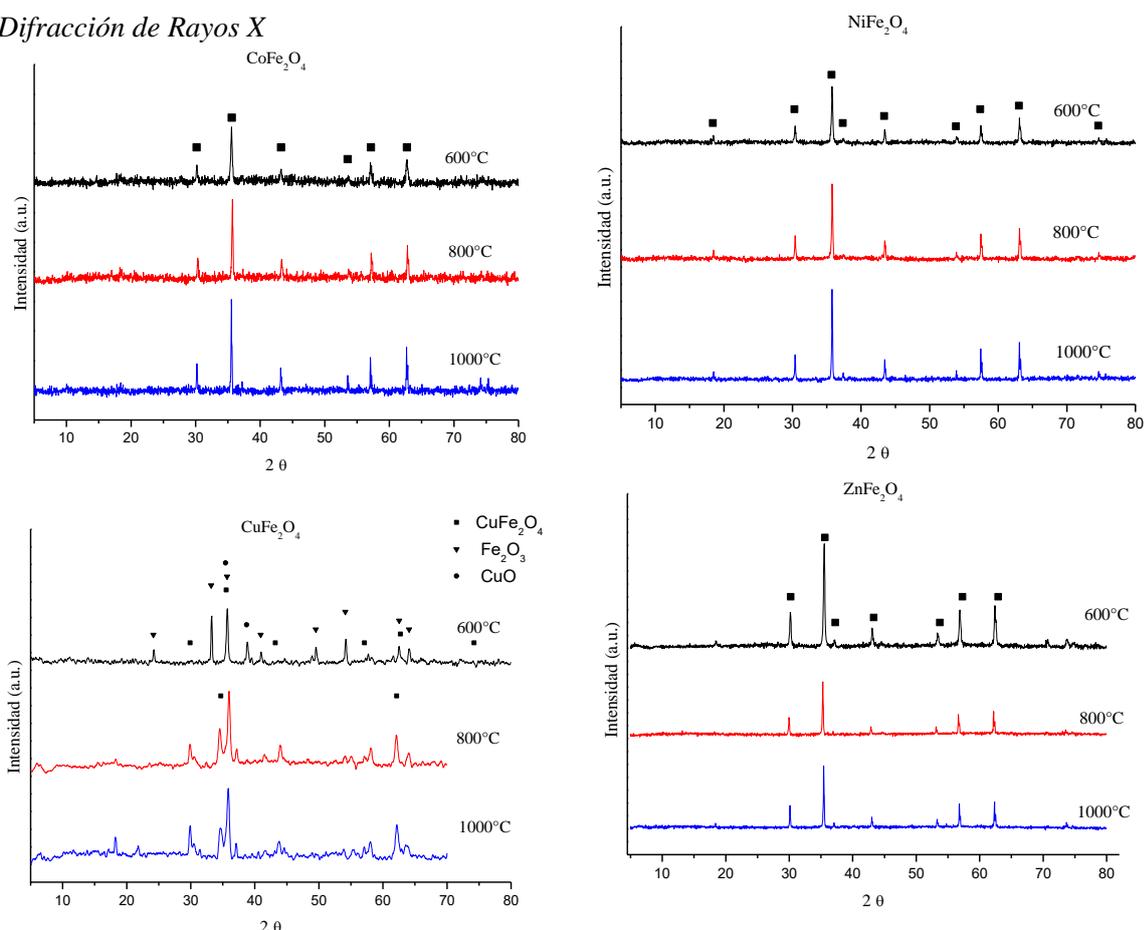


Figura 1. Patrones DRX de las ferritas obtenidas. (■) espinelas (AB_2O_4); (▼) Fe_2O_3 , (●) CuO .

Por medio de DRX se analizó la estructura de los materiales obtenidos. En la figura 1 se muestran los difractogramas correspondientes a cada serie de ferritas. Las posiciones de los picos se contrastaron



con la base de datos del Centro Internacional para Datos de Difracción (ICDD). El patrón correspondiente a la estructura tipo espinela genérica AB_2O_4 se encuentra demarcada con el símbolo (■), coincidiendo con las siguientes ferritas sintetizadas: ferritas de zinc $ZnFe_2O_4$ (01-073-1963), ferritas de cobalto $CoFe_2O_4$ (00-002-1045), ferritas de níquel $NiFe_2O_4$ (01-086-2267), ferritas de cobre $CuFe_2O_4$ (00-003-0870). En la muestra conteniendo Cu y calcinada a $600^\circ C$ se observaron, aparte de la fase espinela, las fases Fe_2O_3 (▼) (01-079-0007), y CuO (●) (00-041-025). En todos los materiales sintetizados mejora la cristalinidad a medida que aumenta la temperatura de calcinación.

UV-Vis con reflectancia difusa

Tabla 1: Energías de Band Gap

Serie	T cal ($^\circ C$)	EC (eV)
$ZnFe_2O_4$	$600^\circ C$	1,93
	$800^\circ C$	1,95
	$1000^\circ C$	3,15
$CuFe_2O_4$	$600^\circ C$	1,55
	$800^\circ C$	1,02
	$1000^\circ C$	0,62
$CoFe_2O_4$	$600^\circ C$	1,89
	$800^\circ C$	1,08
	$1000^\circ C$	0,83
$NiFe_2O_4$	$600^\circ C$	1,55
	$800^\circ C$	1,45
	$1000^\circ C$	1,56

En las ferritas sintetizadas con zinc, la energía de corte aumenta al incrementarse la temperatura de calcinación, indicando que dichos materiales deberán ser irradiados con una energía de mayor longitud de onda para lograr excitar sus electrones. En la serie de níquel se observa que la temperatura de calcinación no afecta a dicho parámetro. Finalmente, la energía de corte de las espinelas de cobre y cobalto disminuye cuando son calcinadas a mayor temperatura. Exceptuando la ferrita de Zn calcinada a $1000^\circ C$, se observa que todos los materiales podrían ser excitados mediante luz visible siendo capaces de actuar como fotocatalizadores ya que posee una EC inferior a $3eV$. Murphy [5] informó que aquellos materiales con una EC cercana a $2eV$ serán capaces de utilizar mayor proporción del espectro solar con suficiente energía para dividir el agua.

Reducción con temperatura programada

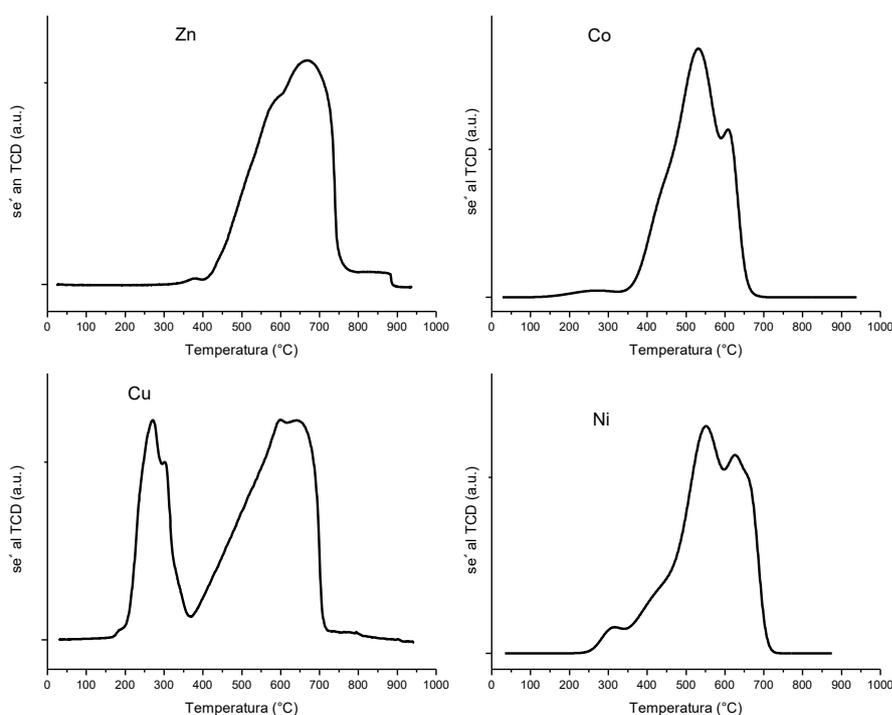


Figura 2. RTP de las ferritas calcinadas a $600^\circ C$.

En la Figura 2 se muestran los datos obtenidos por RTP, como se puede observar los materiales exhiben diferentes perfiles. Mediante deconvolución de los mismos se obtuvieron las señales que corresponden a cada una de las especies presentes en los sólidos sintetizados (no mostrado en la figura). En todos los casos, la señal registrada a menor temperatura se asocia a la reducción del M^{2+} a M^0 y la producción de Fe_3O_4 . Esta última especie luego es reducida a $\alpha-Fe$ a mayores temperaturas [6].

Para el caso de $CuFe_2O_4$ que exhibe un perfil diferente a las otras ferritas, se puede asociar el máximo observado entre 200-400°C a la reducción de $CuFe_2O_4$ a Cu^0 y Fe_3O_4 , mientras que la banda a mayor temperatura se debe a la reducción del hierro encontrado como Fe_3O_4 y Fe_2O_3 (especie determinada por DRX) a Fe [7].

Los picos de reducción del M^{+2} , se observan a 262, 271, 306 y 604°C para $CuFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$ respectivamente.

Magnetometría de muestra vibrante

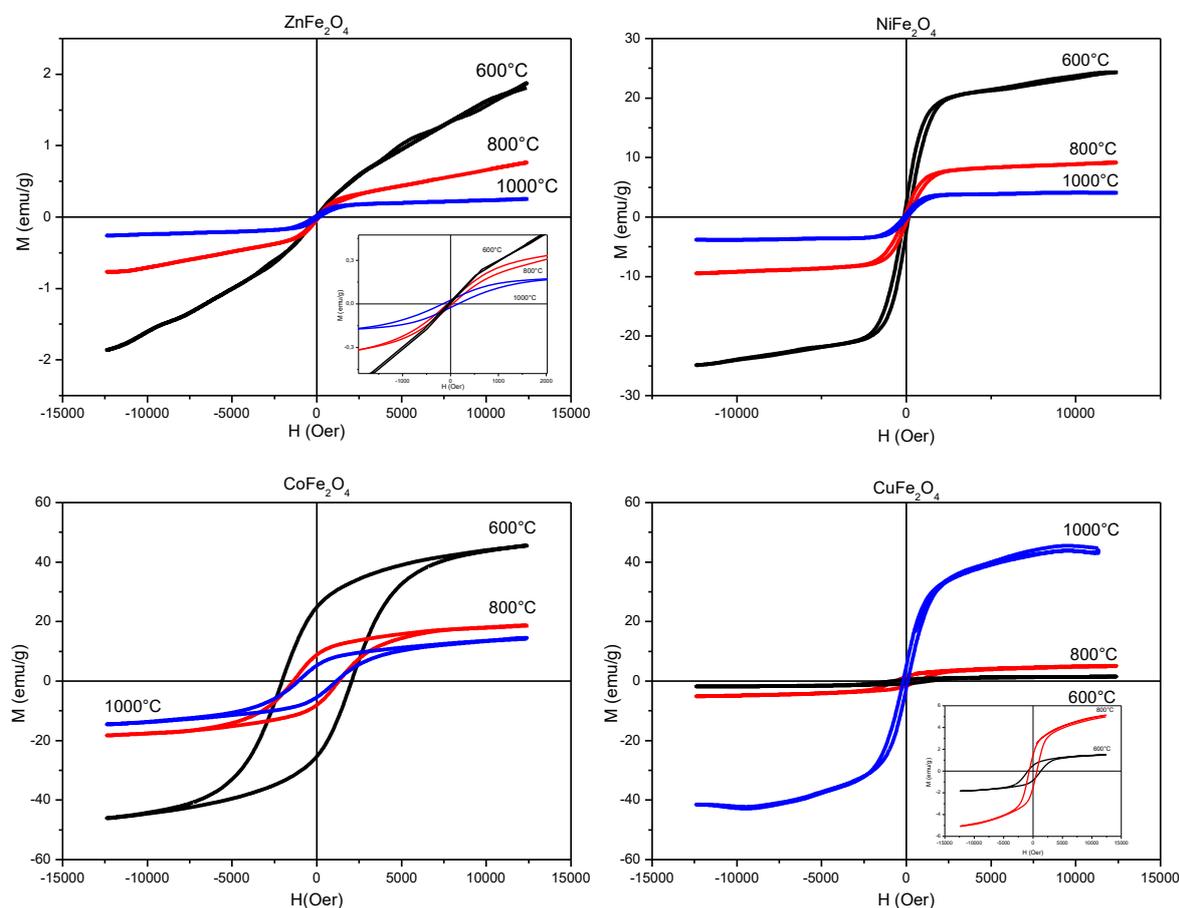


Figura 3. VSM de las síntesis realizadas.

En la figura 3 se muestran las curvas de magnetización en función del campo aplicado a temperatura ambiente de las muestras sintetizadas. A medida que aumenta la temperatura de calcinación, la magnetización de saturación de la serie de Cu aumenta mientras que, en las series de Co, Ni y Zn disminuye. La ferrita de Zn calcinada a 600°C exhibe un comportamiento predominantemente paramagnético mostrando una coercitividad despreciable y ausencia de saturación; mientras que el material calcinado a 1000°C su comportamiento predominante es ferromagnético.



El campo coercitivo en las ferritas de Co y Cu disminuye a medida que aumenta la temperatura de calcinación de las muestras. Las ferritas de Zn en cambio, presentan un pequeño aumento debido a que sería un material ferromagnético. Los materiales con Ni no se presentaron variaciones significativas; podrían encontrarse en régimen superparamagnético.

Conclusiones

Se sintetizaron ferritas de Co, Cu, Ni y Zn siguiendo la ruta de Pechini con modificaciones. Se obtuvieron cuatro series de óxidos, variando la temperatura de calcinación (600°C, 800°C y 1000°C).

Los materiales fueron caracterizados por DRX encontrándose, en todos los casos, la estructura de espinela, típica de las ferritas. La serie de Cu presentó, a 600°C, las fases Fe₂O₃ y CuO segregada de la estructura espinela.

Por RTP se identificaron las reducciones de las especies presentes en los materiales. El perfil de la espinela de cobre es marcadamente diferente a las demás muestras, esto puede asociarse a las fases segregadas, determinadas por DRX. Las ferritas de Cu y Co presentaron las menores temperaturas de reducción.

La energía de corte indica que todos los materiales podrían ser activados mediante radiación visible ya que su EC es menor a 3 eV; exceptuando la ferrita de Zn calcinada a 1000°C que supera dicho valor. Los materiales sintetizados serían potencialmente activos en procesos fotocatalíticos.

Las espinelas sintetizadas presentaron buenas propiedades magnéticas, excepto el material de Zn a 600°C, el cual mejora con el aumento de la temperatura de calcinación. Las ferritas de Co y Cu manifiestan una disminución del campo coercitivo a medida que aumenta la temperatura de calcinación, en cambio en las de Zn se observa un leve aumento. Por otra parte, los materiales de Ni no presentaron variaciones significativas por lo que podrían encontrarse en un régimen superparamagnético. En caso de ser utilizadas como catalizadores para la degradación de contaminantes acuosos, dicha propiedad sería de gran utilidad en la separación magnética del medio de reacción.

El próximo paso será evaluar los materiales sintetizados en procesos de oxidación avanzada con el fin de estudiar su actividad catalítica en el tratamiento de efluentes orgánicos.

Referencias

- [1] E. Z. Hegazy, S. A. Kosaa, Islam H. A. Elmaksoda, J. T. Mojamamia: *Ceramics International* 45 (2019) 7318-7327
- [2] I. Khosravi, M. Eftekhar: *Powder Technology* 250 (2013) 147-153.
- [3] C. Estrada-Moreno, F. Caballero-Briones, C. Guarneros-Aguilar, M. Pacio-Castillo: *Superficies y Vacío* 30(3) 40-45, September 2017
- [4] M. H. Cotillo, G. Picasso, R. Sun-Kou: *Soc. Quím. Perú* vol.83 no.1 Lima ene/mar.2017
- [5] A.B. Murphy: *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 1326-1337
- [6] Y. Ren, L. Lin, J. Ma, J. Yang, J. Feng, Z. Fan: *Applied Catalysis B: Environmental* 165 (2015) 572-578
- [7] L. Ma, R. Wu, H. Liu, W. Xu, L. Chen, S. Chen: *Solid State Science* vol.13 no.12 (2011) 2172-2176