



# Instituto Politécnico Nacional

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y  
Tecnología Avanzada Unidad Legaria.

## “ Estudio de la estabilidad térmica de nanopartículas de cobalto obtenidas en dispersión coloidal”

Tesis que para obtener el grado de Maestría en Tecnología  
Avanzada Presenta:

**Marlene González Montiel**

Directores de Tesis: **Dr. Geonel Rodríguez Gattorno**  
**Dr. Edilso Reguera Ruíz**

Fecha: **2009**



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

SIP-14

*ACTA DE REVISIÓN DE TESIS*

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 11:00 horas del día 11 del mes de diciembre del 2009 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis de titulada:

"Estudio de la estabilidad de nanopartículas de Co obtenidas en dispersión coloidal"

Presentada por el alumno:

**GONZÁLEZ**

Apellido paterno

**MONTIEL**

Apellido materno

**MARLENE**

Nombre(s)

Con registro: 

A	0	8	0	4	9	9
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

**MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA**


Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

**LA COMISIÓN REVISORA**


Directores de tesis

  
Dr. Geonel Rodríguez Gattorno

  
Dr. Edilso Francisco Reguera Ruíz

  
Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora

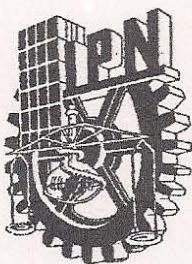
  
Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

  
Dr. José Guzmán Mendoza

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

  
Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora  
CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA  
APLICADA EN TECNOLOGÍA AVANZADA  
DEL IPN





**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México D.F. el día 11 del mes de Diciembre del año 2009, el (la) que suscribe Marlene González Montiel alumno (a) del Programa de Maestría en tecnología Avanzada con número de registro A080499, adscrito a CICATA LEGARIA, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Geonel Rodríguez Gattorno y Dr. Edilso Reguera Ruíz y cede los derechos del trabajo intitulado "Estudio de la estabilidad térmica de nanopartículas de cobalto obtenidas en dispersión coloidal", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección mg-montiel@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Marlene González Montiel

Nombre y firma

# Agradecimientos

Mi reconocimiento y gratitud a mis asesores de Tesis, el Dr. Geonel Rodríguez Gattorno y al Dr. Edilso Reguera Ruiz por los conocimientos que compartieron conmigo, por la paciencia que me otorgaron a lo largo del desarrollo del proyecto y por brindarme su apoyo para continuar adelante.

A la Maestra Bióloga María Esther Sánchez Espíndola y al Dr. En Ciencias Oliver López Villegas muchas gracias por recibirnos con tan buena actitud y amabilidad en sus instalaciones y por brindarnos todas las facilidades y conocimientos en el campo de microscopía electrónica de Transmisión en la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del IPN.

Al Laboratorio de Microscopía de Ultra alta resolución del Instituto Mexicano del Petróleo y al Laboratorio de microscopía del Instituto de Física de la UNAM gracias por las facilidades otorgadas para el uso de sus instalaciones.

También extendiendo mis gratitudes a todos los profesores y trabajadores del CICATA LEGARIA por proveerme toda su enseñanza y herramientas necesarias para llevar a cabo esta tesis. En especial agradezco a la M. en C. Mónica Centeno, al M.C. Abel Tinoco y al M. en C. Gilberto por siempre ayudarme y enseñarme a manejar correctamente diferentes técnicas de caracterización.

A Leticia Cardona, Laura Vega Haro y a Pablo Méndez por toda su ayuda, amabilidad y paciencia otorgada en todo momento y sobre todo durante el llenado de procesos administrativos.

A los profesores que participaron en mi jurado, mi reconocimiento y gratitud por sus sugerencias y consejos referentes a la tesis realizada.

Agradezco al CONACyT por la beca otorgada a través del proyecto SEP\_CONACyT2007\_1; al IPN quien por medio del Programa Institucional de formación de Investigadores (PIFI) me ayudo económicamente por vía de las becas otorgadas a lo largo de estos dos años (proyectos: 20080086 y 20090677); también agradezco a la COFAA quien en conjunto con el PIFI me proporcionaron la ayuda económica necesaria para participar en diversos congresos.

A mis amigos: Carmen, Cecilia, Daniel, Elba, Ismael, Pedro y a todos aquellos que me ayudaron a entender conceptos ajenos a mi formación o bien por ayudarme siempre con sus consejos inspiradores.

*A mis padres,  
abuelos y hermanas*

# Índice

---

Resumen .....	1
Abstract .....	2
Introducción .....	3

---

## Capítulo 1. Antecedentes

1.1. Generalidades de Materiales magnéticos .....	5
1.1.1. Momentos magnéticos .....	5
1.1.2. Estructura del dominio y ciclo de histéresis.....	7
1. 1.2.1. Movimiento de los dominios en un campo magnético y ciclo de histéresis .....	8
1.1.2.2. Contribuciones de energía involucradas en la energía magnética total de un material ferromagnético macroscópico.....	9
1. 2. Consecuencias de disminuir el tamaño de materiales magnéticos.....	10
1. 2.1. Susceptibilidad magnética (X) .....	11
1. 3. Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas .....	12
1. 3.1. Respuesta óptica del cobalto metálico .....	15
1. 4. Estabilidad de dispersiones coloidales .....	17
1.4.1. Interacciones importantes para la estabilidad coloidal .....	17
1.4.1.1. Interacciones atractivas.....	17

1.4.1.2. Interacciones repulsivas .....	18
1.4.1.3. Interacción potencial total .....	18
1. 5. Análisis termogravimétrico.....	21
1.5.1. Presentación de resultados.....	21
1.5.2. Termogravimetría modulada (tm-TG).....	22
1.5.3. Aplicaciones de la Termogravimetría.....	23
1.5.3.1 Estabilidad térmica .....	23
1.5.3.2 Estudio de reacciones en estado sólido.....	23
1.5.3.3 Análisis composicional.....	23
1.5.3.4 Estudios cinéticos .....	23
1.5.3.5 Análisis de suelos.....	23
1.5.3.6 Materiales inorgánicos .....	24
1.5.3.7 Otras aplicaciones.....	24

---

## Capítulo 2. Estado del arte

2.1. Propiedades y aplicaciones del cobalto.....	25
2.2. El cobalto en la naturaleza .....	25
2.3. Aplicaciones del cobalto .....	26
2.3.1. Aplicaciones generales del cobalto .....	26
2.3.2. Aplicaciones del cobalto nanométrico.....	26
2.4. Efectos del cobalto en la salud .....	29
2.5. Metodologías reportadas para la obtención de nanopartículas de cobalto .....	29

---

## Capítulo 3. Parte Experimental

3.1. Objetivo General .....	32
3.2. Objetivos particulares.....	32
3.3.Aspectos generales considerados para la síntesis de nanopartículas de cobalto .....	33
3.4.Metodologías utilizadas para la obtención de Nanopartículas de Cobalto.....	33
3.4.1. Metodología de reducción de sales en medio Acuoso .....	33
3.4.2. Metodología vesicular.....	35
3.4.3. Metodología de reducción por el proceso del polyol modificado .....	36
3.5. Caracterización .....	37
3.5.1.Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	37
3.5.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....	38
3.5.3. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (Uv-Vis).....	38
3.5.4.Disersion de Rayos X en polvos (DRx) .....	38
3.5.5. Espectroscopia Infrarroja (IR).....	39
3.5.6. Termogravimetría (TG).....	39

---

## Capitulo 4. Discusión de resultados

4.1.Metodología de reducción de sales en medio Acuoso.....	40
4.1.1. Caracterización Óptica .....	40
4.1.2. Caracterización por Espectroscopía de dispersión de energía (EDS) .....	42
4.1.3. Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución.....	42
4.1.4. Difracción de Rayos X.....	44
4.1.5. Caracterización por espectroscopia IR.....	45
4.1.6. Termogravimetría .....	47



4.2. Metodología vesicular .....	50
4.2.1. Caracterización Óptica .....	51
4.2.2. Caracterización por Espectroscopía de dispersión de energía (EDS) .....	51
4.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....	52
4.2.4. Caracterización por espectroscopia IR .....	53
4.2.5. Termogravimetría .....	55
4.2.6. Caracterización por espectroscopia IR después del tratamiento térmico .....	56
4.3. Metodología de reducción por el proceso del polyol modificado (CTAB como modificador) .....	57
4.3.1. Caracterización Óptica .....	57
4.3.2. Caracterización por Espectroscopía de dispersión de energía (EDS) .....	58
4.3.3. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	59
4.3.4. Termogravimetría .....	60
4.3.5. Difracción de Rayos X .....	61
4.3.6. Caracterización por espectroscopia IR.....	63
4.4. Metodología de reducción por el proceso del polyol modificado (Na <sub>3</sub> Cit·3H <sub>2</sub> O como modificador) .....	64
4.4.1. Caracterización por Espectroscopía de dispersión de energía (EDS) .....	64
4.4.2. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución (HRSEM) .....	65
4.4.3. Difracción de Rayos X.....	66
4.4.4. Caracterización por espectroscopia IR.....	67
4.4.5. Termogravimetría .....	68
4.4.6. Difracción de Rayos X después del tratamiento térmico .....	69
4.3.7. Caracterización por espectroscopia IR después del tratamiento térmico .....	70

---

## Capítulo 5. Conclusiones y perspectivas

5.1. Conclusiones.....	72
------------------------	----

5.2. Perspectivas.....	74
------------------------	----



Anexos .....	75
--------------	----

Referencias .....	79
-------------------	----

# Índice de imágenes

---

## Capítulo 1. Antecedentes

1.1. Origen de los momentos magnéticos.....	5
1.2. Criterio de Stoner para el Ferromagnetismo.....	6
1.3. Clasificación de materiales magnéticos.....	7
1.4. Esquema cualitativo de los dominios magnéticos.....	8
1.5. Movimiento de las paredes de dominio.....	8
1.6. Curva de histéresis de un material ferromagnético.....	9
1.7. Energía de anisotropía Magnética.....	11
1.8. Esquema representativo de los fenómenos más importantes en la interacción luz-materia.....	12
1.9. Esquema representativo del plasma de electrones de un metal interaccionando con una onda EM.....	13
1.10. Esquema de la disminución del recorrido libre medio del electrón.....	16
1.11. Espectros teóricos de absorción electrónica de dispersiones monodispersas de nanopartículas de cobalto calculados según la Teoría de Mie, utilizando el Software MieTab.....	16
1.12. Esquema ilustrativo de las diferentes interacciones repulsivas para la estabilización de coloides.....	18
1.13. de las energías de atracción, repulsión y la energía neta de interacción entre dos partículas en unidades de $k_B T$ , a temperatura ambiente.....	19
1.14. Esquema del crecimiento en el tiempo de partícula basado en los estudios de La Mer, en una dispersión coloidal.....	20
1.15. Termogravimetría modulada.....	22

---

## Capítulo 2. Estado del Arte

2.1. Estructura típica para un arreglo de memorias magnéticas de acceso aleatorio (MRAMs) .....	28
---	----

---

## Capítulo 3. Parte Experimental

3.1. Formación de coloides de metal nanoestructurados por el método de reducción de sales. ....	34
3.2. Representación esquemática de la formación de vesículas a través de un ácido carboxílico en medio acuoso .....	35
3.3. Representación esquemática de las etapas del proceso de reacción en la síntesis del polyol. ....	36

---

## Capítulo 4. Discusión de Resultados

4.1. Espectro de absorción electrónica UV-Vis de nanopartículas de Co en Medio acuoso .....	41
4.2. Espectro de EDS de las partículas sintetizadas en medio acuoso.....	42
4.3. a). Micrografía HRTEM de la dispersión obtenida en medio acuoso utilizando al citrato de sodio como agente modificador de superficie.. b) Patrón de difracción plano (100) de Co fcc de la partícula mostrada en la parte inferior.....	43
4.4. Distribución de tamaños de partícula primarios de la dispersión coloidal de nanopartículas de cobalto en medio acuoso. ....	44
4.5. Patrón de Difracción de Rx de la síntesis en medio acuoso, antes de darle tratamiento térmico.....	45
4.6. a) Espectro IR del citrato de sodio (agente acomplejante y b) Espectro IR de la dispersión obtenida en medio acuoso utilizando al citrato de sodio como agente modificador de superficie.....	46

4.7. Curva Termogravimétrica obtenida para la síntesis en medio acuoso a una velocidad de calentamiento de 10°/min en atmosfera de O <sub>2</sub> .....	48
4.8. Espectro IR de la dispersión obtenida en medio acuoso utilizando al citrato de sodio como agente modificador de superficie después de ser sometida a tratamiento térmico .....	49
4.9. Espectro de absorción electrónica UV-Vis de nanopartículas de Co obtenidas vía Vesicular .....	51
4.10. Espectro de EDS de las partículas sintetizadas usando la metodología vesicular .....	52
4.11. Micrografía TEM de la dispersión obtenida por medio de la metodología vesicular .....	52
4.12 Distribución de tamaños de partícula para la dispersión coloidal obtenida por la metodología vesicular...	53
4.13. Espectro IR de la dispersión obtenida en por la metodología vesicular .....	54
4.14. Curva Termogravimétrica obtenida para la síntesis por vía vesicular a una velocidad de calentamiento de 10°/min en atmosfera de O <sub>2</sub> .....	55
4.15. Espectro IR de la dispersión obtenida por medio de la metodología vesicular después de ser sometida a tratamiento térmico .....	56
4.16. Espectro de absorción electrónica UV-Vis de nanopartículas de Co obtenidas a través del método del Polyol usando CTAB como agente modificador de superficie .....	58
4.17. Espectro de EDS de las partículas sintetizadas usando la metodología del polyol usando CTAB, la tabla insertada a la derecha muestra los porcentajes aproximados de los elementos presentes en la muestra.....	59
4.18. Micrografía SEM de la dispersión obtenida por medio de la metodología del polyol usando CTAB. Se usó una muestra sintetizada 4 días antes. ....	60
4.19. Curva Termogravimétrica obtenida para la síntesis del polyol utilizando CTAB como modificador de superficie a una velocidad de calentamiento de 10°/min en atmosfera de O <sub>2</sub> .....	61
4.20. Difractograma de la dispersión obtenida por medio de la metodología del polyol utilizando CTAB como modificador de superficie después de ser sometida a tratamiento térmico .....	62
4.21. Espectro IR de la dispersión obtenida por medio de la metodología del método del Polyol usando CTAB como agente modificador de superficie.....	64
4.22. Espectro de EDS de las partículas sintetizadas usando la metodología del polyol usando Na <sub>3</sub> Cit, la tabla insertada a la derecha muestra los porcentajes aproximados de los elementos presentes en la muestra.....	65



4.23. Micrografía HRSEM de la dispersión obtenida por medio de la metodología del polyol usando Na <sub>3</sub> Cit. Se usó una muestra sintetizada 3 días antes.....	65
4.24. Difractograma de la dispersión obtenida por medio de la metodología del polyol utilizando Na <sub>3</sub> Cit como modificador de superficie.....	66
4.25. Espectro IR de la dispersión obtenida por medio de la metodología del método del Polyol usando Na <sub>3</sub> Cit como agente modificador de superficie.....	68
4.26. Curva Termogravimétrica obtenida para la síntesis del polyol utilizando Na <sub>3</sub> Cit como modificador de superficie a una velocidad de calentamiento de 10°/min en atmosfera de O <sub>2</sub> .....	69
4.27. Difractograma de la dispersión obtenida por medio de la metodología del polyol utilizando Na <sub>3</sub> Cit como modificador de superficie después del tratamiento térmico.....	70
4.28. Espectro IR de la dispersión obtenida por medio de la metodología del método del Polyol usando Na <sub>3</sub> Cit como agente modificador de superficie después del tratamiento térmico.....	71

## Índice de tablas

4.1. Asignamiento de los modos vibracionales correspondientes al espectro IR de la figura (4.6) .....	47
4.2. Valores teóricos y experimentales obtenidos del termograma de la figura (4.7) .....	48
4.3. Asignamiento de los modos vibracionales correspondientes al espectro IR de la figura (4.8) .....	50
4.4. Asignamiento de los modos vibracionales correspondientes al espectro IR de la figura (4.13) .....	54
4.5. Valores teóricos y experimentales obtenidos del termograma de la figura (4.14) .....	56
4.6. Asignamiento de los modos vibracionales correspondientes al espectro IR de la figura (4.15) .....	57
4.7. Valores teóricos y experimentales obtenidos del termograma de la figura (4.19) .....	61
4.8. Asignamiento de los modos vibracionales correspondientes al espectro IR de la figura (4.21) .....	63
4.9. Asignamiento de los modos vibracionales correspondientes al espectro IR de la figura (4.25) .....	67
4.10. Valores teóricos y experimentales obtenidos del termograma de la figura (4.26) .....	68
4.11. Asignamiento de los modos vibracionales correspondientes al espectro IR de la figura (4.28) .....	70

# Abreviaturas

Bulk – material en su forma macrocristalina

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – Cloruro de cobalto hexa-hidratado

EDS- Espectroscopía por dispersión de energía

eV – Electron-Volt =  $1.6 \times 10^{-19}$  J

fcc – cúbico centrado en las caras

GMR - Efecto Magnetoresistencia Gigante

hcp – Empaquetamiento hexagonal compacto

HRSEM – Microscopia Electrónica de Barrido de alta resolución

CTAB – Bromuro de Hexadecil trimetil amonio

$\text{H}_2\text{O}$  DI – Agua desionizada

IR - Infrarrojo

JCPDS – (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) – Comité de estándares de Difracción de polvos

$\lambda$  – Longitud de onda

$\mu\text{m}$  – micrómetro =  $1 \times 10^{-6}$  m

MRAM - memorias magnéticas de acceso aleatorio

MRI - Resonancia Magnética Nuclear

$\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – citrato de Sodio Tribásico-di-hidratado

$\text{NaBH}_4$  – Borohidruro de Sodio

NPs - Nanopartículas

nm – nanómetro =  $1 \times 10^{-9}$  m

SEM- Microscopio Electrónico de Barrido

SPM - Superparamagnetico

TEM – Microscopia Electrónica de Transmisión

TG - Termogravimetría

UV-Vis – Ultravioleta- visible

---

## Resumen

En el presente trabajo de tesis se presenta un estudio comparativo de la estabilidad térmica de nanopartículas de cobalto metálico obtenidas en solución por cuatro rutas químicas diferentes. Para la obtención de nanopartículas se utilizaron vías clásicas tales como la reducción en medio acuoso y el conocido método del poli-ol en solvente orgánico polar polifuncional. Para obtener el metal en su estado cero valente se utilizaron como agentes reductores al borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) y la hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) y como agentes protectores de superficie o estabilizantes se usaron compuestos tales como el citrato de sodio, el ácido oleico y bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB). Adicionalmente se reporta una metodología de síntesis novedosa en la que la obtención del cobalto se realiza en un sistema vesicular de tamaños nanométricos.

Todos los productos obtenidos fueron caracterizados por diversas técnicas que incluyen las espectroscopias de absorción electrónica UV-Vis y FT-IR, difracción de rayos X, Microscopías electrónicas de Barrido y Transmisión y la Termogravimetría de alta resolución.

Los resultados muestran que en algunos sistemas es posible obtener nanopartículas con tamaño cuasi monodisperso del orden de 2 nm. Se observó que en general las dispersiones son poco estables como resultado de procesos de aglomeración y que solo las vías basadas en sistemas vesiculares brindan dispersiones muy estables para el caso de este metal. En dos de los sistemas preparados las nanopartículas forman distribuciones homogéneas de partículas secundarias con morfología esférica que pueden organizarse para formar sistemas mesoscópicos alargados.

Los perfiles térmicos de las curvas termogravimétricas permiten estimar varios de los procesos involucrados en la oxidación del metal nanoestructurado. Así por ejemplo, fue posible determinar la cantidad de material orgánico absorbido en los productos de las síntesis, su descomposición se superpone a los procesos de oxidación del cobalto metálico modificando la estabilidad térmica de los nanomateriales.

---

## Abstract

In the present work, we report a comparative study of the thermal stability of cobalt metal nanoparticles obtained in solution by four different chemical routes. Classic routes such as reduction in aqueous media and the so-called poly-ol methodology in organic polar solvent were used for the obtaining of cobalt nanoparticles. In order to reduce the cobalt starting salt, sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ) and hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) were used as reducing agent in presence of compounds such as sodium citrate, oleic acid and Cetyl trimethyl bromide ammonium (CTAB) that acts as capping agents or as stabilizing agents. Additionally, a novel synthesis that allowed the obtaining of cobalt nanostructures on a vesicular system is reported

All the products obtained were characterized by mean of several techniques, which include the electronic absorption UV-Vis and FT-IR spectroscopies, X-ray diffraction, Scanning and Transmission Electron Microscopies and High resolution Thermogravimetric Analyses.

The results show that on some systems it is possible to obtain quasi monodisperse nanoparticles with sizes of the order of 2 nm. In general, the dispersions are not very stable because of agglomeration processes. The vesicular preparation shows an improved stability with respect to other systems. In two of the preparations, nanostructures are homogeneous distributions of secondary particles with spherical morphology, which can organize to form elongated mesoscopic systems. The profiles in thermogravimetric curves allowed estimating several of the processes involved in the oxidation of nanostructured metal. For example, was possible to determine the amount of organic material absorbed in the synthesized products, the decomposition of organic phases overlaps with oxidation of the metal providing different thermal stability to cobalt nanomaterials.



---

## Introducción

---

Los materiales magnéticos han sido de gran importancia desde tiempos antiguos, dado a que gracias a ellos se han podido desarrollar diferentes tipos de dispositivos útiles en diferentes ámbitos de la vida cotidiana. Estos dispositivos van desde el compás marino descubierto por los chinos hace más de 1000 años hasta los dispositivos de almacenamiento más veloces de computadora en la actualidad.

Hasta el siglo XIX los fenómenos eléctricos y magnéticos eran estudiados independientemente, no fue hasta 1820 que Oersted descubrió que las corrientes eléctricas inducían campo magnético; más tarde Ampere y Faraday explicaron los fundamentos de este fenómeno dándole finalmente a Maxwell las pautas necesarias para describir la teoría electromagnética clásica.

Desde entonces los materiales magnéticos han sido utilizados y vinculados con la tecnología. La evolución de las aplicaciones avanzó rápidamente: en 1927 fue inventada la cinta magnética, en 1940 las primeras cintas de Óxidos de materiales magnéticos, en la década de 1950 se logró almacenar señales de video sobre cintas magnéticas, etc. Actualmente con la aparición de las computadoras la exigencia en perfeccionar e incrementar la eficiencia de estos dispositivos ha forzado a los especialistas en estos materiales a investigar sus propiedades más a fondo.

Después de pronunciarse la conferencia de Richard Feynman “Hay mucho sitio en el fondo”<sup>[1]</sup> en 1959 se plantearon nuevos usos y propiedades de la materia a niveles de agregados moleculares. A partir de ese momento se comenzaron a estudiar y sintetizar materiales a escala nanométrica. Nuevas propiedades surgieron de estas investigaciones (definiciones como límite superparamagnético, tiempo de relajación, temperatura de bloqueo, anisotropía magnetocristalina, etc. se dieron a conocer), agregado a ello nuevas aplicaciones también tuvieron lugar, algunas de las más importantes en cuanto a materiales magnéticos se refiere son: agentes de contraste en imagenología de MRI, memorias magnéticas de acceso aleatorio, microsensores GMR, compositos magnéticos para orientar medicamentos o catalizadores, etc.

Todas las aplicaciones listadas anteriormente necesitan un alto grado de pureza en su síntesis dado que alguna modificación elemental puede residir en cambios de magnetización o tiempos de respuesta, aspectos que son sumamente importantes en las aplicaciones biomédica y tecnológica.

---

Entonces surge la necesidad de investigar cuantitativa y cualitativamente el fenómeno de oxidación superficial de este tipo nanopartículas con la finalidad de incrementar la eficiencia de procesos en diferentes áreas de investigación .

La literatura existente se restringe a reportar que la estabilidad de las nanopartículas de cobalto se pierde cuando se encuentran en contacto con el aire, el medio o los agentes protectores de superficie, sin embargo no abundan más en su explicación o estudio.

Por lo tanto esta tesis se propone estudiar y explicar este tipo de fenómenos en dos medios dispersantes diferentes, tomando en cuenta las interacciones partícula-medio/partícula-modificador superficial.

La tesis se divide en 4 capítulos, el primero da a conocer los conceptos básicos de los materiales objeto de estudio, los magnéticos. También se dan a conocer las interacciones a las que este tipo de materiales son afines y que por lo tanto definen su grado de estabilidad al ser sintetizadas por vía coloidal.

El capítulo 2 resume las generalidades, aplicaciones, contribuciones (ventajas y desventajas) hechas hasta el momento en cuanto a síntesis de nanopartículas de cobalto se refiere.

El capítulo 3 describe las metodologías usadas e implementadas para llevar a cabo esta investigación y en el capítulo 4 se presentan los resultados e interpretaciones arrojados por las diferentes técnicas de caracterización utilizadas para su descripción.

# CAPITULO 1

## Antecedentes

### 1.1. Generalidades de Materiales magnéticos

#### 1.1.1. Momentos magnéticos

Los electrones en los átomos tienen un movimiento orbital (Fig. 1.1a) y uno de spin (giro del electrón alrededor de su propio eje, Fig. 1.1b) los cuales causan momentos magnéticos diferentes. Estos dos movimientos contribuyen al comportamiento magnético de los materiales.

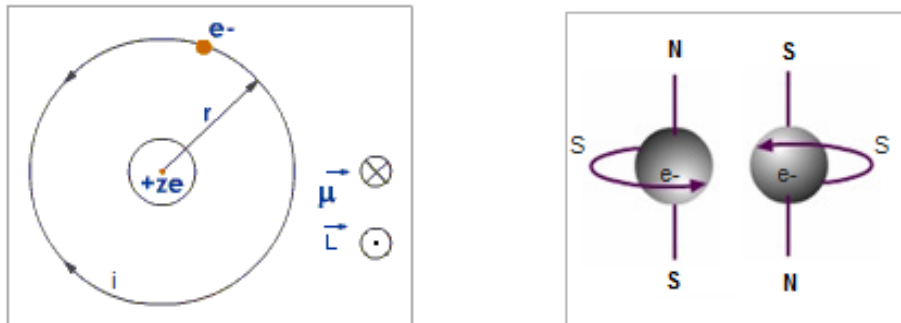


Figura (1.1). Origen de los momentos magnéticos a) Los electrones inducen un campo magnético alrededor del átomo, al girar en su órbita alrededor del núcleo, b) El giro (spin) del electrón produce un campo magnético con una dirección que depende del número cuántico  $m_s$ .

Los protones y neutrones dentro del núcleo del átomo también tienen movimiento de spin. Sin embargo, el momento magnético general que inducen es mucho menor que el correspondiente al de los electrones, razón por la que normalmente los efectos de los momentos magnéticos del núcleo son despreciables a excepción de aplicaciones como la resonancia magnética nuclear.

En la mayoría de los elementos los momentos magnéticos asociados con el spin de sus electrones y a su movimiento orbital se cancelan mutuamente quedando sólo algunos que son “magnéticos”, esto se debe principalmente a dos efectos:

- De acuerdo al Principio de Exclusión de Paulli, dos electrones con el mismo nivel de energía (estado orbital) deben tener spines opuestos.
- Los momentos orbitales y de spin de los electrones en una capa completamente llena se cancelan.

Algunos elementos como los de transición (3d), los lantanidos (4f) y los actínidos (5f) parcialmente llenos tienen un momento magnético neto, puesto que alguno de sus niveles contiene un electrón impar. Esta situación, según el Criterio de Stoner para el ferromagnetismo<sup>[2]</sup>, podrá darse cuando la separación de niveles energéticos sea muy pequeña, o lo que es lo mismo, cuando el material tenga una densidad de estados muy elevada en el nivel de Fermi: en este caso, el aumento de energía cinética cuando el electrón cambia su spin es muy pequeña y puede verse compensada por la disminución de energía magnética (Fig. 1.2).

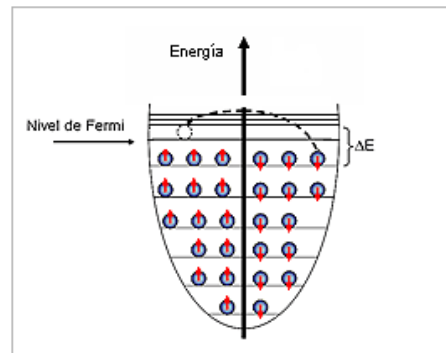


Fig. (1.2). Criterio de Stoner, los spines de los electrones prefieren estar desapareados por conservación energética, provocando que ciertos elementos presenten un momento magnético no nulo (Ferromagnetismo).

La respuesta del átomo a un campo magnético aplicado depende de la forma en que los dipolos magnéticos reaccionan ante ese campo. La mayoría de los elementos de transición (por ejemplo Ti y Cu) reaccionan de manera tal que la suma de los momentos magnéticos de los átomos es igual a cero. Sin embargo los átomos de (Ni) níquel, hierro (Fe) y cobalto (Co) sufren una interacción de intercambio, la cual permite que la orientación del dipolo de un átomo influya sobre los átomos circundantes con la misma orientación dipolar, produciendo una amplificación deseable del efecto del campo magnético, orientándose en una sola dirección. Estos materiales se conocen como **ferromagnéticos** y presentan formación de dominios y ciclo de histéresis.

En los materiales cerámicos, los distintos iones tienen momentos magnéticos diferentes. En presencia de un campo magnético, los dipolos del catión A pueden alinearse con el campo, en tanto que los dipolos del catión B se oponen al campo, a estos materiales se les llama **ferrimagnéticos** (Fig. 1.3a) y lo presentan las ferritas, de allí su nombre.

En ciertos materiales como el cromo cúbico centrado en las caras, los momentos magnéticos de los átomos centrales de la celda unitaria están en oposición a los de los átomos de las esquinas,

por lo que el momento neto es igual a cero. A estos materiales se les llama **antiferromagnéticos** (Fig. 1.3b).

Los materiales **paramagnéticos** (Fig. 1.3c) son aquellos materiales que tienen electrones no apareados y al aplicárseles un campo magnético los dipolos se alinean con el campo causando una magnetización positiva. Sin embargo dado que los dipolos no interactúan entre sí debido a la agitación térmica, se requieren campos magnéticos extremadamente grandes para alinear todos los dipolos. Este efecto se pierde cuando se elimina el campo magnético.

En los materiales **diamagnéticos** los dipolos se oponen al campo (Fig. 1.3d), haciendo que la magnetización sea menor que cero. Los superconductores son diamagnéticos perfectos, mientras que el cobre, la plata, el silicio y el oro presentan esta característica a temperatura ambiente.

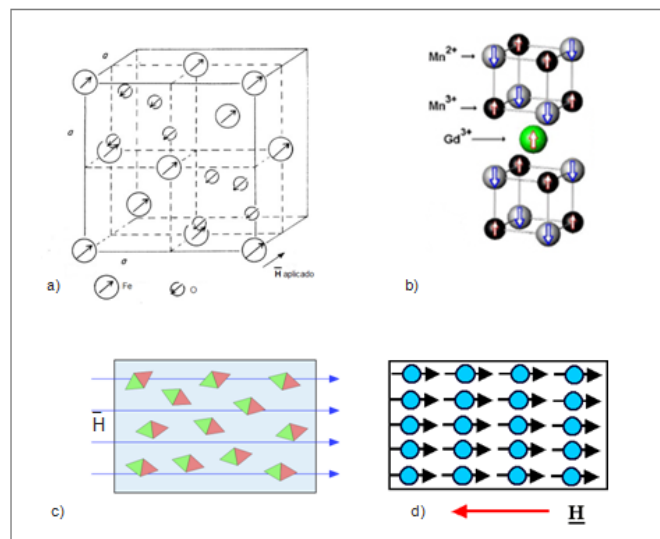


Fig. (1.3), a) Ferromagneto. Los cationes del Fe se alinean con el campo mientras que los aniones del O se oponen al mismo. b) Antiferromagneto, los dipolos de sus componentes se oponen entre sí, por lo que el momento neto es nulo. c) Paramagnetismo, se necesita un campo muy grande para orientar a los momentos magnéticos con el campo aplicado. d) Diamagnetismo, los momentos dipolares se oponen a la dirección del campo aplicado.

### 1.1.2. Estructura del dominio y ciclo de histéresis

Dentro de un material ferromagnético se produce una subestructura organizada de dominios magnéticos, incluso en ausencia de un campo externo, porque así la energía magnética se minimiza permitiendo que la magnetización neta de dicho material sea cero.

Los dominios son regiones dentro del material en las cuales todos los dipolos están alineados en cierta dirección. Dentro de un dominio, los momentos magnéticos se orientan en una dirección, mientras que el alineamiento de espines en dominios vecinos es usualmente antiparalelo. Los dominios magnéticos alineados de manera opuesta son separados entre sí por una "Pared de dominio" o "Pared de Bloch" (ver figura 1.4). Los dominios normalmente son pequeños, de



aproximadamente  $10^{-4} \text{ mm}^3$ , en tanto que las paredes de Bloch generalmente presentan espesores de  $\sim 100 \text{ nm}$ .

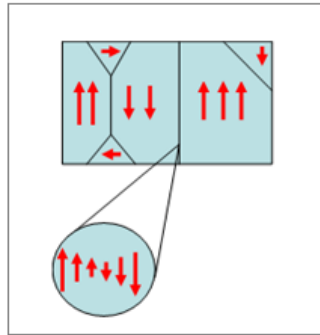


Fig (1.4). Esquema cualitativo de los dominios magnéticos en un material ferromagnético, los momentos magnéticos cambian continuamente de dirección a través de las fronteras entre dominios (paredes de Bloch).

### 1.1.2.1. Movimiento de los dominios en un campo magnético y ciclo de histéresis

Cuando un material ferromagnético es magnetizado por un campo magnético creciente y luego este campo se hace decrecer, la magnetización no sigue la curva inicial de magnetización obtenida durante el incremento del campo. Esta irreversibilidad se llama histéresis. La energía que encierra esta curva se invierte en alinear los dominios magnéticos que constituyen el material.<sup>[3]</sup>

Cuando se impone un campo magnético sobre un material, los dominios que están prácticamente alineados en relación con el campo crecen a expensas de los no alineados. A fin de que el tamaño de los dominios se incremente, las paredes de Bloch deben moverse (Fig. 1.5); el campo proporciona la fuerza requerida para este movimiento hasta que finalmente los dominios con orientación desfavorable desaparecen y la rotación completa la alineación de los dominios en el campo. La magnetización de saturación ( $M_s$ ), que se produce cuando todos los dominios están orientados en dirección al campo magnético, es la magnetización más elevada que puede lograrse en un material.

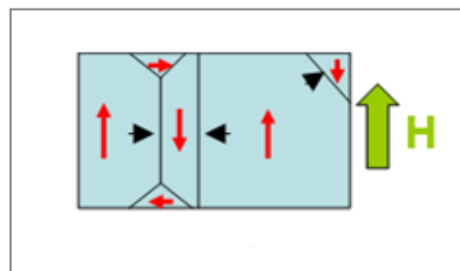


Fig. (1.5). Movimiento de las paredes de dominio, los dominios alineados con el campo crecen a expensas de los que no.

Cuando se elimina el campo magnético, la resistencia que ofrecen las paredes de los dominios impide que los dominios vuelvan a crecer con orientaciones aleatorias. Como resultado, gran parte de los dominios quedan orientados cerca de la dirección del campo original; una magnetización residual ( $M_r$ ), se encuentra presente en el material. Finalmente, para eliminar la inducción remanente se necesita aplicar un campo externo, en sentido contrario, conocido como campo coercitivo  $H_c$ .

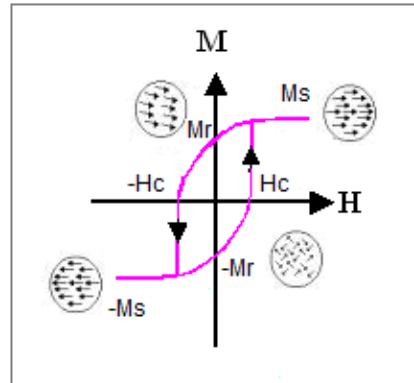


Fig. (1.6). Curva de histéresis de un material Ferromagnético

### 1.1.2.2. Contribuciones de energía involucradas en la energía magnética total de un material ferromagnético macroscópico (aproximación del continuo)

- Energía de Zeeman. Dada por la interacción con el campo externo. Este término de energía presenta un mínimo cuando la magnetización está completamente alineada con el campo.
- Energía de intercambio. Es la energía potencial isotrópica (no depende de las orientaciones de los granos) dentro de un dominio, surge del traslape de las funciones de onda vecinas en el material. Físicamente, este término de energía tendrá un efecto suavizante sobre la orientación de los dipolos. La interacción de intercambio domina en un rango corto, esto es, entre átomos que están a una distancia del orden de la longitud de Intercambio, distancia sobre la cual la magnetización será aproximadamente constante.
- Energía de anisotropía magnetocristalina ( $E_{ani}$ ). Contribución de energía que depende de la dirección de la magnetización respecto de los ejes cristalográficos del material. Esta dependencia se origina debido al acoplamiento espín-orbita de los electrones. La energía magnetocristalina es usualmente pequeña comparada con la energía de intercambio, sin embargo, la dirección de la magnetización depende sólo de la anisotropía. Existen tres tipos de anisotropía: Uniaxial, cúbica y de forma. La histéresis se debe al hecho de que existe una cierta resistencia, creada por  $E_{ani}$ , cuando la magnetización trata de modificar su dirección fuera de un eje fácil, esto implica que no todos los ángulos son igualmente probables para la orientación de los dipolos magnéticos del material cristalino.

- Energía magnetostática ( $E_{dip}$ ). Definida como la interacción entre la magnetización del material y el campo magnetostático que este produce. La formación de múltiples dominios reduce la energía magnetostática por unidad de volumen del material. Minimizar esta energía  $E_{dip}$  significa rotar los dipolos magnéticos de la muestra, de manera que creen el mínimo de cargas magnéticas sobre las superficies, lo que causa que el material se subdivida en diferentes dominios magnéticos (ver Fig. 4) orientados en direcciones opuestas (como propuso previamente Weiss, en 1907<sup>[4]</sup>). De esta manera, las cargas magnéticas formadas por un cierto dominio cancelarán las cargas de los dominios adyacentes, reduciendo  $E_{dip}$ . El balance entre la energía de intercambio y la energía dipolar será responsable de la formación de los dominios magnéticos, que están separados por paredes con un espesor del orden (100 nm) o mayor que la longitud de intercambio,  $l_{ex}$ .<sup>[5,6]</sup>
- Energía de la pared del dominio. Las fuerzas de intercambio tenderán a dilatar las paredes de dominio y la energía de anisotropía magnetocristalina se incrementa cuanto más ancha es la pared. Se alcanzará la anchura de equilibrio cuando la suma de ambas energías es mínima.

## 1.2. Consecuencias de disminuir el tamaño de materiales magnéticos

En general todas las propiedades físicas se alteran cuando el tamaño se encuentra en la escala del nanómetro, las propiedades magnéticas resultan especialmente sensibles a estos efectos de tamaño. Los procesos físicos que condicionan las propiedades de un material están asociadas a energías del orden del electronvoltio: en un semiconductor, el paso de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción es típicamente de entre 1 y 3 eV, también la energía de creación de un defecto puntual (que condicionan en gran medida las propiedades físicas de los materiales, entre ellas las mecánicas) es del orden del electronvoltio. Pero las diferencias de energía entre las dos posibles orientaciones del momento magnético de un electrón (responsables del orden magnético) son de unos pocos milielectronvoltios. Por ello, basta una pequeña alteración de la estructura del material que conlleve variaciones del orden del milielectronvoltios en los niveles de energía para que las propiedades del material cambien drásticamente. Consecuentemente, la nanoescala no solo produce cambios cuantitativos en el comportamiento magnético de los materiales (campo coercitivo, tiempos de relajación, etc.) sino también cualitativos como confirman los recientes descubrimientos de que algunos materiales paramagnéticos o diamagnéticos en estado masivo pueden pasar a mostrar un comportamiento ferromagnético a escala nanométrica.<sup>[7]</sup>

Si el tamaño de partícula disminuye por debajo de un valor crítico, la formación de paredes de dominio es energéticamente no favorable, y la partícula ferromagnética puede soportar solo un dominio. Este valor crítico depende del material y usualmente es del orden de unos cuantos nanómetros, variando desde aproximadamente 15 nm para el Co, hasta ~170 nm para el ( $\gamma$ )  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### 1.2.1. Susceptibilidad magnética (X)

La susceptibilidad magnética ( $X$ ) es un parámetro adimensional definido como:  $X = \frac{\partial M}{\partial H}$ . Este parámetro es usado para estimar la eficiencia de un campo magnético aplicado para magnetizar un material. En varios casos la susceptibilidad de un material depende de la dirección en la cual es medida (Anisotropía magnética). Cuando la anisotropía magnética existe, la magnetización total del sistema va a preferir manifestarse en una dirección llamada el eje de fácil magnetización. Para una partícula pequeña de monodominio, la energía asociada con este alineamiento es llamada energía de anisotropía, y se puede escribir (en la aproximación uniaxial mas simple) como:  $E_a = KV \sin^2(\theta)$ , donde  $K$  es la constante de anisotropía,  $V$  el volumen de la partícula,  $\theta$  el ángulo entre el momento y el eje de fácil magnetización (Fig. 1.7).<sup>[8]</sup>

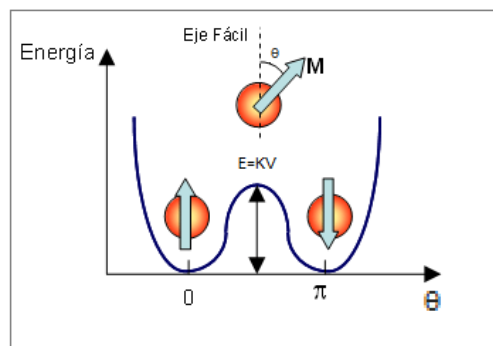


Fig. (1.7). Energía de anisotropía magnética de una partícula de monodominio. La respuesta de una partícula de monodominio depende crucialmente de la dirección del campo magnético aplicado.

En ausencia de un campo magnético aplicado, la Barrera de energía  $\Delta E$  debe de ser superada para permitir que rote la magnetización de la partícula de monodominio. La altura de esta barrera es proporcional a el volumen de la partícula, y si el tamaño de la partícula se decrementa  $\Delta E$  puede llegar a ser comparable a la energía térmica  $K_b T$ , donde  $K_b$  es la constante de Boltzman. En este caso la rotación de la dirección de magnetización ocurre aleatoriamente por las fluctuaciones térmicas. Una partícula en este estado se dice que es **superparamagnética**.

La coercitividad de una partícula superparamagnética es cero ( $H_c = 0$ ) porque las fluctuaciones térmicas no permiten la existencia de magnetización estable. Si una partícula superparamagnética se enfría se reduce entonces la energía de las fluctuaciones termales, y a cierta temperatura, el movimiento libre de la magnetización se bloquea por anisotropía. La temperatura de transición de estado superparamagnético a ferromagnético se llama temperatura de bloqueo ( $T_b$ ).

El tiempo de relajación del momento de una partícula, es decir el tiempo para pasar de una orientación de momento a otra, debido a las perturbaciones térmicas, esta dado por la expresión de Arrhenius-Néel<sup>[9]</sup>, donde  $\tau_0 \sim 10^{-9}$  s:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{K_b T}\right) \quad (1.1)$$

Si el momento de la partícula se invierte a tiempos menores que los de la escala de tiempo normales, el sistema está en estado superparamagnético, de lo contrario, se encuentra en el estado de bloqueo.

### 1.3. Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas

Durante la interacción de metales macrocristalinos con luz ocurren por lo regular diferentes fenómenos, los más importantes se han tratado de resumir en la Figura (1.8):

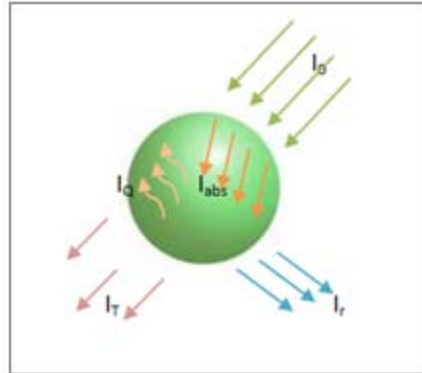


Fig (1.8). Esquema representativo de los fenómenos más importantes que tienen lugar en la interacción luz-metal.  $I_0$ = Luz incidente,  $I_r$ = luz reflejada o dispersada,  $I_{abs}$ = luz absorbida,  $I_Q$ = luz convertida,  $I_T$ = luz transmitida.

De la intensidad de la luz incidente sobre el metal ( $I_0$ ), solo una parte es transmitida ( $I_T$ ), el resto se consume básicamente en procesos de absorción dentro del metal ( $I_{abs}$ ) durante transiciones intra e interbandas, para ser reemitida en fenómenos de dispersión ( $I_r$ ) y en transiciones fonónicas ( $I_Q$ ). De acuerdo con el principio de conservación de la energía:  $I_0 = I_{abs} + I_r + I_T + I_Q$  (1.2)

Dividiendo ambos términos entre  $I_0$ , reordenándolos convenientemente y aplicándoles logaritmo natural, se obtiene:

$$-\log\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = A, \text{ donde: } A = \log\left\{\frac{I_{abs} + I_r + I_Q}{I_0}\right\} \quad (1.3)$$

La relación  $I_T / I_0$  indica la cantidad de luz transmitida respecto a la intensidad de luz incidente (transmitancia); el término  $A$  resume la pérdida de intensidad en diferentes procesos, se le conoce como absorbancia. La intensidad de luz transmitida por una muestra, cuando la luz atraviesa un medio homogéneo, depende del espesor del medio y de la concentración de la sustancia. Estas relaciones se conocen como la ley de Bourguer, Lambert y Beer o ley general de la espectrofotometría que permite hallar la concentración de una especie química a partir de la medida de la intensidad de luz absorbida por la muestra. Esta ley se puede expresar en términos de potencia de luz o intensidad de luz, como:  $\frac{I_T}{I_0} = 10^{-\epsilon b C}$  (1.4)

Donde  $b$ : es la longitud de la trayectoria del haz de luz a través de la muestra o el espesor de la celda en centímetros, que se conoce como paso óptico.  $C$  es la concentración de la especie que



absorbe y  $\epsilon$  es el coeficiente de absorción molar o de extinción, de manera que de las ecuaciones (1.3) y (1.4) se tiene que:  $A = \epsilon bC$ .

Donde el parámetro  $\epsilon$  ó coeficiente de extinción contiene implícitos todos los fenómenos de interacción luz-partícula, en él se resumen las propiedades ópticas del sistema. Para conocer este parámetro Paul K. L. Drude propuso un modelo en donde considera a un conductor metálico, formado por un conjunto de iones, que se encuentran dispuestos formando un enrejado periódico, y tienen una movilidad mucho menor que los electrones. En presencia de un campo eléctrico, sólo los electrones se pueden mover, y lo hacen de acuerdo a las leyes de Newton. Las contribuciones de Drude y las soluciones que brindan las ecuaciones de Maxwell permitieron encontrar relaciones entre las constantes ópticas del metal y su conductividad en función de la frecuencia:

$$\epsilon_{compleja} = \epsilon + \frac{4\pi\sigma i}{\omega} \quad (1.5)$$

Donde  $\epsilon_{compleja}$ , es la constante dieléctrica compleja del material;  $\epsilon$ , es la parte real de la constante dieléctrica y  $\omega$  es la frecuencia,  $i = \sqrt{-1}$ . Estas relaciones, permitieron asumir que los metales respondían al campo eléctrico de una onda electromagnética oscilante como un gas de electrones libres capaces de orientarse y resonar a determinada frecuencia conocida como frecuencia propia del plasma  $\omega_p$ , que es característica para cada metal en cuestión (ver Fig. 1.9).

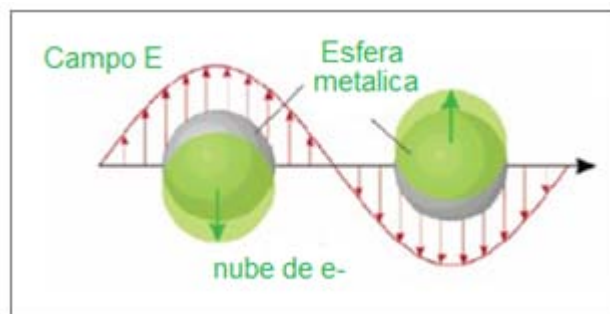


Fig.(1.9). Representación esquemática del desplazamiento relativo o plasma de electrones, respecto a los núcleos acoplado a un campo eléctrico oscilante de una onda electromagnética, caso de una esfera metálica.

Este novedoso punto de vista, contiene implícito, lo que hoy se conoce como resonancia plasmónica, que no es más que el acoplamiento de las vibraciones propias de un metal con las oscilaciones de la componente eléctrica (de frecuencia adecuada) de una onda electromagnética.

Aunque la teoría de Drude contribuyó de forma esencial a la comprensión de los fenómenos de transporte electrónico, parte de su éxito se debe que al utilizar una teoría clásica para describir al gas de electrones se cometen errores que, en algunos casos, se cancelan parcialmente. El desarrollo de la mecánica cuántica obligó a revisar las ideas sobre el transporte electrónico en metales y fue el físico Arnold Sommerfeld quien reformuló la teoría de Drude incorporando algunos elementos de la teoría cuántica de la materia, considerando en particular el principio de

exclusión de Pauli que establece que no puede haber dos electrones en el mismo estado cuántico. La teoría de Drude corregida con algunos elementos de la teoría cuántica se conoce como la teoría semiclásica de transporte en metales.

Los ferromagnetos fuertes presentan dispersión dependiente de la orientación de spin en sus electrones de conducción a consecuencia de su desorden magnético, razón por la cual también experimentan diferentes conductividades al cambiar de dicha orientación. A. Fert y I.A. Campbell<sup>[10]</sup> a través del modelo de las dos corrientes<sup>[11]</sup> estudiaron este fenómeno a partir de plantear la ecuación de Boltzmann en la aproximación de tiempo de relajación<sup>[12]</sup> tratando a los electrones del mar de conducción como partículas clásicas que obedecen a la estadística de Fermi-Dirac. Con partículas clásicas se refieren a que su longitud de onda asociada es mucho menor que los tamaños característicos de las estructuras cristalinas bajo estudio y que las distancias típicas de variación de los campos aplicados. Obteniendo de esta manera una función de distribución para cada una de las orientaciones de spin y dos tiempos de relajación característicos, deducciones que finalmente brindan dos valores de recorrido libre medio (cantidad que representa la distancia recorrida por los electrones entre colisiones o, desde el punto de vista de la estructura de bandas, se puede pensar que es la distancia media recorrida hasta relajar a otro estado) dependiendo de la orientación de spin de los materiales ferromagnéticos, en el caso del cobalto estos valores son:  $l_{\uparrow} = 5.5\text{nm}$  y  $l_{\downarrow} = 0.6\text{ nm}$ <sup>[13,14]</sup>.

El primero en encontrar una solución analítica general e independientemente de la interacción luz materia, fue Gustav Mie en 1908, y que se conoce hoy como Teoría de Mie<sup>[15]</sup>. Mie desarrolla su teoría resolviendo las ecuaciones de Maxwell relacionando la interacción de una partícula esférica con una onda electromagnética, brindando soluciones para el coeficiente de absorción de una partícula en función de series de expansión en las que utilizaba básicamente los parámetros ópticos como variables propias del sistema, o sea el índice de refracción dependiente de la frecuencia en su parte real ( $n$  representa las pérdidas de energía producto de la dispersión o desfase de la onda incidente) e imaginaria ( $k$  representa las pérdidas de energía por absorción). Mie llegó a soluciones exactas para el coeficiente de extinción que tenía la forma siguiente:

$$\varepsilon = Q_{\text{disp}} + Q_{\text{abs}} \quad (1.6)$$

Donde  $Q_{\text{disp}} + Q_{\text{abs}}$ , son factores de eficiencia para la dispersión y absorción de la intensidad de la luz incidente, ambos se encuentran referidos a la sección transversal del a partícula con radio  $R$  de acuerdo a:

$$Q_{\text{disp}} = C_{\text{disp}}/\pi R^2 \text{ y } Q_{\text{abs}} = C_{\text{abs}}/\pi R^2 \quad (1.7)$$

Donde  $C_{\text{disp}}$  y  $C_{\text{abs}}$ , se designan como una sección transversal que es función de: el tamaño de partícula, la longitud de onda, índice de refracción (parte real e imaginaria) y el ángulo de observación. Finalmente estas secciones transversales se expresan en términos de series de expansión según:

$$C_{\text{abs}} = Ax + Bx^2 + Cx^3 + Dx^4 + \dots \text{ y } C_{\text{disp}} = Dx^4 + \dots \quad (1.8)$$

En ellas el parámetro  $x$  se conoce como parámetro de tamaño y se define como:

$x=2\pi R/\lambda$  mientras que los coeficientes  $A, B, C, \dots$  son funciones de  $n$  y  $k$  (parte real e imaginaria del índice de refracción del material) <sup>[16]</sup>. Con ella se pueden estimar los espectros de absorción de suspensiones de partículas coloidales que presenten cualquier tipo de distribución. La Teoría de Mie es válida para partículas con cualquier distribución de tamaños, suponiendo que son esféricas.

### 1.3.1. Respuesta óptica del cobalto metálico

Siendo metálico, el cobalto a altas longitudes de onda, en la región infrarroja, se espera que se comporte de acuerdo a las formulas clásicas de la teoría de Drude. Estas fórmulas predicen que en el infrarrojo las constantes ópticas  $n$  y  $k$  deberían tener valores grandes proporcionales a la longitud de onda. Este comportamiento es de hecho observado a todas longitudes de onda mayores que  $6 \mu\text{m}$ , pero debajo de ese punto, existe un marcado cambio donde al incrementar los valores de  $n$  y  $k$  la longitud de onda disminuye produciendo un máximo en cada uno en  $3 \mu\text{m}$ . Se cree que esta anomalía es causada por el inicio de las transiciones interbanda del electrón debido a su tan pequeña banda de energía prohibida ( $0.20 \text{ eV}$ ) entre el nivel de Fermi en la banda  $d$  casi llena y las bandas siguientes más altas  $s$ . Sin embargo, si la longitud de onda continua haciéndose menor, por debajo de  $1 \mu\text{m}$ ,  $n$  y  $k$  reducen su tendencia a decrecer en valor hasta que finalmente  $n$  se convierte igual a  $k$ , la cual es la condición de oscilaciones plasmónicas; esta oscilación plasmónica ocurre a la frecuencia de  $18.6 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  ( $\lambda = 0.162 \mu\text{m}$ ) <sup>[17]</sup>. A longitudes de onda muy pequeñas,  $n$  se convierte asintótica a la unidad, mientras que  $k$  continua disminuyendo, acercándose a valores extremadamente bajos por debajo de  $0.01 \mu\text{m}$ . Sin embargo, existe un máximo en  $k$ , uno a  $0.020 \mu\text{m}$  y un segundo a  $0.011 \mu\text{m}$ . Estos son debido a las transiciones electrónicas adicionales en los niveles internos <sup>[18]</sup>.

Existen varios programas de computación que han sido desarrollados para calcular los espectros de absorción de partículas basados en la teoría de Mie, y sólo exigen el conocimiento de los parámetros ópticos del material bajo estudio para estimar su tamaño. Un problema que no pudo visualizar Mie en su teoría es el hecho de que al disminuir el tamaño de los metales muy por debajo del recorrido libre medio del electrón ocurren modificaciones considerables en las constantes ópticas  $n$  y  $k$  de un metal. Estas modificaciones, resultan de un aumento de los choques de los electrones con la interfaz nanopartícula-medio a medida que disminuye el tamaño (ver figura 1.10); sin embargo, al ser tan pequeño el recorrido libre medio del cobalto, no es necesaria la incorporación de ajustes estrictos.

Las implicaciones más importantes de la Teoría de Mie, aplicada a un metal, son las siguientes:

- El ancho a la mitad de su altura y la posición de la banda de resonancia plasmónica es directamente proporcional a la distribución de tamaños de partícula en una dispersión coloidal.
- Para tamaños de partícula mayores, el ancho de la banda es mayor y mayor es el valor de la longitud de onda a la que aparece el máximo.

En la figura (Fig. 1.11) se muestra un ejemplo de los espectros de absorción calculados para dispersiones de cobalto coloidal monodispersas en sus distribuciones de tamaño de partícula, utilizando las constantes ópticas del cobalto nanométrico<sup>[19]</sup> y el software Mie TAB.

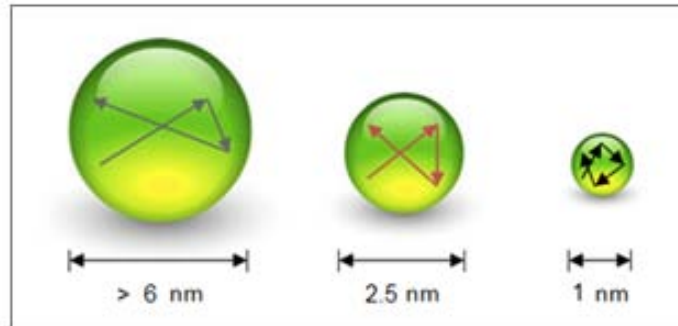


Fig.(1.10). Esquema de la disminución del recorrido libre medio del electrón, producto del efecto de confinamiento debido a la disminución de tamaño de partícula. La ilustración se ajusta al caso particular del cobalto.

Cuando se desea simular un espectro de absorción electrónica experimental, antes que nada debe asumirse que existe una distribución de tamaños de partícula en la que cada diámetro contribuye a la absorción total de acuerdo con:

$$\gamma = \int_0^{\infty} Q_{ext} N(r) dr \quad (1.9)$$

Donde  $\gamma$  es el coeficiente de extinción total,  $Q_{ext}$  es el coeficiente de extinción para las partículas con radio  $r$  cuya concentración es  $N(r)$  (partículas/ml).

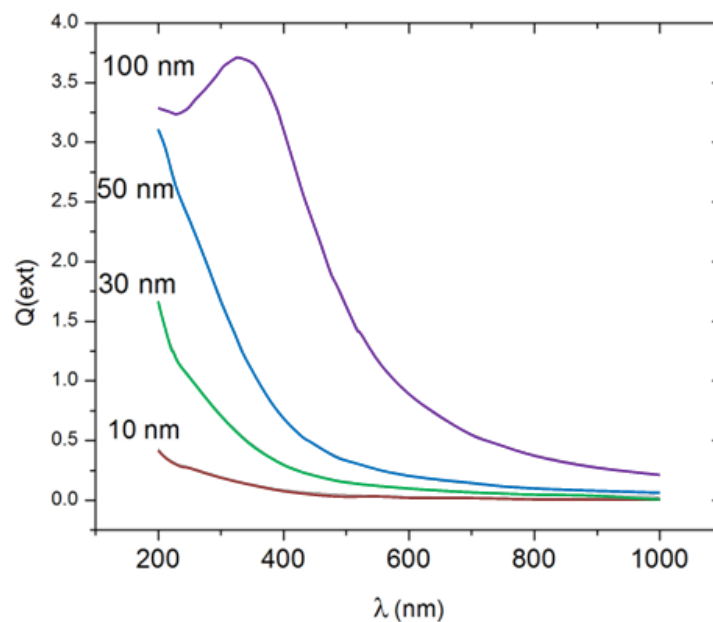


Fig. (1.11). Espectros teóricos de absorción electrónica de dispersiones monodispersas de nanopartículas de cobalto calculados según la Teoría de Mie, utilizando el Software *MieTab* versión 6.38.

Aun al hacer este tipo de modificaciones no se obtiene una completa coincidencia del espectro calculado con el real, lo cual se debe principalmente a que no se toman en consideración las interacciones que ocurren en la interfaz nanopartícula-medio, o nanopartícula-modificador de superficie. Además, muchos cristales se oxidan rápidamente o se contaminan cuando se exponen al aire, esto produce una capa en la superficie que tiene propiedades ópticas desconocidas, por lo que consecuentemente es difícil de tomarlos en cuenta cuando se calcula  $n$  y  $k$ .

En general, se necesita disponer de evidencias experimentales adicionales que permitan establecer con seguridad las predicciones realizadas con base en estas teorías.

#### 1.4. Estabilidad de dispersiones coloidales

Cuando el tamaño de partícula es del orden de unos pocos nanómetros, la fuerza de gravedad ejercida sobre ellas es despreciable, debido a que los choques y movimientos desordenados entre el disolvente y las partículas (movimiento Browniano) dificultan que estas últimas floculen en el fondo. Al igual que las moléculas en una solución, las partículas se encuentran sometidas a interacciones entre ellas<sup>[20]</sup>, de tipo atractivas  $V_A$  y repulsivas  $V_R$ . De esta forma la energía potencial total de interacción entre dos partículas se puede escribir de la siguiente manera:

$$V_{total} = \sum V_A + \sum V_R \quad (1.10)$$

##### 1.4.1. Interacciones importantes para la estabilidad coloidal

La estabilidad en coloides magnéticos depende de las contribuciones térmicas y el balance entre interacciones atractivas  $V_A$  (Van der Waals y dipolo-dipolo) y repulsivas  $V_R$  (estéricas o electrostáticas).

##### 1.4.1.1. Interacciones atractivas

Existen básicamente dos principales interacciones atractivas entre partículas magnéticas en un coloide: Van der Waals y London tipo dipolo-dipolo. La interacción Van der Waals-London,  $V_A$ , entre dos partículas esféricas de diámetro  $D$ , separadas por una distancia  $r$ , se puede escribir como<sup>[21]</sup>:

$$V_A \propto \frac{2}{\alpha^2 - 4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln\left(\frac{\alpha^2 - 4}{\alpha^2}\right) \quad (1.11)$$

Donde  $\alpha = 2r/D$ , esta es una interacción de corto alcance. Las fuerzas atractivas se incrementan con el tamaño de partícula. Generalmente, las fuerzas atractivas dependen básicamente de la naturaleza química, el tamaño y forma del material suspendido.

### 1.4.1.2. Interacciones repulsivas

Interacciones electrostáticas de largo alcance (Fig. 1.12a) entre partículas cargadas dan lugar a interacciones repulsivas, las cuales garantizan la estabilidad coloidal, dependen de la densidad de carga en la superficie de la partícula y del espesor de la doble capa eléctrica; ambos factores gobiernan el potencial zeta, el cual a su vez mide la carga o diferencia de potencial a lo largo de la doble capa eléctrica. La interacción entre dos partículas esféricas cargadas de diámetro  $D$ , separadas por una distancia  $r$ , se puede escribir como<sup>[22]</sup>:

$$V_{rep} \propto e^{-(r-D)} \quad (1.12)$$

Otra manera de mantener la estabilidad coloidal se logra a través de partículas cubiertas con surfactantes o polímeros donde las interacciones repulsivas estéricas (Fig. 1.12b) son de naturaleza de corto alcance. Estas interacciones son linealmente dependientes de la temperatura. Para partículas esféricas de diámetro  $D$ , con una coraza de surfactante de ancho  $\delta$  y densidad  $\xi$  de moléculas por  $\text{nm}^2$ , a una temperatura  $T$ , se tiene<sup>[23]</sup>:

$$\frac{V(\text{rep\_estearica})}{K_{BT}} = \frac{\pi D^2 \xi}{2} \left[ 2 - \frac{l+2}{t} \ln \left( \frac{1+t}{1+l/2} \right) - \frac{1}{t} \right] \quad (1.13)$$

Donde:  $l = 2s/d$ ,  $s = r - D$  es la separación entre superficies y  $t = 2\delta/D$ .

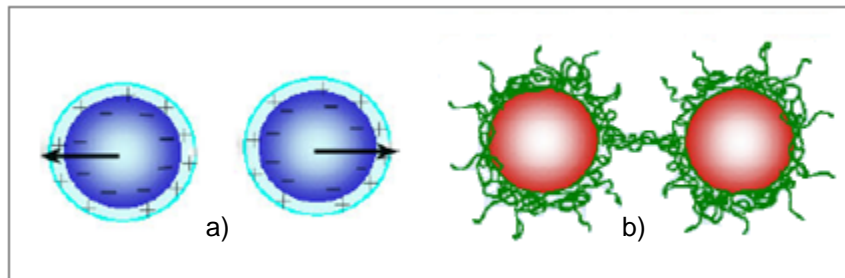
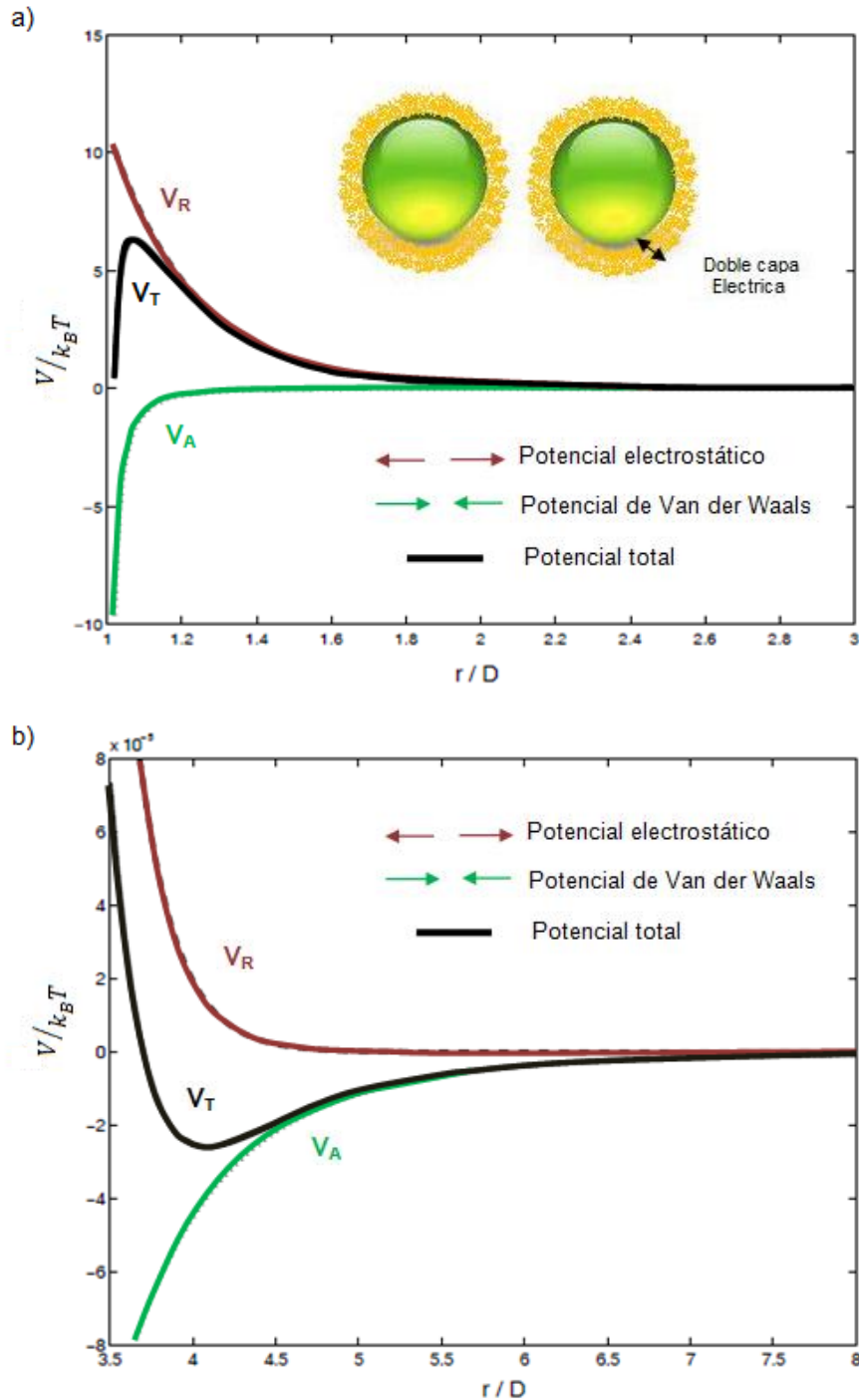


Fig. (1.12). Esquema ilustrativo de las diferentes interacciones repulsivas para la estabilización de coloides. (a) Interacción repulsiva electrostática, (b) Interacción repulsiva estérica

### 1.4.1.3. Interacción potencial total

El comportamiento de la interacción potencial total  $V_T$  entre partículas, es función de la distancia interpartícula  $r$ . A pequeñas distancias interpartícula,  $r \approx 1$ , la fuerza es dominada por las atracciones de Van der Waals, si  $r$  se incrementa, la fuerza se ve dominada por la repulsión coulombica en el caso de las partículas repelidas por carga, o bien por la repulsión estérica para el caso de las partículas protegidas con surfactantes o polímeros (Fig. 1.13a). Para valores grandes de  $r$  (Fig. 1.13b), aparece un mínimo secundario. Los coloides magnéticos más estables son diseñados de manera tal que la distancia promedio entre una partícula y sus vecinos más cercanos sea aproximadamente igual a la correspondiente a ese mínimo secundario.

Cuando se desea preparar dispersiones de materiales con dimensiones nanométricas es necesario trabajar con concentraciones finales tales que los productos se encuentren en el orden de  $1 \times 10^{-4}$ - $1 \times 10^{-3}$  M. Con esto se garantiza una cantidad de partículas tal que las distancias entre ellas son lo suficientemente grandes como para minimizar las interacciones.



Las partículas no crecen únicamente mediante procesos de agregación, también su tamaño puede aumentar mediante un mecanismo conocido como maduración tipo Ostwald (Ostwald ripening), el cual está relacionado con los equilibrios químicos de los componentes del material que las forman. Mediante este proceso las partículas más grandes crecen a costa de la mayor solubilidad que presentan las partículas pequeñas; de acuerdo con la ecuación de *Ostwald-Freundlich*, la relación que existe entre la solubilidad y el tamaño de partícula está dada por:

$$\ln \frac{S_r}{S_{r\infty}} = \frac{2\gamma M}{rdRT} \quad (1.14)$$

donde  $S_r$  y  $S_{r\infty}$  son las solubilidades de las partículas de radio  $r$  y de radio más grande y  $\gamma$  es la energía libre de la interfaz sólido -solvente,  $M$  es la masa molar,  $d$  es la densidad del material,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura. Esta relación, evidencia la dependencia de la solubilidad de las partículas más pequeñas con el inverso de su radio.

Si se desea obtener dispersiones con tamaños de partículas de unos pocos nanómetros que presenten distribuciones de tamaños de partícula estrechas, entonces es igualmente importante reducir este proceso de crecimiento de las nanopartículas. De acuerdo a los estudios realizados por La Mer<sup>[25,26]</sup>, la formación de un coloide pasa por diferentes etapas, las cuales se encuentran resumidas en la Figura (1.14)<sup>[27]</sup>.

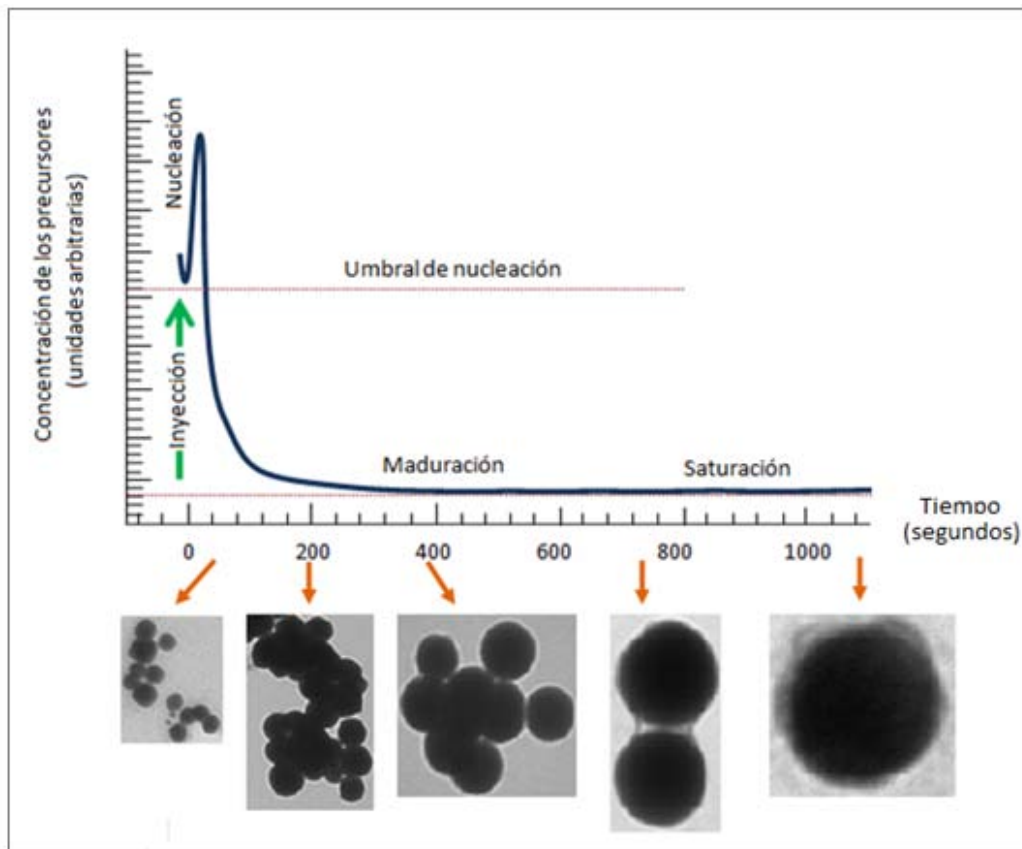


Figura (1.14).. Esquema del crecimiento en el tiempo de partícula basado en los estudios de La Mer, en una dispersión coloidal.



En los primeros segundos de reacción los núcleos más pequeños, inicialmente formados, continúan creciendo a expensas del remanente de reaccionantes, hasta que se llega a un valor de concentración próximo a las concentraciones de equilibrio en disolución del compuesto obtenido. El crecimiento posterior continúa a expensas del proceso de maduración tipo *Ostwald*.

Esto es lo que se ha dado en llamar hoy en día como uso de agentes modificadores de superficie (*capping agents*). En realidad la función de estos modificadores es la de interactuar con la valencias insatisfechas de átomos en la superficie de la partícula formando especies más estables.

Se ha ensayado una amplia gama de compuestos como agentes modificadores de superficie que muchas veces no sólo cumplen la función de estabilizador, sino que también se utilizan como moduladores del comportamiento físico y químico del material.

## 1.5. Análisis Termogravimétrico

La termogravimetría (TG) es una técnica en la que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. La variación de peso frente a la temperatura (T) da lugar a una curva denominada termograma, que proporciona información acerca de la estabilidad térmica y composición de la muestra original, la composición y estabilidad de los compuestos intermedios y la composición del residuo.

$$\text{Fracción residual} = 1 - C = \frac{W}{W_0} \quad (1.15)$$

Donde  $C = \frac{W_0 - W}{W_0} = 1 - \frac{W}{W_0}$ , y  $W_0$  = peso inicial de la muestra,  $W$  = peso final

El programa de Temperatura puede ser mantener a T constante (isotermo), calentamiento a velocidad constante, enfriamiento o cualquier combinación de ellos. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso pero también es posible que haya una ganancia de peso. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida). Los gases más habituales son Ar, He, N<sub>2</sub> (atmósfera inerte), aire O<sub>2</sub> (atmósfera oxidante), H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> (atmósfera reductora) y también se llegan a usar F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, HCN o SO<sub>2</sub> (atmósfera corrosiva).

La termogravimetría permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como: descomposiciones, sublimaciones, oxidaciones, reducciones, desorciones, absorciones, etc. Sin embargo no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc.

### 1.5.1. Presentación de resultados

El resultado de un análisis termogravimétrico se presenta en forma de gráfica a través de un termograma o curva termogravimétrica. En ella se presenta el peso en el eje y (en valor absoluto o

en porcentaje) frente a la temperatura o al tiempo en el eje x. Al mismo tiempo se suele representar la curva DTG, que es la primera derivada de la curva TG frente al tiempo o a la Temperatura, es decir la velocidad de pérdida o ganancia de peso. Las unidades por tanto serán %/min, %/°C, mg/min o mg/°C. La gráfica DTG ayuda a identificar con mayor claridad las  $T_{inicial}$  y  $T_{final}$  de los procesos, además permite detectar la presencia de procesos solapados. Un parámetro importante en las curvas DTG es la Temperatura del máximo que es la correspondiente a la máxima velocidad de reacción, o de máxima velocidad del proceso en general.

### 1.5.2. Termogravimetría modulada (tm-TG)

En esta técnica una variación de Temperatura sinusoidal se superpone a una velocidad de calentamiento lineal o un programa isoterma. En el primer caso pequeños intervalos de calentamiento y enfriamiento suceden mientras que a gran escala se produce un aumento de T. En el ejemplo de la figura (1.15) la velocidad de calentamiento global es  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , el período de modulación 30 s y la amplitud de modulación  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

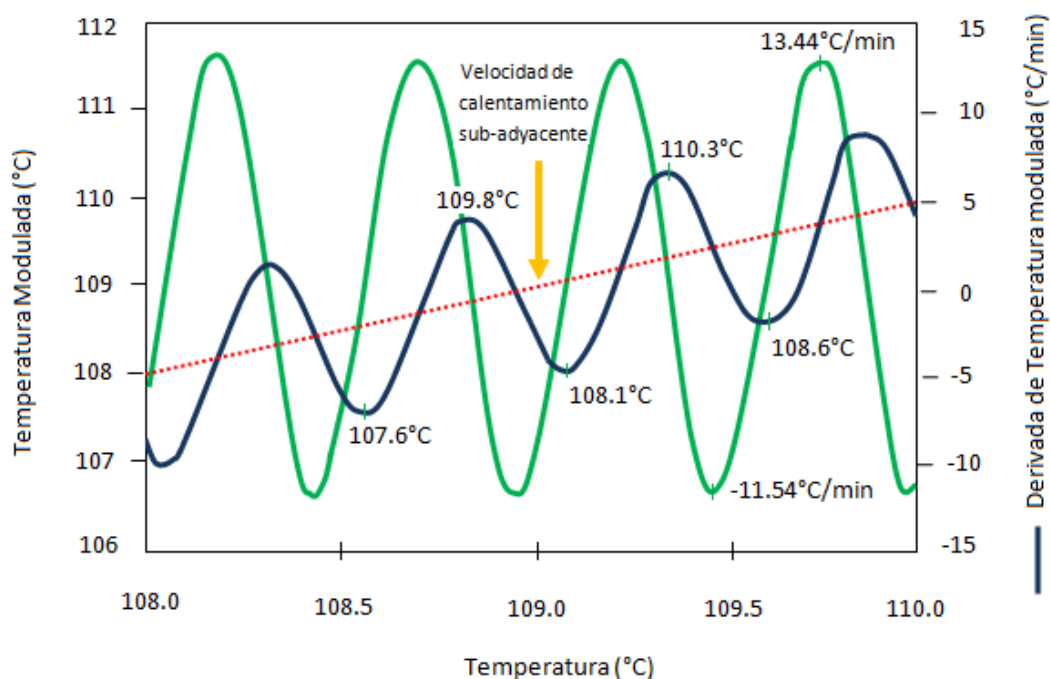


Fig. (1.15). Termogravimetría modulada en el ejemplo la velocidad de calentamiento es de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y la amplitud de modulación  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

La principal aplicación de la tm-TG ha sido en estudios cinéticos de reacciones químicas en estado sólido. Con esta técnica además de la pérdida de peso se observa una oscilación de la velocidad de pérdida de peso (curva DTG), éste es el efecto de un programa de temperatura sinusoidal. La amplitud de la oscilación de la velocidad de pérdida de peso se compara con la amplitud del programa de temperatura y así se obtiene la energía de activación del proceso.

### **1.5.3. Aplicaciones de la Termogravimetría**

#### **1.5.3.1 Estabilidad térmica**

La TG puede utilizarse para evaluar la estabilidad térmica de diferentes materiales. Por ejemplo para mezclas de polímeros (pvc, polimetilmetacrilato, politetrafluoroetileno, etc) donde la temperatura de descomposición puede ser utilizada como identificativa del compuesto en condiciones adecuadas. O bien para estudiar el efecto de la temperatura en la descomposición de varias resinas epoxi curadas a diferentes Temperaturas (a mayor Temperatura de curado mayor estabilidad térmica).

#### **1.5.3.2 Estudio de reacciones en estado sólido**

En determinadas reacciones químicas es posible identificar los productos desprendidos a partir de los porcentajes de pérdida. Junto a los porcentajes suele darse las Temperaturas inicial y final del proceso así como las Temperaturas de los picos DTG.

#### **1.5.3.3 Análisis composicional**

La TG también puede utilizarse como método de análisis composicional, usando las proporciones relativas de los elementos participantes, ya que cada uno de ellos presenta una temperatura de descomposición diferente.

#### **1.5.3.4 Estudios cinéticos**

Para realizar estudios cinéticos de diferentes procesos químicos y físicos que llevan asociada una pérdida de peso. Existe una gran variedad de métodos: isotermos, no isotermos; integrales(a partir de datos TG), diferenciales(con datos DTG); mecanísticos, no mecanísticos, de tiempo reducido, etc. Uno de los métodos más utilizados en la actualidad son los de isoconversión. Consisten en obtener los datos TG a diferentes velocidades de calentamiento y para un grado de conversión o un porcentaje determinado del proceso se determina a que temperatura se alcanza; entonces la representación del logaritmo de la velocidad de calentamiento frente a  $1/T$  permite obtener la Energía de Activación del proceso. También hay métodos que permiten obtener el factor pre-exponencial y el mecanismo de reacción; además estos métodos tienen la ventaja de poder detectar variaciones de energía a lo largo del proceso y por tanto la presencia de mecanismos complejos.

#### **1.5.3.5 Análisis de suelos**

Muestras de suelos pueden analizarse mediante termogravimetría, en algunos casos es posible determinar humedad, contenido orgánico y contenido mineral. La pérdida de humedad se

---

produce hasta 150 °C aproximadamente mientras que la eliminación de materia orgánica se da entre 150 y 550 °C. Para identificar la naturaleza de los minerales presentes es necesario utilizar difracción de r-x o análisis químico. Un contenido elevado de arcillas (mayor del 40%) origina problemas en este análisis debido a las reacciones de deshidroxilación que se producen en el mismo rango de temperatura que las anteriores.

#### **1.5.3.6 Materiales inorgánicos**

La mayoría de los materiales inorgánicos presentan una descomposición característica con distintas temperaturas y pérdidas de peso y por tanto es posible analizarlas mediante termogravimetría.

#### **1.5.3.7 Otras aplicaciones**

La TG tiene otras muchas aplicaciones entre las que destacan el estudio de procesos de oxidación y de reducción muchos de los cuales se llevan a cabo variando la atmósfera durante el análisis. También se emplea para el análisis de mezclas como los carbonatos de alcalinotérreos. Para la determinación de humedad, análisis de volátiles y cenizas. Para el estudio de procesos físicos como vaporización y sublimación, etc.

---

## CAPITULO 2

# Estado del Arte

---

### 2.1. Propiedades y aplicaciones del cobalto

Aunque el cobalto fue utilizado desde el año 2250 a.C. por los persas para colorear vidrio, una aplicación todavía en uso, no fue hasta el año 1735 que el científico sueco George Brant lo obtuvo aislado. Brant se inspiró en la mitología nórdica para nombrar al nuevo elemento como *Kobald*, duende o espíritu maligno que frecuentaba las minas, debido a su toxicidad y dificultad para separarlo de otros elementos.

El cobalto es un metal de transición que en estado macroscópico presenta un momento magnético permanente no nulo, esto es, comportamiento ferromagnético, característica que comparte con otros dos elementos de la misma serie de transición: el níquel y el hierro. Existen dos formas alotrópicas del cobalto: empaquetamiento hexagonal compacto (hcp) el cual es estable a temperatura ambiente, y el cubico centrado en las caras (fcc), el cual es estable por encima de 417 °C y puede ser obtenido de la forma hexagonal por medio de un procedimiento térmico.

La temperatura de Curie del cobalto es 1123°C, por encima de esta temperatura los elementos ferromagnéticos se comportan como paramagnéticos debido a la agitación térmica.

De los metales de la serie de transición 3d, el cobalto es el que tiene mayor constante de anisotropía magnetocristalina, razón por la cual es muy adecuado para fabricar imanes permanentes y medios de grabación.<sup>[28]</sup>

### 2.2. El cobalto en la naturaleza

El cobalto es un elemento relativamente abundante en la corteza terrestre, ocupa entre 10 y 30 partes por millón en la naturaleza. Este elemento es encontrado generalmente en forma de minerales, los más comunes son: la cobaltita, la esmaltita, la clorantita y la lineaita, etc.

---

A nivel mundial se producen anualmente 17,000 toneladas de cobalto, los mayores abastecimientos de dicho elemento se encuentran en: Zambia, La República Democrática del Congo, Canadá, Rusia, Australia, Zaire y Cuba.<sup>[29]</sup>

## **2.3. Aplicaciones del cobalto**

### **2.3.1. Aplicaciones generales del cobalto**

Los métodos relativamente complejos para obtener cobalto aislado hacen que su precio en el mercado sea superior al de sus vecinos similares níquel y hierro. Sin embargo el cobalto presenta mejores respuestas a una multitud de aplicaciones, entre las que destacan: medios de grabación magnética, imanes y aleaciones para aplicaciones de alta temperatura y en todas aquellas en las que se necesite una alta resistencia a la corrosión y al desgaste (super-aleaciones), por ejemplo: turbinas de aviones, hornos metalúrgicos, materiales inoxidables, etc. O bien para aleaciones magnéticas para dispositivos que deben contener un campo magnético: motores y generadores.

El cobalto también se puede utilizar como catalizador de petróleo en Industrias químicas y como agente de secado para algunas pinturas y pigmentos. El cobalto azul es una herramienta importante para los artistas que trabajan con porcelana, vidrios, cerámica y joyería. Los isótopos radiactivos del cobalto se usan en tratamientos médicos y para radiar comida con el fin preservarla por más tiempo y quitarle bacterias.

### **2.3.2. Aplicaciones del cobalto nanométrico**

Existen enormes perspectivas del uso de nanopartículas de cobalto en:

1. Informática, para almacenamiento, grabación y lectura de información utilizando la dirección y sentido de los momentos magnéticos de las mismas<sup>[30]</sup>. Stuart S. P. Parkin, director of IBM-Stanford SpinApps, en la 11<sup>th</sup> conferencia anual de materiales avanzados 2009 sugiere que el dispositivo ideal de memoria debería combinar la densidad de almacenamiento y el buen coste de los discos duros con la confiabilidad y velocidad de las memorias de acceso aleatorio. Parkin demostró que en los dispositivos de acceso aleatorio, el límite técnico de densidad de almacenamiento es el hecho de que cada bit de memoria debe ser controlado por un transistor. Para hacer coincidir la densidad de almacenamiento con los discos duros, los transistores deben ser escalados por debajo de 3 nm, una proposición que posiblemente se alcance en décadas. En lugar de eso Parkin introduce un sistema donde un transistor es capaz de leer de diez a cien bits en un dispositivo llamado memoria de pista. Su concepto involucra posicionar un nanoalambre a lo largo de una cabeza de escritura/lectura compuesta de una delgada sonda conductora (escritura) y un túnel de ensamblaje magnético (lectura). Aplicando una corriente a la sonda conductora, los dominios magnéticos podrán ser escritos en el nanoalambre en función de la dirección de la corriente. Cuando la corriente polarizada pase a través de un nanoalambre, los electrones imparten una unidad de momento a las paredes de

los dominios magnéticos causando que estas se muevan. Cuando varios momentos magnéticos sean escritos en el nanoalambre, la corriente polarizada de spin causará que se muevan al unísono. Parking encontró que las paredes de dominio podrían ser forzadas a moverse en incrementos definidos incorporando una serie de muescas periódicas a lo largo del nanoalambre. Estas muescas representan áreas de menor energía para las paredes de dominio, así que cada movimiento es un salto desde una muesca a otra, lo cual permitirá a los ingenieros detectar un bit a la vez en la cabeza de lectura/escritura. Cuando los dominios pasen a través del túnel de ensamble magnético, su estado magnético podrá ser leído como un "1" o un "0". Usando este sistema, cientos de bits podrán ser escritos en un nanoalambre, lo cual permitirá tener mucho mayores velocidades que una memoria flash y densidad de memoria similar a la de un disco duro.

2. Las memorias magnéticas de acceso aleatorio (MRAM) <sup>[31]</sup> tienen el potencial de almacenar más datos, acceder a ellos más rápidamente y usar un menor consumo de corriente que las memorias actuales <sup>[32]</sup>. Se accede a los datos a través de una grilla de líneas de corriente, donde cada intersección representa un bit (celda de MRAM), pudiendo acceder a ellos individualmente. Una vez que estas memorias sean comparables (costo y densidad) a las memorias actuales (basadas en semiconductores), y aprovechando que las MRAM son no volátiles, entonces se podrán usar como una memoria universal. El año 2004, Infineon Technology e IBM fabricaron el primer chip MRAM de 16 MB. Generalmente, una celda de MRAM consiste de dos láminas magnéticas con coercividades diferentes separadas por un espaciador no magnético. La resistividad de la celda depende de la orientación magnética de cada lámina. Este efecto llamado Magnetoresistencia Gigante (GMR) fue descubierto en 1988, <sup>[33]</sup> y no sólo introdujo la aparición de las MRAM (Fig. 2.1), sino que también aumentó la sensibilidad de los cabezales de lectura de los discos duros. La magnetización de la lámina magnética dura representa el bit. Cuando una corriente pasa a través de una línea conductora se genera un campo magnético suficientemente fuerte como para que la lámina magnética dura pueda magnetizarse en la dirección del campo. Por otro lado, la orientación de la magnetización de la lámina magnética suave varía mediante una pequeña corriente, suficientemente débil como para no cambiar el estado de magnetización de la lámina dura. La lámina magnética suave prueba al elemento magnético duro. Dependiendo de la orientación de la lámina magnética dura y la dirección impuesta para la lámina magnética suave, la resistividad cambia. Los elementos de la MRAM se ordenan en un arreglo rectangular y se conectan mediante líneas conductoras.
3. Producción de imanes mucho más poderosos o de materiales magnéticos suaves con menor pérdida de energía, así como también en la producción de microsensores magnéticos. Los microsensores magnéticos de efecto Magneto Resistivo Gigante (GMR) actualmente están bajo la investigación de Liesbet Lagae del Centro Interuniversitario de Micro Electrónica (IMEC), Leuven, Bélgica, donde células cancerosas se aíslan usando un dielectroforetico y fuerzas magnéticas en un chip, luego son contadas usando sensores GMR. Los resultados demuestran el éxito de estas etiquetas magnéticas en sistemas de chips de laboratorio prometiendo su

implementación y futura funcionalización incluyendo separación, conteo celular, purificación y detección.

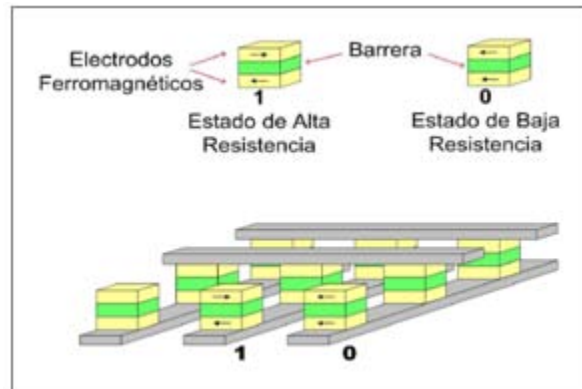


Fig. (2.1). Estructura típica para un arreglo de memorias magnéticas de acceso aleatorio (MRAMs)

4. Líquidos magnéticos por ejemplo: medios de contraste para imagenología de resonancia magnética nuclear (MRI), técnica que tiene la habilidad de distinguir entre diferentes tejidos y órganos dependiendo del tiempo de relajación de los momentos magnéticos de los protones dentro de diferentes ambientes. Por lo general estas diferencias en tiempos de relajación no son muy significativas para tener imágenes bien resueltas. Pero si nanopartículas magnéticas de un ferrofluido biocompatible se absorben selectivamente por alguno de los órganos o tejidos, los tiempos de relajación variarán y podrán ser más claramente vistos por MRI.<sup>[34]</sup> Otra aplicación de líquidos magnéticos consiste en dopar cristales líquidos con un ferrofluido para minimizar el campo magnético externo necesario para poder orientar a dichos cristales<sup>[35,36]</sup>.
5. Compositos magnéticos para aplicaciones medioambientales. Paulo Cesar Morais y su grupo en la Universidad de Brasilia ha demostrado que nanopartículas magnéticas pueden ser inyectadas a los tumores y calentadas a través de un campo magnético aplicado para usarlos como terapia hipertérmica, y sus materiales están en este momento en fase I en pruebas en humanos. Para aplicaciones ambientales Morais demostró un material limpiador de aceites. La vermiculita es un conocido buen absorbente de aceites, pero es difícil de colectarlo a escalas grandes. Incorporando nanopartículas magnéticas a la estructura de la vermiculita, se produjo un material que absorbe aceite y que puede ser recuperado fácilmente a través de un imán. Sus estudios en laboratorio han demostrado que el composito nanopartícula/vermiculita se remueve fácilmente después de 1 minuto, dejando menos del 1% de aceite en el agua.
6. Matrices para cristales fotónicos. Se pueden fabricar materiales fotónicos 3D usando arreglos de partículas fcc en forma de esferas y orientables anisotrópicamente<sup>[37,38]</sup> o perturbando los arreglos de simetría. Xilingling Xu Et al<sup>[39]</sup>, fabricaron cristales fotónicos utilizando partículas superparamagnéticas de óxido de hierro, obteniendo así un composito monodisperso de aproximadamente 134 nm de diámetro. El espaciado de la red de este arreglo cristalino coloidal puede ser alterado vía campos magnéticos los cuales a través de deformar la red en una dirección permitirán decrementar la simetría y modificar la longitud de onda de la



difracción. Este rompimiento de la simetría de una estructura fcc, es útil para crear materiales fotonicos únicos y una infinidad de otras aplicaciones, tales como en diagnóstico médico, catálisis con mayor área activa de superficie, pigmentos en pinturas y cerámicos <sup>[40,41]</sup>, etc.

Las aplicaciones listadas anteriormente dan una idea de la importancia de las nanopartículas magnéticas de cobalto en un amplio rango de disciplinas. Otras aplicaciones de nanopartículas magnéticas no se mencionan debido a la menor bio-compatibilidad del cobalto con respecto a otros materiales magnéticos o bien debido a cuestiones de costo.

#### **2.4. Efectos del cobalto en la salud**

El cobalto es necesario en plantas y animales en cantidades mínimas. La ausencia de un mineral como este en la dieta diaria puede ocasionar problemas a la salud. En animales, el cobalto es usado para sintetizar enzimas esenciales para que las células vivas funcionen propiamente. El cobalto es necesario para la producción de vitamina B<sub>12</sub>. La vitamina B<sub>12</sub> es necesaria para asegurar que un adecuado número de glóbulos rojos sean producidos en el cuerpo.

Un exceso de cobalto puede causar problemas de salud. El polvo de cobalto puede causar vómitos, diarrea o problemas respiratorios, en la piel puede causar irritaciones y dermatitis.

La Agencia Internacional de Investigación Cancerígena (IARC) ha listado al cobalto como uno de los compuestos dentro del grupo 2B, es decir como un agente que posiblemente ocasiona problemas cancerígenos en humanos. Por su parte la Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales y la República Federal de Alemania han catalogado al cobalto como cancerígeno, resultado de experimentaciones con animales.

#### **2.5. Metodologías reportadas para la obtención de nanopartículas de cobalto**

La obtención de nanopartículas de cualquier elemento se lleva a cabo a través de dos vías: la metodología física y la metodología química. El presente trabajo se enfoca al uso de la vía química debido a que es la menos costosa y permite un mejor control de tamaño al obtener dispersiones de partícula más monodispersas.

Actualmente existen metodologías exitosas para la fabricación de nanopartículas de cobalto, algunas de las más sobresalientes son por ejemplo: descomposición térmica de compuestos carbonilos, reducción de sales precursoras a altas temperaturas, precipitación química, reducción vía micelas inversas, microemulsiones, coloide orgánico, etc. Sin embargo la mayoría de estas técnicas son muy costosas y no viables para su producción masiva.

Un resumen breve de las contribuciones más significativas conocidas para la síntesis de estas nanopartículas ayudará a plantear los problemas principales e interrogantes inexplicadas referentes a este sistema:

Victor F. Puentes et al<sup>[42]</sup>, reportan la obtención de nanopartículas de Co puras, a través de la pirolisis de un precursor orgánico de cobalto, en este caso es el octacarbonil dicobalto  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en atmosfera inerte (Ar), usando combinaciones de diferentes surfactantes orgánicos (ácido oleico, ácido laurico, ácido y óxido octil-fosforico, piridina, etc) a temperaturas altas. Estas condiciones permiten obtener NPs de Co puro con distribución monodispersa de tamaños entre 3-17 nm, el control de tamaño se obtiene a través de la variación de la relación precursor/surfactante, la temperatura de la reacción y la inyección del precursor en el solvente, en este caso diclorobenceno. Estas partículas espontáneamente se autoarreglan de forma hexagonal y se evaporan lentamente de la solución concentrada. Existen artículos similares usando la misma metodología, únicamente cambian el surfactante<sup>[43,44,45,46,47]</sup> o el solvente<sup>[48]</sup>.

Y.W. Zhao et al<sup>[49]</sup>, reportan la obtención de nanopartículas de cobalto a través de la reducción de una sal de cobalto, en este caso  $\text{CoCl}_2$  usando como agente reductor al  $\text{NaBH}_4$ . La reducción se lleva a cabo en metanol debido a que los autores sugieren que la elección de un solvente diferente al acuoso modifica los productos, evitando así la formación de boruros de cobalto reportados por George N. Gavee et al<sup>[50]</sup> y minimizando la oxidación de las mismas. La presencia de una capa de aceite mineral permite transferir a las nanopartículas reducidas fuera del medio donde los constantes iones  $\text{BH}_4^-$  son proveídos. Los resultados indican la obtención de nanopartículas con tamaño promedio de 5.8 nm de cobalto fcc. Sin embargo aun existe oxidación superficial de las nanopartículas utilizando esta metodología. Similares metodologías de reducción han sido reportadas únicamente incorporando el uso de zeolitas<sup>[51,52,53,54]</sup> en cuyas cavidades los iones de  $\text{Co}^{+2}$  son reducidos a  $\text{Co}^0$ .

Cuiying Wang et al<sup>[55]</sup>, reportan la obtención de diferentes morfologías de nanopartículas de cobalto, por medio de la técnica de reducción usando irradiación UV. Una solución de acetato de cobalto en agua deionizada e isopropanol se irradia con luz UV a una frecuencia de 253.7 nm por 24 horas, en presencia de dodecil sulfato de sodio. Esta metodología permite variar el tamaño y la morfología de los productos variando la relación agua/isopropanol y la concentración del surfactante. Los menores tamaños reportados por esta metodología son de 4-6 nm para partículas esféricas, mientras que los nanoalambres presentan longitud de 50 nm.

Nianqiang Wu et al<sup>[56]</sup>, obtienen nanopartículas de cobalto usando acetato de cobalto ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y ácido oleico disueltos en Difenil-éter (DFE) a una temperatura de 250°C en atmosfera inerte, el 1,2-dodecainol fungió en este caso como agente reductor. El tamaño promedio de partícula obtenido a través de este procedimiento es de 15-20 nm. El mecanismo de adsorción del ácido oleico en la superficie de las NPs de Co se estudia por medio de la Transformada de Fourier de Infrarojo (FTIR) donde se muestra que el ácido oleico es quimisorbido como carboxilato en la superficie de las NPs de Co, y que los dos átomos de oxígeno del carboxilato se coordinan simétricamente con los átomos del Co vía interacciones covalentes.

La metodología de Hao Li et al<sup>[57]</sup> para la obtención de NPs de Co consiste en disolver cloruro de cobalto y citrato de sodio en etilenglicol usando hidróxido de sodio para modificar el pH de la

solución y formiato de sodio como agente reductor. La reacción se sostiene a 180°C por 8 horas, obteniendo de esa manera NPs de Co fcc y hcp de tamaño promedio aproximado de 2 nm. El tamaño de partícula se controla variando la relación citrato de sodio/cloruro de cobalto. Los autores sugieren la obtención de NPs SPM de Co, sin embargo el lazo de histéresis no corrobora esa situación posiblemente a la existencia de óxido en la superficie de las NPs.

Jahangeer Ahmed et al<sup>[58]</sup>, reportaron la obtención de nanopartículas de cobalto vía microemulsión agua en aceite usando como sal precursora al Nitrato de cobalto y como agente reductor a la hidracina. La fase oleosa la constituyo el isooctano, el surfactante el boruro de cetil trimetil amonio (CTAB) y el 1-butanol fungió como cosurfactante. Esta metodología logra la obtención de nanopartículas de cobalto hcp a 700°C en atmósfera de H<sub>2</sub> y cobalto fcc a 500 °C, con tamaños de 2-4 nm y 5-10 nm respectivamente. Sin embargo las micrografías muestran polidispersividad en los tamaños de partícula a pesar de que el método de microemulsión permite control en la forma y tamaño de la misma. Estudios de EDAX (Espectroscopia de Energía dispersiva de Rayos X) realizados en las nanopartículas obtenidas sugieren su oxidación parcial en la superficie de las mismas.

De la literatura consultada se puede inferir lo siguiente:

1. Partículas metálicas magnéticas experimentan fuertes interacciones (atracciones) de Van der Waals, las cuales combinadas con sus interacciones dipolares magnéticas, hacen que este tipo de sistemas sean difíciles de estabilizar.
2. Diferentes nanopartículas magnéticas, como las de Co y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> han sido sintetizadas por la vía de reducción de sales. Estas partículas presentan contaminaciones provenientes del agente reductor. Aunado a ello, un método selectivo de precipitación es en ocasiones requerido después de la síntesis para obtener una distribución de tamaños estrecha.
3. Los surfactantes son esenciales para dispersar y estabilizar las nanopartículas en el solvente. Es muy complicada la obtención de nanopartículas de cobalto aisladas sin el uso de surfactantes, debido a que las fuerzas entre partículas son grandes.
4. Ninguna bibliografía consultada hasta el momento, especifica la cantidad de cobalto oxidado en la superficie ni tampoco un estudio detallado de este fenómeno de auto-estabilización.
5. La mayoría de las metodologías son complicadas, costosas y reproducibles a condiciones estrictamente controladas.

Lo anterior exige mejorar las metodologías de síntesis para reducir costos, que sean más simples y reproducibles, además de abordar y explicar con mayor detalle los fenómenos de oxidación que ocurren en la superficie de las nanopartículas de Cobalto, para lo cual esta tesis sugiere el uso de Termogravimetría, técnica que permitirá obtener cuantitativamente las cantidades involucradas de los elementos participantes en este proceso de auto-estabilización. Aunado a lo anterior se propone igualmente el uso de técnicas complementarias de caracterización, con el objetivo de verificar los resultados obtenidos.

---

## CAPITULO 3

# Parte Experimental

---

### 3.1. Objetivo General

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de la estabilidad térmica de nanopartículas de cobalto obtenidas por diferentes metodologías.

### 3.2. Objetivos particulares

Para alcanzar el objetivo general, se establecen los siguientes objetivos particulares:

1. Sintetizar a través de diferentes metodologías dispersiones coloidales de nanopartículas de cobalto que permitan obtener distribuciones quasi-monodispersas con diferentes tamaños de partícula.
2. Utilizar diversos tipos de agentes estabilizadores y medios dispersantes, con el fin de conocer su influencia como antiagregantes y estudiar su estabilidad como protectores de las nanopartículas ante la oxidación.
3. Hacer uso de la termogravimetría para determinar cuantitativamente el porcentaje de cobalto oxidado en la superficie de las nanopartículas así como cualitativamente con el fin de conocer el estado de oxidación en el que se encuentra el cobalto oxidado. Lo anterior podrá ser verificado usando caracterizaciones complementarias como son: Microscopía electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia por dispersión de energía (EDS), Microscopía electrónica de Transmisión (TEM), espectroscopias de absorción y emisión en la región UV-Visible, difracción de Rayos X de polvos y Espectroscopia Infraroja (IR).

### 3.3. Aspectos generales considerados para la síntesis de nanopartículas de cobalto

Antes de describir las metodologías propuestas para la obtención de diferentes tamaños de partícula, es importante mencionar las consideraciones previas a sus preparaciones, éstas se describen a continuación:

- La preparación de dispersiones coloidales que aquí se enuncian, exigen una limpieza excepcional de todo el material de vidrio utilizado. Para ello los recipientes son cuidadosamente lavados con mezcla crómica (Ácido sulfúrico y dicromato de potasio) y posteriormente con Alconox, un detergente especial, disuelto en agua bidestilada.
- Los disolventes utilizados fueron previamente burbujeados con Argón dado que esto permite disolver cantidades considerables de oxígeno molecular.
- Los productos obtenidos son recuperados a través de centrifugación, lavados con diferentes solventes y posteriormente estos últimos son evaporados haciendo uso de un desecador. Finalmente los productos secos son inyectados con Nitrógeno gaseoso para minimizar su oxidación.
- Las síntesis de las dispersiones coloidales de nanopartículas que aquí se presentan, fueron repetidas en numerosas ocasiones, con la finalidad de garantizar su reproducibilidad.

### 3.4. Metodologías utilizadas para la obtención de Nanopartículas de Cobalto

#### 3.4.1. Metodología de reducción de sales en medio Acuoso

Esta metodología consiste en reducir a la sal del metal durante su estado embrionario de nucleación para dar un átomo del metal cero-valente. Estos átomos pueden chocar en solución con otros iones metálicos o clusters para posteriormente formar una “semilla” irreversible de un núcleo metálico estable. El diámetro del núcleo puede encontrarse por debajo de 1nm, depende de la fuerza de los enlaces metálicos y las diferencias entre los potenciales redox de la sal precursora del metal y el agente reductor aplicado (ver figura 3.1).

Esta primera metodología propuesta, a diferencia de la utilizada por *Y.W. Zhao et al*<sup>[48]</sup>, hace uso de Citrato de Sodio como agente modificador de superficie, dado que la literatura existente sugiere que las nanopartículas resultantes por esta vía son de tamaños primarios muy pequeños, aproximadamente de 4-5 nm y es sabido que partículas de estos tamaños tienden a aglomerarse con facilidad en ausencia de un estabilizador.

La metodología propuesta se resume en los siguientes pasos:

1. Se disuelven 0.0362g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) bajo agitación magnética en 30 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada (resistividad de  $18\text{M}\Omega$ ) a condiciones normales de temperatura y presión.

2. Para lograr la estabilización de la dispersión coloidal, se agrega junto a la sal de cobalto 0.0721g de  $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) como agente antiagregante. Esta sal tiene la ventaja de disolverse fácilmente en agua y de formar complejos muy estables con el cobalto en forma de quelatos.

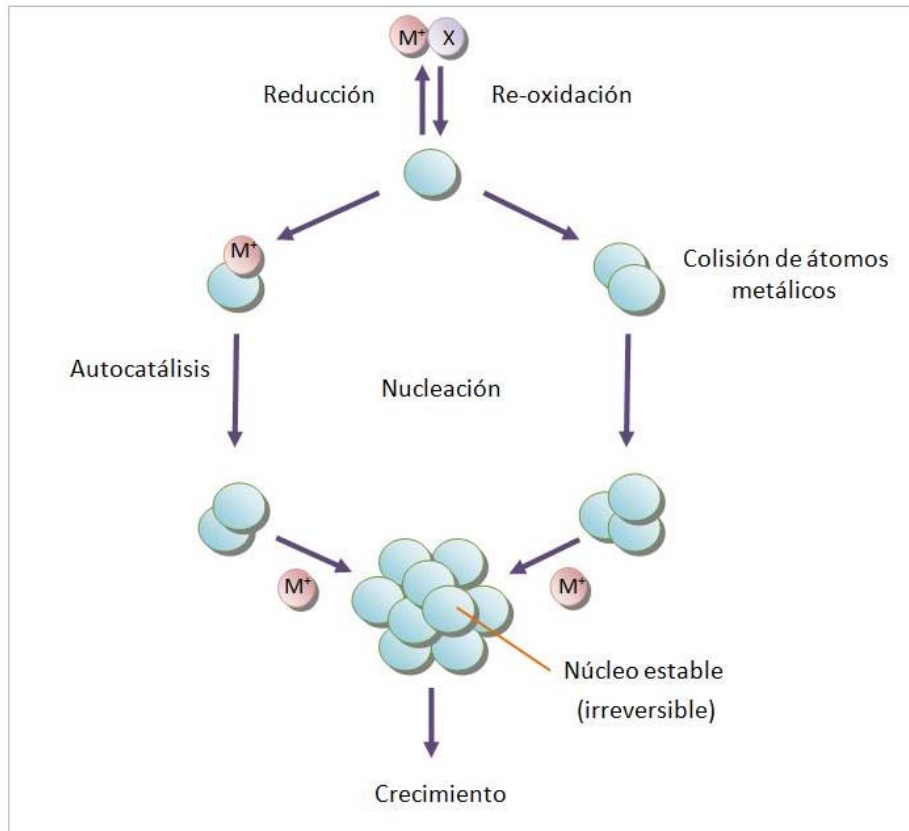


Fig.(3.1). Formación de coloides de metal nanoestructurados por el método de reducción de sales<sup>[59]</sup>.

3. Después de 10 minutos bajo agitación, se agregan por goteo 0.0189g de  $\text{NaBH}_4$  (Fluka) disuelto en 20 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada ( $\text{H}_2\text{O}$  DI) como agente reductor, cuya cantidad equivale al valor estequiométrico propuesto<sup>[60]</sup>:
4. La coloración de la dispersión cambia de rosa pálido a negro después de aproximadamente 10 minutos.
5. Después de terminada la reacción, se separan por centrifugación los productos, y son lavados varias ocasiones con metanol, etanol,  $\text{H}_2\text{O}$  DI, y combinaciones de los anteriores.

### 3.4.2. Metodología vesicular

Los ácidos grasos con cadenas de ocho o más carbonos pueden formar membranas de bicapa (vesículas) en intervalos de pH cercanos a los de su pKa, esto se debe principalmente a la formación de puentes de hidrógeno estables  $\text{RCOO}^- \dots \text{HOOCR}$  en presencia de sus dos componentes (iónica y neutra)<sup>[61]</sup> o bien en presencia de pequeñas cantidades de alcohol  $\text{RCOO}^- \dots \text{ROH}$ <sup>[62]</sup>. Las vesículas presentan la habilidad de encerrar macromoléculas y moléculas pequeñas altamente cargadas, permaneciendo permeables a solutos polares más pequeños (Deamer and Pashley, 1989; Walde et al., 1994a; Apel et al., 2001), característica importante para obtener quasi-monodispersividad en los tamaños de partícula.

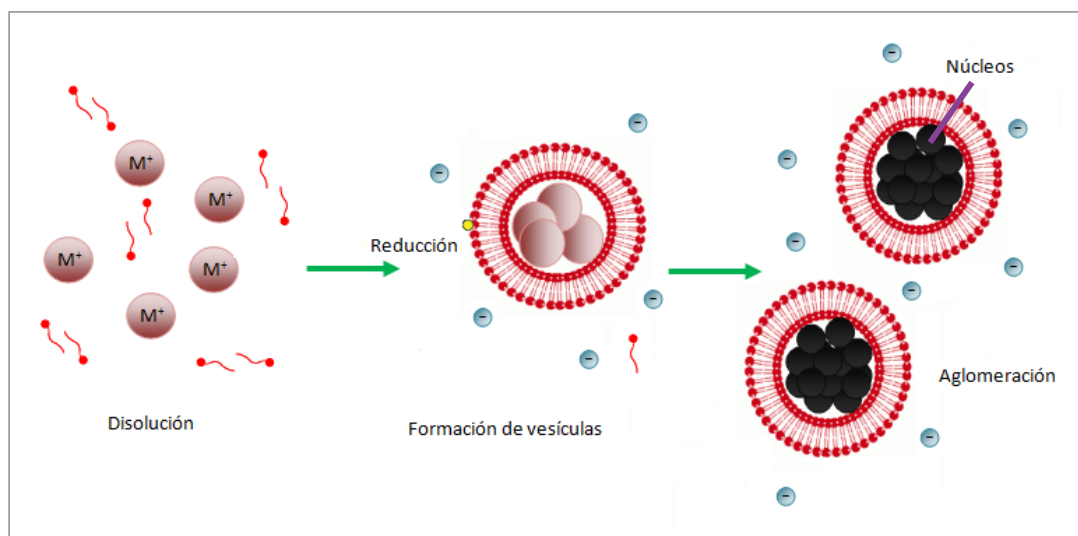


Fig.(3.2). Representación esquemática de la formación de vesículas a través de un ácido carboxílico en medio acuoso

Esta metodología aun no reportada, se propone con la finalidad de obtener distribuciones quasi-monodispersas de nanopartículas de cobalto, los pasos a seguir se mencionan a continuación:

1. Se disuelve  $1 \times 10^{-2}$  M de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en una mezcla de 25 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  DI y 5 ml de metanol (Fermont) a condiciones normales de temperatura y presión.
2. Se agregan  $17 \mu\text{l}$  de ácido oleico (Aldrich 90%), como agente protector de superficie y formador de vesículas.
3. Inmediatamente después se agrega 1 ml de una solución de NaOH (J.T. Baker) en  $\text{H}_2\text{O}$  DI con un pH resultante de 8, cuya finalidad es la de elevar al pH de la solución a valores cercanos al pKa del ácido oleico, lo cual favorecerá que este último se auto-agregue en forma de vesículas en solución acuosa.
4. Se agrega 0.2502 g de  $\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  como agente antiagregante de vesículas y después se somete a la solución a sonicación durante 15 minutos, dado que esto permite que las

microgotas de ácido oleico comienzan a confinar a la sal precursora de cobalto en solución dentro de un nano-reactor donde la reacción de reducción se llevará a cabo.

5. Se agrega por goteo 0.0196 g de  $\text{NaBH}_4$  disuelto en 20 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  DI como agente reductor, y se somete a sonicación durante 5 minutos.
6. La coloración de la dispersión cambia de rosa lechoso a negro lechoso después de finalizada la reducción.
7. El producto resultante se separa inmediatamente por medio de centrifugación y es lavado numerosas ocasiones con metanol, etanol y mezclas de los anteriores.

### 3.4.3. Metodología de reducción por el proceso del polyol modificado

El proceso del polyol permite que las nanopartículas puedan nuclear a los puntos elevados de ebullición del polyol (alcohol que contiene múltiples grupos hidroxilo), el líquido orgánico actúa como medio disolvente y también como agente reductor<sup>[63,64]</sup>, o bien como ayudante de un reductor moderado. Esta metodología, también es útil para manipular la morfología de las partículas.

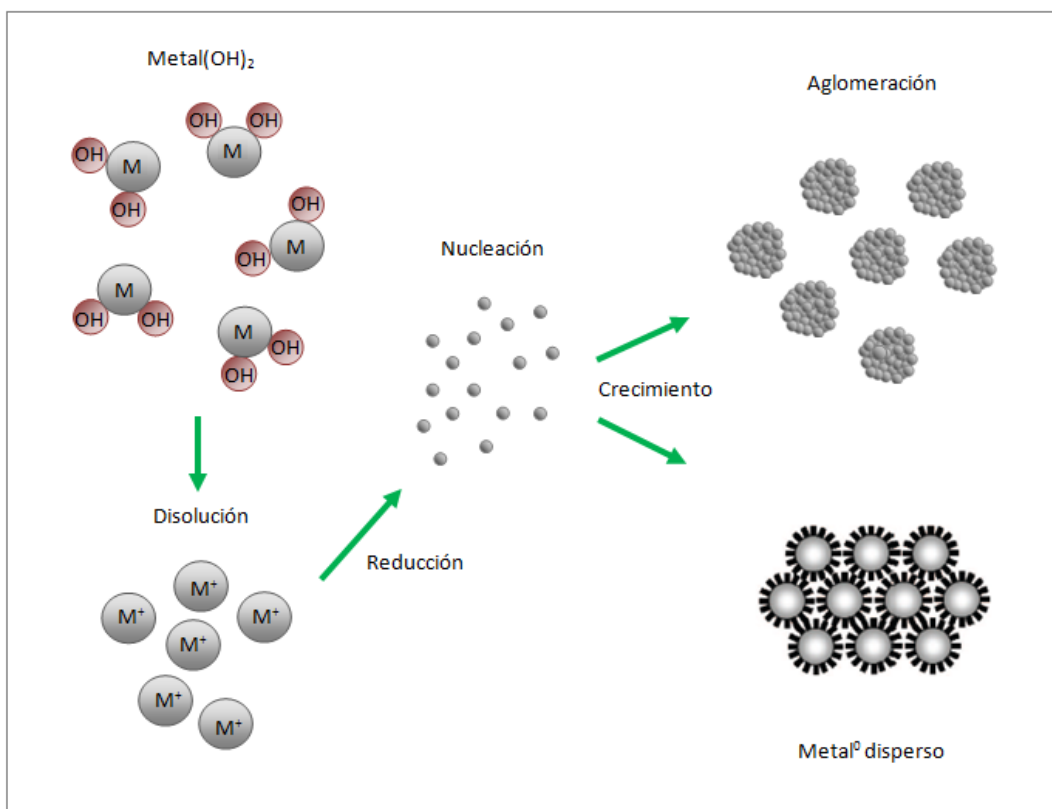


Fig. (3.3). Representación esquemática de las etapas del proceso de reacción en la síntesis del polyol<sup>[64]</sup>.



Esta metodología se usa como variante de la recientemente reportada por *Chang Woo Kim et al* [65] y las anteriores investigaciones hechas por *Lin Guo et al* [66], donde se menciona el uso de hidracina como agente reductor. La hidracina al ser un reductor más suave que el borohidruro de sodio permite que la reducción del ion  $\text{Co}^{+2}$  se lleve a cabo de manera mas lenta y por lo tanto que el crecimiento de las partículas sea más controlado, además en los productos no se esperan contaminaciones de ningún tipo, contrario a lo boros o boruros formados usando al  $\text{NaBH}_4$  a ciertas condiciones.

Los pasos a seguir para obtener nanopartículas a través de este método se enuncian a continuación:

1. Se disuelven bajo sonicación  $5 \times 10^{-3}$  M de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 0.05466g de CTAB (Aldrich)\* en 30 ml de etilenglicol durante aproximadamente 40 minutos.
2. Se agregan 3 ml de hidracina monohidratada como agente reductor moderado, y se deja en sonicación durante 30 minutos
3. La solución se calienta hasta llegar al punto de ebullición del etilenglicol, y se sostiene reaccionando durante 70 minutos.
4. Se deja enfriar a la reacción hasta temperatura ambiente, para posteriormente recuperar los productos a través de centrifugación.
5. Los productos son lavados con metanol, etanol y mezclas de los anteriores, por varias ocasiones.

\* Se hicieron pruebas con otro modificador de superficie: citrato de sodio (0.0093g) a las mismas condiciones descritas anteriormente, únicamente se modificó a 140 minutos el tiempo en que se sostiene a la reacción bajo calentamiento.

### 3.5. Caracterización

Para la caracterización de las nanopartículas producidas se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización:

#### 3.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica de caracterización ofrece la posibilidad de obtener imágenes a partir de diferentes tipos de radiaciones (electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos x, etc.).

La gran variedad de señales generadas simultáneamente como resultado de las interacciones electrones-muestra (procesos elásticos e inelásticos) permiten obtener información de la topografía y de la composición química de la muestra con solo cambiar de detector.

Se utilizó al microscopio SEM JEOL JEM6390 LV, CICATA IPN para obtener información de la morfología, tamaño aproximado de partícula y también de los componentes químicos que las constituyen a través de la Espectroscopía por dispersión de energía (EDS). También se hizo uso del equipo SEM de alta resolución Nova 600 NanoLab, dual beam, ubicado en el laboratorio de ultra alta resolución del IMP, para conocer la morfología de algunas muestras de manera más localizada.

### 3.5.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En esta técnica los electrones logran atravesar a la muestra debido al uso de mayores voltajes aceleradores (comparado con el SEM). Al atravesar la muestra, la sombra de los detalles finos o de ultra-estructura es capturada en una pantalla flúorescente con propiedades de emisión de luz ubicada en la parte inferior de la columna del microscopio.

Se utilizó el microscopio TEM JEOL JEM 1010 de la ENCB del IPN y al HRTEM JEOL 2010F del Instituto de Física de la UNAM para obtener información de morfología y tamaño aproximado de partícula a mayor resolución.

### 3.5.3. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

El principio de la espectroscopia Uv-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un orbital de baja energía hacia uno vacante de alta energía. La radiación transmitida es detectada y el espectrómetro obtiene el espectro de absorción al barrer la longitud de onda de la luz que pasa por la celda. La longitud de onda usada en esta caracterización está comprendida en el intervalo de 190-800 nm.

Se utilizó el Espectrofotometro UV-Visible Varian Cary 50 Conc. ubicado en CICATA IPN para obtener información del tamaño promedio de partícula y presencia de aglomerados a través de las transiciones interbanda que ocurren durante la interacción radiación-partícula metálica.

### 3.5.4. Dispersion de Rayos X en polvos (DR-x)

Ésta técnica consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de la sustancia sujeta a estudio. El haz se hace incidir en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal aplicando la ley de Bragg.

Los difractogramas mostrados en esta tesis, fueron realizados en el CICATA unidad Legaria por medio del difractometro Bruker D8 Advance con cátodo de Cu ( $k_{\alpha 1}=1.54059 \text{ \AA}$  y  $k_{\alpha 2}=1.54439 \text{ \AA}$ ), con tiempo de paso de 19 segundos e incremento angular de  $0.025^\circ$ .

### 3.5.5. Espectroscopia Infrarroja (IR)

En un análisis de IR, se mide la intensidad del haz incidente antes y después de que interactúe con la muestra, expresándolo en función de la frecuencia de la luz incidente. Cuando la frecuencia del haz coincide con la frecuencia de la vibración de un enlace, la luz es absorbida, y por lo tanto se produce un desplazamiento. Dependiendo de los movimientos vibracionales de los enlaces que experimente la muestra al interactuar con el haz incidente, se pueden localizar en ciertas regiones ya especificadas dentro del espectro IR intermedio (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ). La intensidad de absorción está relacionada con la magnitud de cambio del dipolo molecular, en tanto que el tamaño de los picos depende de la fuerza de los enlaces y en consecuencia también de su longitud.

Los espectros IR fueron obtenidos por medio del equipo Perkin Elmer modelo Spectrum one FT-IR spectrometer ubicado en el CICATA unidad Legaria, IPN.

### 3.5.6. Termogravimetría (TG)

Esta técnica mide el peso de una muestra como función del tiempo o la temperatura a velocidad de calentamiento constante, mientras se le somete a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. La variación de peso frente a la temperatura proporciona información acerca de la estabilidad térmica y composición de la muestra original, la composición y estabilidad de los compuestos intermedios y la composición del residuo.

Para los experimentos realizados en esta tesis se utilizó un equipo de alta resolución el TGA Q5000 ubicado en CICATA IPN, con la finalidad de obtener información de los procesos de oxidación y estabilización que ocurren durante la interacción de las partículas estudiadas con el aire. En todas las mediciones realizadas usando esta técnica se empleó una velocidad de calentamiento de 10°/min.

---

## CAPITULO 4

# Discusión de Resultados

---

### 4.1. Metodología de reducción de sales en medio Acuoso

#### 4.1.1. Caracterización Óptica

Con la finalidad de conocer las primeras etapas de formación de la dispersión coloidal obtenida por esta metodología se utilizó a la espectroscopia UV-Vis, debido a que esta caracterización ofrece información aproximada del tamaño de partícula según la cantidad de luz absorbida por las partículas dispersas en el medio.

La figura (4.1a) presenta el espectro de absorción de las partículas obtenidas un día después de ser sintetizadas, lavadas y secadas. Este espectro es muy similar al que se predice que muestre una partícula de cobalto metálico puro<sup>[67]</sup> (figura insertada en la parte superior), sin embargo difiere en el inicio de la línea base. El aumento de la línea base es un indicativo de la existencia ya sea de aglomerados de pequeñas partículas o bien de que las partículas son de tamaños relativamente grandes. La figura (4.1b) muestra el espectro de absorción de la misma muestra tomada 2 semanas después de sintetizada, a pesar de parecer relativamente estable en coloración, esta muestra un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda al igual que un incremento en la línea base, lo cual es una prueba inminente de que las partículas crecieron en este lapso de tiempo, cuestión que es verificada por una mínima pérdida de coloración del coloide debido al comienzo de aglomerados de partículas más pequeñas precipitados en el fondo de la dispersión.

Un pequeño hombro también es observado alrededor de 350 nm (3.54 eV), el cual posiblemente se deba a la oxidación parcial del cobalto<sup>[68,69]</sup>, pues equivale aproximadamente al valor energético correspondiente de la transición de banda de valencia a banda de conducción del CoO bulk (3.7 eV – 6 eV)<sup>[70]</sup>, o bien puede corresponder al Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanométrico (band gap del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bulk 1.3eV – 2.2 eV)<sup>[71]</sup>, dado que uno de los efectos esperados como consecuencia del confinamiento cuántico es el incremento de la banda prohibida de conducción con respecto a su valor en bulk (corrimiento hacia mayores energías).

Durante las primeras etapas de la solución, el ion de Cobalto ( $\text{Co}^{+2}$ ) en solución acuosa se encuentra hidratado por seis moléculas de agua. Al llegar a la solución el citrato de sodio se comporta como un agente quelante (ligando que rodea al cobalto) reemplazando las aguas que lo hidrataban, cuando esto sucede, las propiedades del ion metálico cambian, pues estabilizan al ion en solución. La fuerza del complejo Cobalto-Citrato puede apreciarse a simple vista al agregar el agente reductor, el  $\text{NaBH}_4$ , ya que en ausencia de agente acomplejante el  $\text{NaBH}_4$  comienza su reducción de manera casi instantánea (cambio de coloración de la solución de rosa pálido a negro). Sin embargo en presencia del citrato, la reducción se lleva a cabo de manera más lenta y homogénea, lo cual es indicativo de que los primeros núcleos se forman de manera homogénea y rápidamente, en tanto que su crecimiento es más lento comparado con una reacción ausente de agente acomplejante.

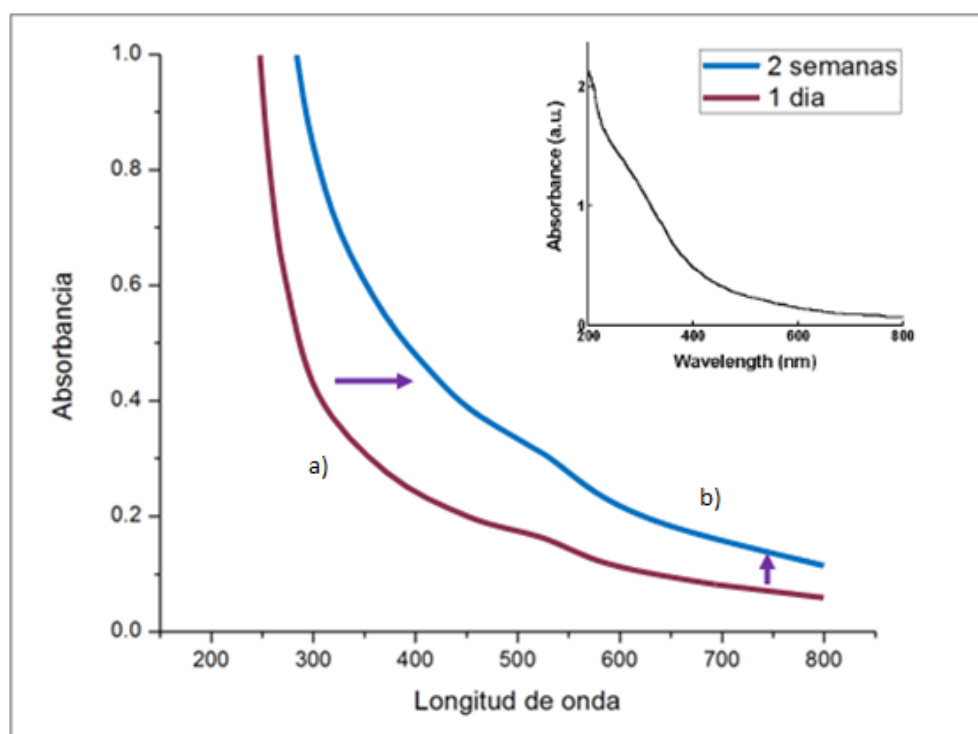


Fig. (4.1). a) Espectro de absorción electrónica UV-Vis de nanopartículas de Co en Medio acuoso, b) espectro de la misma reacción tomado 2 semanas después de sintetizada, durante la aparición de los primeros pequeños aglomerados precipitados.

La figura (4.1b) demuestra que la estabilidad de la dispersión se pierde relativamente rápido con respecto a lo esperado en presencia a un modificador de superficie tal como el citrato de sodio. Esto indica que el citrato de sodio posiblemente acomplejó al ion de cobalto en solución de manera mono-dentada, bi-dentada, o en el mejor de los casos de manera tri-dentada. Lo anterior significa que posiblemente parte del solvente (agua) también fungió como acomplejante del ion en solución, aspecto que ayudo a la pérdida de estabilización con el tiempo a causa de la gran energía

superficial presente en las partículas con tamaño pequeño de manera que las fuerzas atractivas superan a las repulsivas.

#### 4.1.2. Caracterización por Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

El uso de la Espectroscopía por dispersión de energía (EDS) permite saber cuantitativamente el porcentaje aproximado de los componentes de una muestra. La figura (4.2) indica el espectro por dispersión de energía resultante de las partículas sintetizadas 1 día anterior, el espectro sugiere la existencia mayoritaria de cobalto y en menor proporción la de oxígeno y carbono. Esto es un indicativo de la existencia de cobalto probablemente aun cubierto por los grupos carboxilato del ion citrato en la superficie de las nanopartículas, sin embargo, el porcentaje referido al carbón es relativamente impreciso a causa de las contribuciones del mismo elemento brindadas por la cinta en donde la muestra es montada. Al igual que en el espectro UV-Vis, el EDS sugiere la presencia de oxígeno en las partículas sintetizadas.

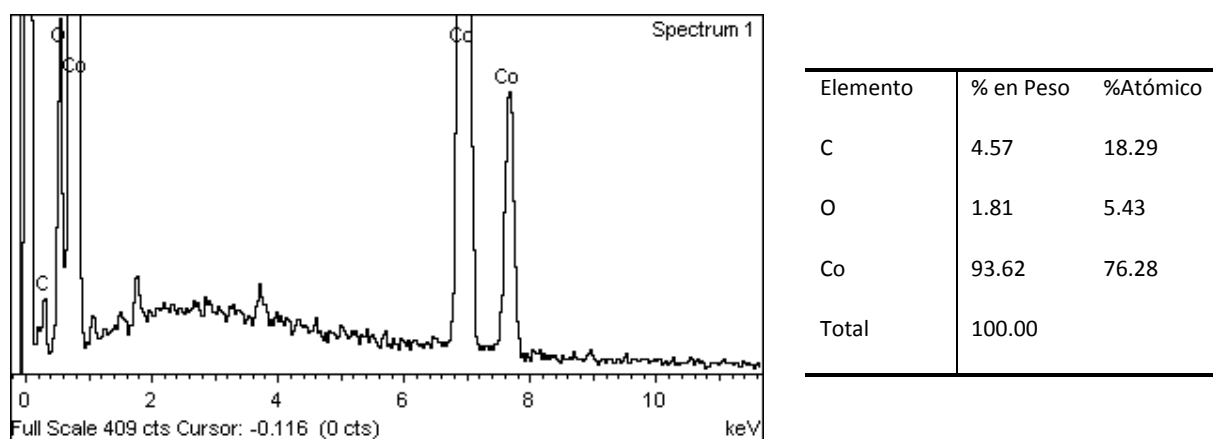


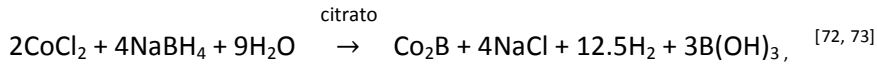
Fig. (4.2). Espectro de EDS de las partículas sintetizadas en medio acuoso, la tabla insertada a la derecha muestra los porcentajes aproximados de los elementos presentes en la muestra.

#### 4.1.3. Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución

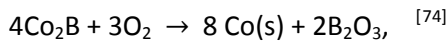
La dispersión coloidal durante su estadio estabilizado se caracterizó utilizando la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). La Figura (4.3) exhibe una de las micrografías de la dispersión coloidal preparada.

En la figura (4.3) se pueden observar partículas con morfología quasi-esférica cuyos tamaños son extremadamente pequeños, de aproximadamente 2 nm. Sin embargo, la micrografía no puede asegurar que en efecto se cuenta con la presencia de cobalto metálico, en consecuencia se procede a tomar un patrón de difracción electrónico en transmisión (usando el programa Digital Micrograph) que pueda proporcionar información de la fase cristalina en la que se encuentran las partículas del metal en cuestión o bien las impurezas que puedan presentar las mismas.

En principio las reacciones que deberían llevarse a cabo a condiciones aeróbicas serían las siguientes:



Después, gracias a la presencia del oxígeno proveído por el aire y a los provenientes del ligante citrato de sodio, el  $\text{Co}_2\text{B}$  pasa a formar cobalto metálico y posiblemente óxidos de cobalto a causa del exceso de oxígenos proveídos constantemente en solución, probablemente la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



El  $2\text{B}_2\text{O}_3$  en solución acuosa forma  $2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{B}(\text{OH})_3$ , el cual puede ser fácilmente removido por medio de varios lavados.

Entonces los productos esperados para la reacción serían: cobalto metálico, algún óxido de cobalto y posiblemente algún boruro de cobalto que falto por reaccionar con el oxígeno.

Los resultados del patrón de difracción aplicados a una y varias partículas sugieren la existencia de cobalto metálico en fase hexagonal y óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Los datos anteriores fueron comparados con la información contenida en los patrones de difracción estándares: Co hcp (JCPDS 01-1278) y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS PDF-76-1802).

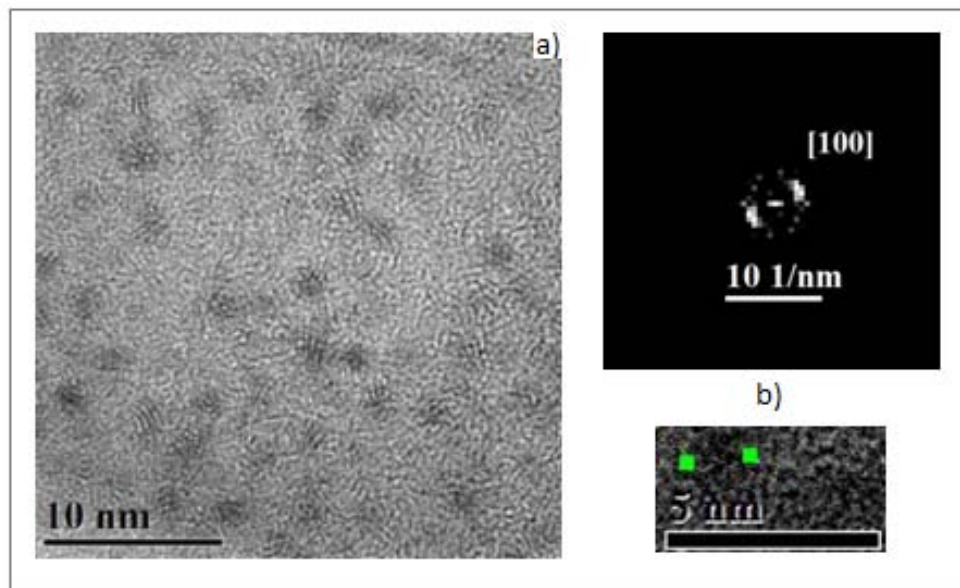


Fig. (4.3) a). Micrografía HRTEM de la dispersión obtenida en medio acuoso utilizando al citrato de sodio como agente modificador de superficie. Se usó una muestra sintetizada 2 días antes. b) Patrón de difracción que muestra el plano (100) de Co hcp de la partícula mostrada en la parte inferior

La presencia del cobalto metálico cúbico y del óxido de cobalto en la muestra eran productos esperados debido a la interacción del metal con el aire y a que las caracterizaciones anteriores mostraban respuesta a ellos.

La medición del tamaño de partícula hecha sobre 196 partículas elegidas al azar (sin tomar en cuenta a los aglomerados), dio como resultado una distribución de tamaños estrecha, tal como puede apreciarse en la figura (4.4), donde el tamaño promedio de partícula se encuentra en 2.3 nm. Este resultado ayuda a explicar porque las interacciones atractivas de nanopartículas tan pequeñas con exceso de energía superficial superan a las repulsivas después de un cierto lapso de tiempo permitiendo su aglomeración a pesar del uso de modificador de superficie, aunado a lo anterior también podemos agregar que la literatura reportada sugiere que el tamaño promedio de partícula resultante por la reducción de una sal de cobalto en medio acuoso a través de  $\text{NaBH}_4$  es de aproximadamente 4 nm, tamaños mayores a los aquí obtenidos.

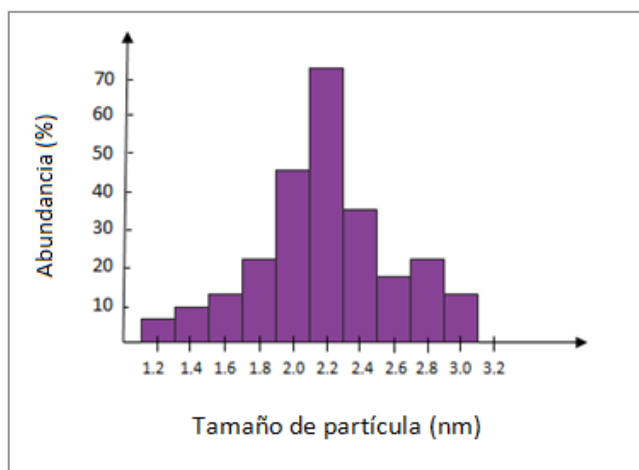


Fig. (4.4). Distribución de tamaños de partícula primarias de la dispersión coloidal de nanopartículas de cobalto en medio acuoso

#### 4.1.4. Difracción de Rayos X

El uso de esta técnica de caracterización ayuda a comprobar la existencia de cobalto metálico en fase hexagonal y de óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ver Fig. (4.5). Sin embargo el patrón de difracción sugiere la presencia de otra fase cristalina del cobalto metálico, la fase  $\epsilon\text{-Co}$ , esta fase generalmente es obtenida vía síntesis de descomposición de compuestos carbonilo. De la figura (4.5) también se puede observar la presencia de un pico en  $\sim 27.5^\circ$ , esto sugiere la posible existencia de  $\text{CO}_2$  en la muestra, dato que concuerda con los elementos esperados detectados por EDS.



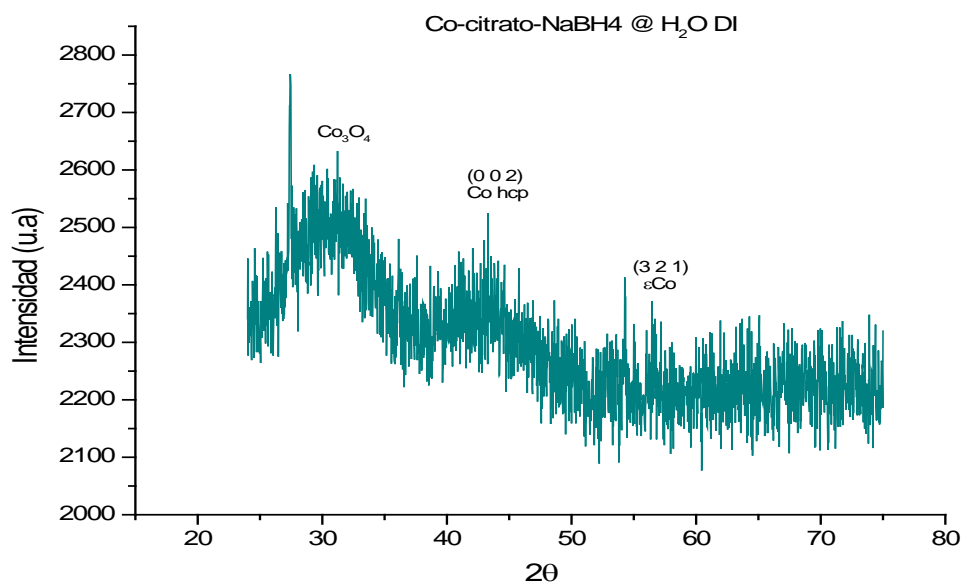


Fig. (4.5). Patrón de Difracción de Rx de la síntesis en medio acuoso, antes de darle tratamiento térmico

#### 4.1.5. Caracterización por espectroscopia IR

Para tener idea de los posibles agentes acomplejantes rodeando a las nanopartículas sintetizadas, se procedió a tomar un espectro de IR de la muestra. En la figura (4.6a) se muestra el espectro IR del citrato de sodio, mientras que en la figura (4.6b) se muestra al espectro de la síntesis descrita por la metodología de reducción del  $\text{CoCl}_2$  en solución acuosa en presencia del citrato de sodio, lo anterior se hace con la finalidad de comparar los picos de los espectros y especular acerca de los posibles complejos formados.

El pico agudo que presenta el espectro de IR del citrato de sodio a  $1587\text{cm}^{-1}$  (Fig. 4.6a) se descompone en dos pequeños picos menos intensos en el espectro tomado a las partículas sintetizadas en medio acuoso (Fig. 4.6b), esto es un indicativo de la formación de un complejo posiblemente monodentado entre el cobalto y el ion carboxilato. Si lo anterior fuera cierto, se esperaría el comportamiento observado en las caracterizaciones anteriores, es decir, al parecer algunas aguas se están coordinando fuertemente al metal en cuestión (pico referido a las bandas de estiramiento del OH presentes en  $3427\text{cm}^{-1}$ ), evitándole al ion carboxilato acomplejarlo completamente, lo anterior repercute entonces en un menor recubrimiento de la partícula y permite su aglomeración en un tiempo relativamente menor al esperado a cuando se le acomplejara de manera bi o tri-dentada.

Otras bandas importantes referentes a la presencia de carbón en la muestra se presentan en la tabla (4.1), estos datos explican lo detectado por difracción de Rayos X. De igual manera y en

correspondencia a lo esperado del difractograma de la figura (4.5), la banda de vibración de interacción cobalto oxígeno también es detectada a la frecuencia reportada para  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

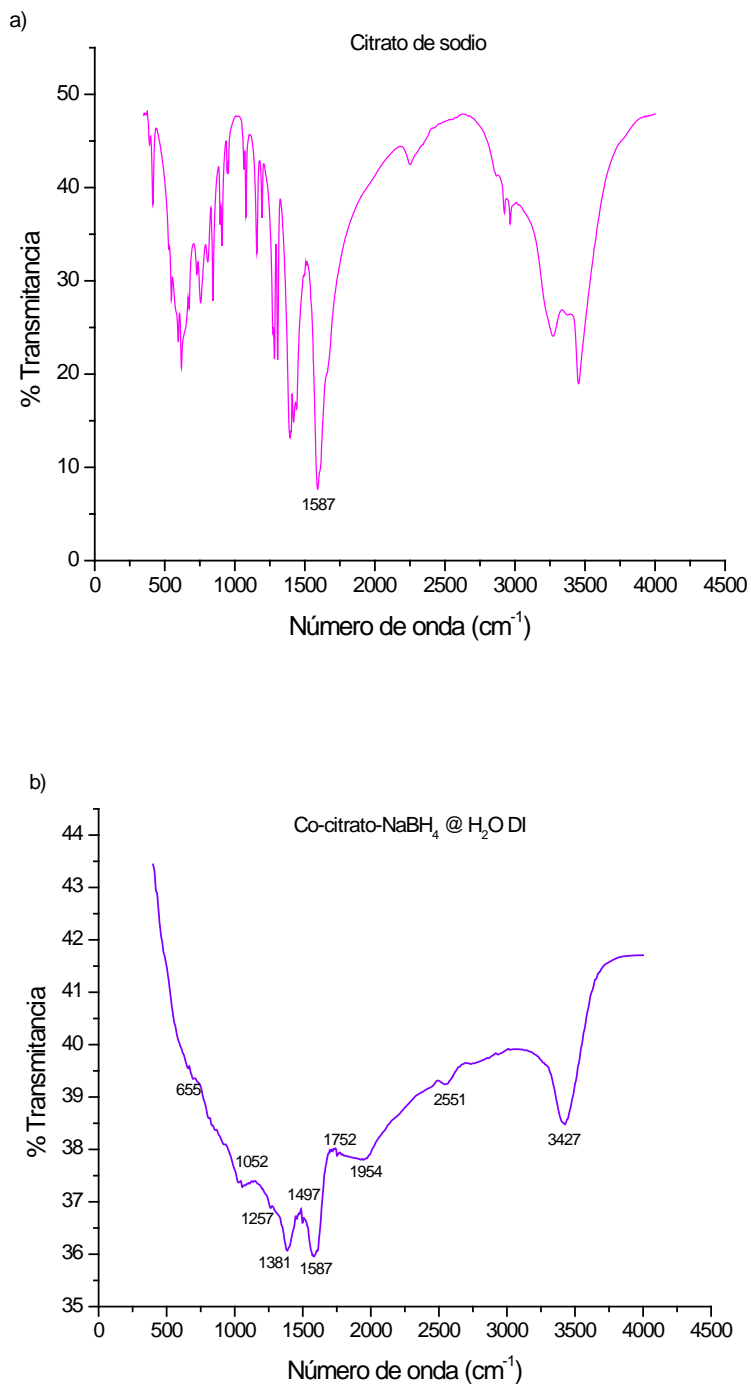


Fig. (4.6). a) Espectro IR del citrato de sodio (agente acomplejante y b) Espectro IR de la dispersión obtenida en medio acuoso utilizando al citrato de sodio como agente modificador de superficie

Pico (cm <sup>-1</sup> )	Asignamiento
3427	Estiramiento OH
2551	Grupo COOH
1954 , 1752 y 1257	CO posiblemente formando puente entre dos metales <sup>[75]</sup>
1587 y 1497 1454 y 1381	Ion carboxilato (asimétrico y simetrico) correspondientes al quelato mono-dentado
1052 y 1022	Estiramiento CO simétrico y antisimétrico
655	Vibración del Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , se atribuye a la vibración ABO <sub>3</sub> , donde A denota al ion Co <sup>+2</sup> que se encuentra en huecos tetraédricos <sup>[76]</sup>

Tabla (4.1). Asignamiento de los modos vibracionales correspondientes al espectro IR de la figura (4.6)

#### 4.1.6. Termogravimetría

Para calcular indirectamente la cantidad de cobalto metálico y la estabilidad térmica de los productos obtenidos de la dispersión en medio acuoso se procede a someter a la muestra sintetizada 1 día antes a un calentamiento constante (10°/min) de 23°C a 1000°C en presencia de aire (O<sub>2</sub>).

La figura (4.7) muestra el termograma obtenido a las condiciones descritas, una pérdida total en peso correspondiente al 10.07 % durante los primeros 357°C indica la existencia de componentes orgánicos presentes en la superficie de las nanopartículas, muy posiblemente sean los grupos carboxilato (COO<sup>-</sup>) de los ligandos citrato unidos al cobalto. Después de finalizada la pérdida de peso se comienza a observar una ganancia de peso dividida en dos partes: la primera comienza a estabilizarse en el intervalo de 500° a 600°, temperatura aproximada a la cual cristaliza el cobalto fcc; la segunda etapa de ganancia de peso continua después de la semi-estabilización descrita en la primera parte, el porcentaje total de ganancia de peso calculado equivale a un 23.61% de la masa inicial carente de componentes orgánicos, este porcentaje cercano pero menor al esperado para una oxidación completa de  $\text{Co} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CoO}$  (27.15% teórico) o bien para la de  $3\text{Co} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$  (36.20%) se debe principalmente a dos aspectos: el primero de ellos se refiere a que en la atmosfera de calentamiento aun existen componentes orgánicos, en su mayoría carbonos, los cuales permiten que la muestra continúe perdiendo peso y el segundo corresponde a que el producto no está constituido únicamente de cobalto metálico sino que también contiene (según lo sugerido por las caracterizaciones anteriores) oxido de cobalto Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, el cual reduce a CoO a temperaturas cercanas a los 900°C. Entonces el paso total de ganancia de peso puede atribuirse a

una mezcla de eventos relacionados con la oxidación, posible cristalización, pérdida de componentes orgánicos remanentes en la atmósfera de calentamiento y a la reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ , de allí que el porcentaje completo de ganancia no concuerde con el esperado para una oxidación  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (fase termodinámicamente más estable) completa del cobalto. Entonces por medio de una simple regla de tres se puede calcular el porcentaje aproximado real inicial de cobalto sin componentes orgánicos antes de comenzar la oxidación.

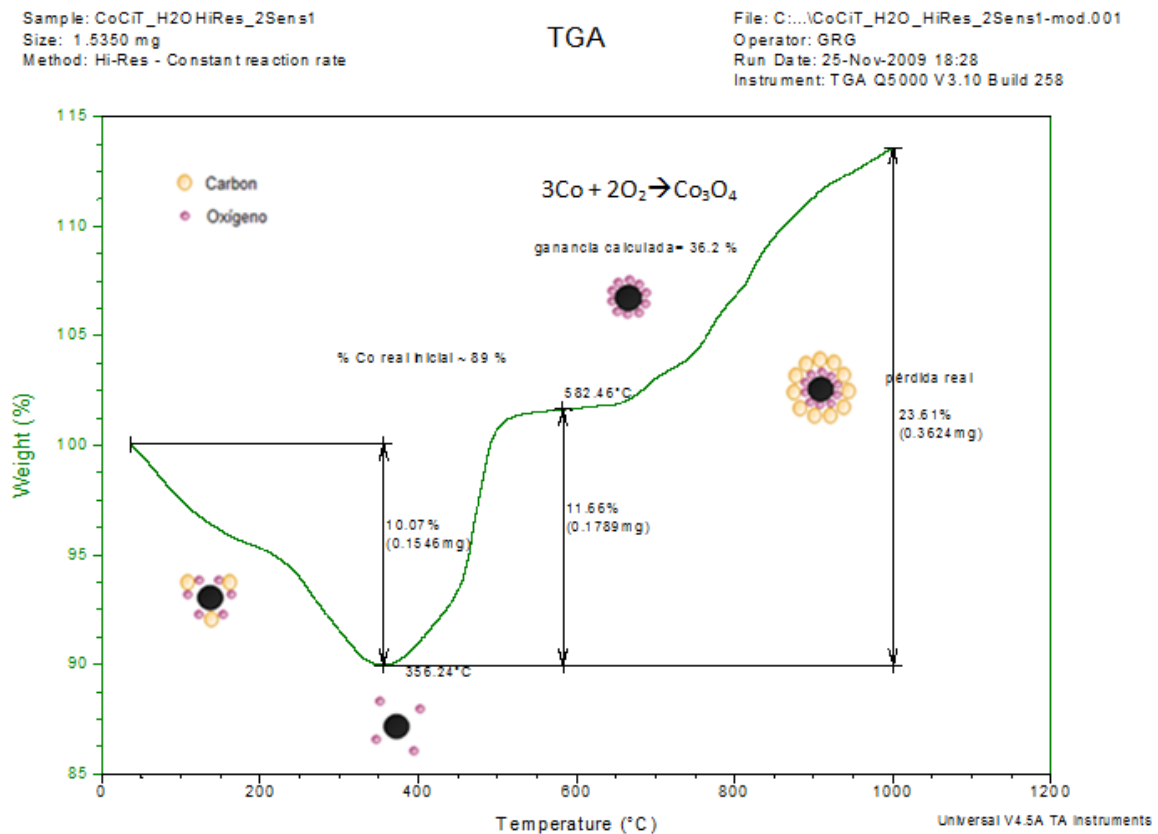


Fig. (4.7). Curva Termogravimétrica obtenida para la síntesis en medio acuoso a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ/\text{min}$  en atmósfera de  $\text{O}_2$ .

La tabla (4.2) muestra un resumen de los procesos y los cálculos teóricos y experimentales obtenidos del termograma de la figura (4.7).

Proceso	Ganancia de peso	
	Teórica	Experimental
$3\text{Co} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$	36.20%	26.24%

Tabla (4.2). Valores teóricos y experimentales obtenidos del termograma de la figura (4.7)

La muestra resultante después de aplicado el proceso térmico, se sometió a un análisis de Infrarrojo, con la finalidad de verificar la existencia de los productos esperados descritos por los cálculos termogravimétricos.

La figura (4.8) muestra el espectro IR obtenido de la muestra sometida a tratamiento térmico, las bandas vibracionales ubicadas en  $1388\text{ cm}^{-1}$  y  $1610\text{ cm}^{-1}$  sugieren la existencia de grafito, producto esperado después de una combustión, este resultado comprueba que la ganancia de peso mostrada en el termograma de la figura (4.7) realmente es una combinación de procesos de ganancia y pérdida de peso y al mismo tiempo se hace correspondencia a los porcentajes reales obtenidos por el termograma.

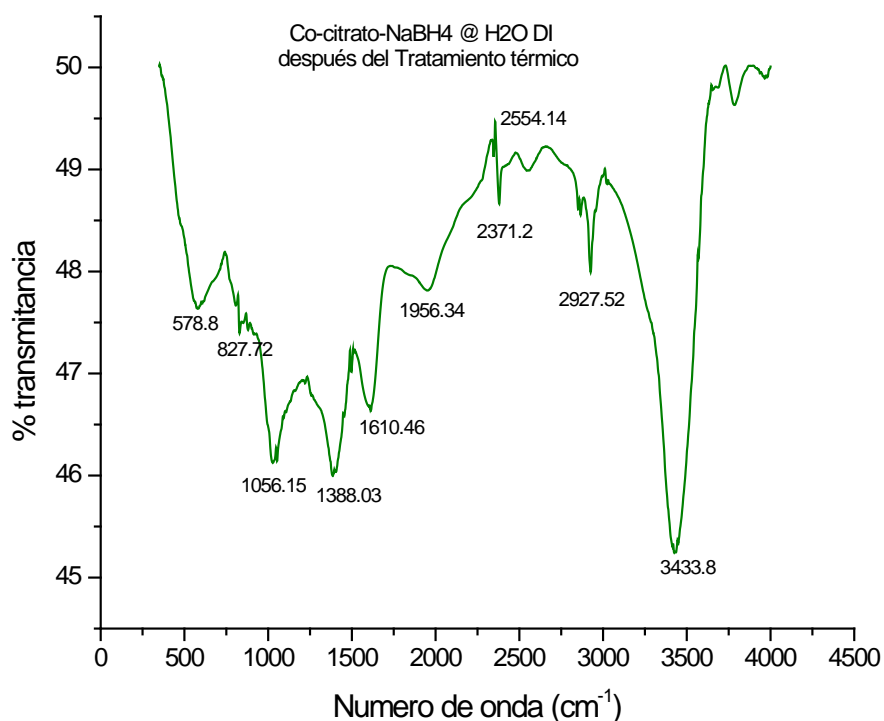


Fig. (4.8). Espectro IR de la dispersión obtenida en medio acuoso utilizando al citrato de sodio como agente modificador

El incremento de intensidad observado en el pico de la banda en  $579\text{ cm}^{-1}$  de la figura (4.8) comparado con el de  $655\text{ cm}^{-1}$  de la figura (4.6) indica un aumento de la cantidad de óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  lo que concuerda con lo esperado después de aplicado el tratamiento térmico indicado en el termograma de la figura (4.7).

Nuevas bandas presentes en  $2927\text{ cm}^{-1}$  y  $827\text{ cm}^{-1}$  indican la existencia de  $\text{CH}_2$  en los productos, mientras que las bandas en  $2371\text{ cm}^{-1}$  y  $2344\text{ cm}^{-1}$  pueden atribuirse a un posible nuevo agente acomplejante, el ion  $\text{COOH}$ .

La tabla 4.3 da a conocer todas las bandas vibracionales resultantes del espectro IR de la figura (4.8).

Pico ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignamiento
3433	Estiramiento OH
2927 y 2863	Estiramiento $\text{CH}_2$ asimétrico y simétrico
2371 y 2344	Grupo COOH posiblemente acomplejando al Co
1956	CO posiblemente formando puente entre dos metales <sup>[74]</sup>
1609 y 1388	Estiramiento de las hojas de grafito en sus modos $E_{2g}$ y $A_{1g}$ respectivamente <sup>[77]</sup>
1409 y 1388	Ion carboxilato (asimétrico y simétrico) correspondientes al quelato mono-dentado
1056 y 1024	Estiramiento C-O simétrico y antisimétrico
827	$\text{CH}_2$ oscilantes
578	Vibración del $\text{Co}_3\text{O}_4$ , se atribuye a la vibración $\text{ABO}_3$ , donde A denota al ion $\text{Co}^{+2}$ que se encuentra en huecos tetraédricos <sup>[75]</sup>

Tabla (4.3). Asignamiento de los modos vibracionales correspondientes al espectro IR de la figura (4.8)

## 4.2. Metodología vesicular

Se propone una metodología aun no reportada, con la finalidad de obtener partículas totalmente aisladas entre si y de mayor tamaño a fin de analizar su comportamiento. Esta metodología es similar a la comentada en la sección anterior, es decir, los productos resultantes después de la reacción, en principio deben ser los mismos, únicamente difiere en el agente estabilizador y el solvente cuya acción reside en la modificación del tamaño de partícula.

#### 4.2.1. Caracterización Óptica

La figura (4.9) describe el espectro de Uv-Vis tomado al producto obtenido por vía vesicular. De manera similar al espectro conseguido en la síntesis de la sección anterior, se observa un incremento de la línea base. Un codo es apreciable alrededor de 239 nm (5.2 eV), energía atribuida al valor energético correspondiente de la transición entre banda de valencia y conducción del CoO bulk, o bien al  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanométrico cuyos valores energéticos se espera se recorran a mayores energías.

La metodología vesicular aparentemente presenta una buena estabilidad en el tiempo dado que su espectro esencialmente no cambia significativamente durante las primeras semanas de sintetizada.

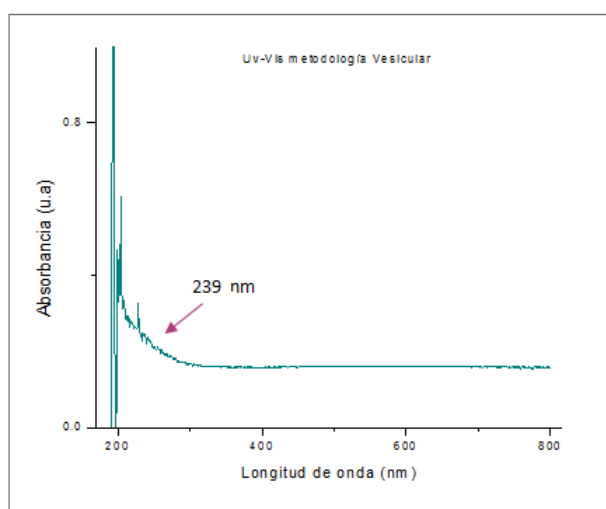


Fig. (4.9). Espectro de absorción electrónica UV-Vis de nanopartículas de Co obtenidas vía Vesicular

#### 4.2.2. Espectroscopia por dispersión de energía EDS

La resolución del microscopio de barrido es insuficiente para conocer el tamaño y morfología real de las nanopartículas obtenidas por medio de esta metodología, a pesar de ello el análisis cuantitativo de los elementos presentes en la muestra proporciona información aproximada de los elementos que forman parte de ella, tal como se muestra en la figura (4.10).

La información proporcionada por el espectro de EDS coincide con la esperada, ya que el contenido mayoritario del carbono detectado se puede adjudicar a las contribuciones otorgadas por ácido oleico que está actuando como agente estabilizador de superficie formador de vesículas y en menor proporción pueden existir aportaciones de la cinta donde se monta la muestra.

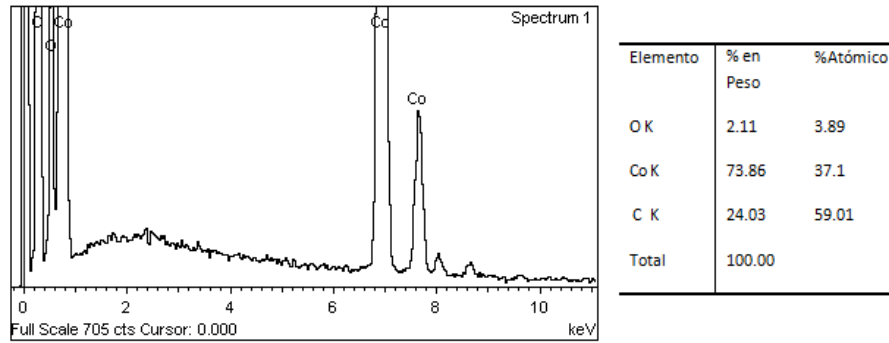


Fig. (4.10). Espectro de EDS de las partículas sintetizadas usando la metodología vesicular, la tabla insertada a la derecha muestra los porcentajes aproximados de los elementos presentes en la muestra

#### 4.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la figura (4.11) la diferencia de contrastes sugiere la existencia de nanopartículas recubiertas por una membrana. La longitud de la membrana protectora presenta un valor próximo al de las nanopartículas que protege.

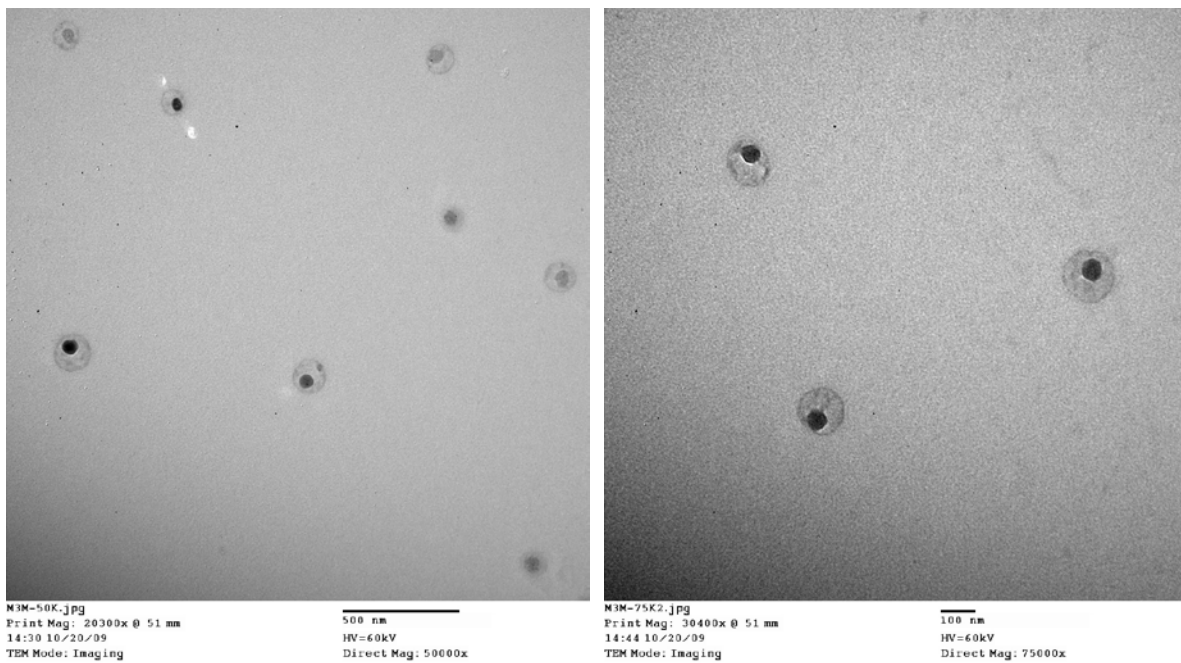


Fig. (4.11). Micrografía TEM de la dispersión obtenida por medio de la metodología vesicular. Se usó una muestra sintetizada 2 días antes.



Como se mencionó en la parte experimental, las membranas de bicapa pueden ser permeadas por iones pequeños, tal es el caso del ion de  $\text{BH}_4^-$ , este aspecto permitió la reducción de las nanopartículas de cobalto de manera similar a la mencionada en la síntesis de reducción de sales en medio acuoso, sin embargo, el uso de un agente protector formador de vesículas restringe a que varias partículas se confinen en el espacio delimitado por las bicapas lipídicas formadas por la unión de dos colas apolares provenientes del ácido carboxílico (para minimizar su energía superficial) permitiendo así la obtención de nanopartículas de mayor diámetro y con quasi-monodispersividad en su distribución de tamaños, ver figura (4.12).

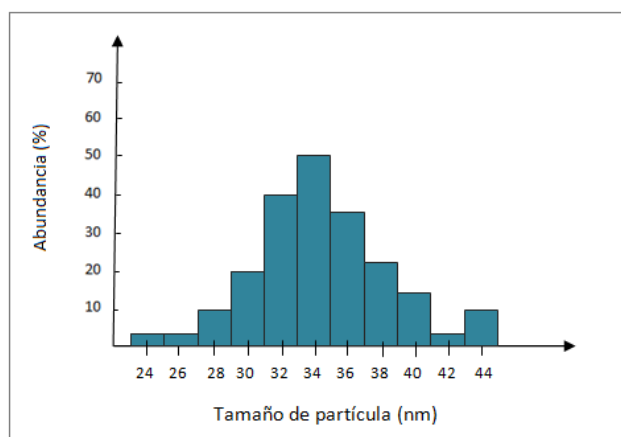


Fig. (4.12). Distribución de tamaños de partícula para la dispersión coloidal obtenida por la metodología vesicular realizada sobre 203 nanopartículas elegidas al azar, el tamaño promedio de partícula es de 35 nm.

#### 4.2.4. Caracterización por espectroscopia IR

La figura (4.13) muestra el espectro de IR obtenido por la metodología vesicular. Los picos agudos presentes en  $1710\text{ cm}^{-1}$ ,  $1462\text{ cm}^{-1}$  y  $1285\text{ cm}^{-1}$  para el espectro IR del ácido oleico puro (no mostrado) desaparecen en el expuesto en la figura (4.11), al parecer cada uno es reemplazado por dos nuevas bandas:  $1607\text{ cm}^{-1} - 1498\text{ cm}^{-1}$ ,  $1375\text{ cm}^{-1} - 1269\text{ cm}^{-1}$  y  $1057\text{ cm}^{-1} - 1018\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

Las bandas de  $1607\text{ cm}^{-1}$  y  $1498\text{ cm}^{-1}$  son características del estiramiento simétrico y antisimétrico del grupo  $\text{COO}^-$ , esto quiere decir que el cobalto se está quimisorbiendo simétricamente a través del grupo carboxilato del ácido oleico en la superficie de las nanopartículas de Co; de manera similar se espera que existan partes coordinadas a través del grupo C-C (vibraciones en  $1375\text{ cm}^{-1}$  y  $1269\text{ cm}^{-1}$ ) y con el C-O (vibraciones en  $1057\text{ cm}^{-1} - 1018\text{ cm}^{-1}$ ). Esta información corresponde a su vez a lo sugerido por la caracterización de EDS.

De igual manera, a causa de la presencia de la vibración en  $661\text{ cm}^{-1}$  es posible que exista óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en la muestra, tal como lo sugiere el espectro de UV-Vis. El pico más pronunciado

propone que a través de esta metodología se obtiene mayor cantidad de Oxido de cobalto en relación a la síntesis efectuada en medio acuoso, muy probablemente a causa de la quimisorción de múltiples grupos que contienen Oxígeno en la superficie de las nanopartículas.

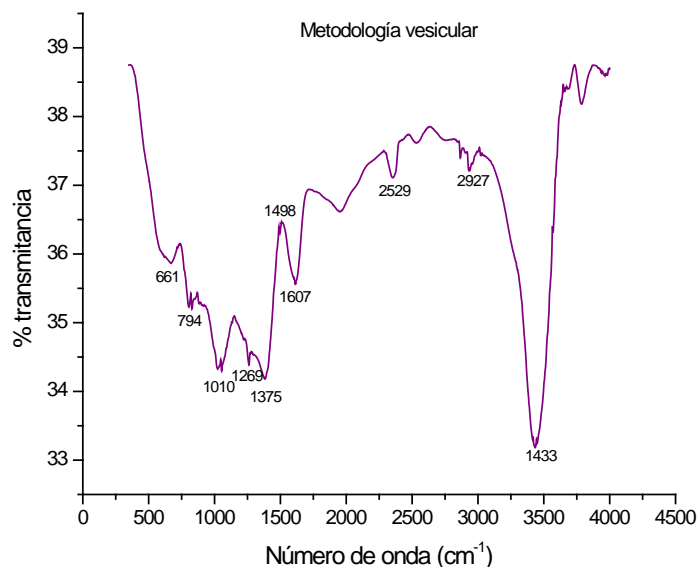


Fig. (4.13). Espectro IR de la dispersión obtenida en por la metodología vesicular

Pico (cm <sup>-1</sup> )	Asignamiento
3433	Estiramiento OH
2927 y 2863	Estiramiento CH <sub>2</sub> asimétrico y simétrico
2371 y 2344	Grupo COOH posiblemente acomplejando al Co
2529	Grupo COOH
1607 y 1498	Ion carboxilato (asimétrico y simetrico) posiblemente quimisorbido en la superficie del Co
1375 y 1269	Estiramiento C-C fuera y dentro del plano
1057 y 1018	Estiramiento C-O (asimétrico y simetrico)
794	CH <sub>2</sub> oscilantes
661	Vibración del Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , se atribuye a la vibración ABO <sub>3</sub> , donde A denota al ion Co <sup>+2</sup> que se encuentra en huecos tetraédricos <sup>[75]</sup>

Tabla (4.4). Asignamiento de los modos vibracionales correspondientes al espectro IR de la figura (4.13)

#### 4.2.5. Termogravimetría

La figura (4.14) representa el termograma obtenido aplicado a la muestra sintetizada por vía vesicular. Una pérdida total en peso correspondiente al 16% durante los primeros 374°C indica la existencia de componentes orgánicos manifestándose en la superficie de las nanopartículas, en este caso las contribuciones se incrementan con respecto a las observadas en la metodología en medio acuoso. Este aumento se puede atribuir a la participación del agente modificador de superficie (ácido oleico) y del estabilizador antiagregante de vesículas (citrato de sodio).

Suposiciones similares a las consideradas en la síntesis de la sección anterior se tomaron en cuenta para los cálculos del termograma de la figura (4.14). Se observa un incremento en la cantidad de cobalto inicial con respecto a la metodología en medio acuoso, esto puede deberse a que el tamaño de partícula es mayor y por lo tanto presenta menor área superficial activa ávida de enlaces colgantes que desean ocuparse.

A pesar de que el tamaño de partícula se incrementa, la curva termogravimétrica no es más estable, es decir, el proceso de ganancia de peso se lleva a cabo en dos pasos y no se define bien, lo anterior puede ser causa del exceso de carbonos constantemente proveídos alterando la atmósfera de calentamiento.

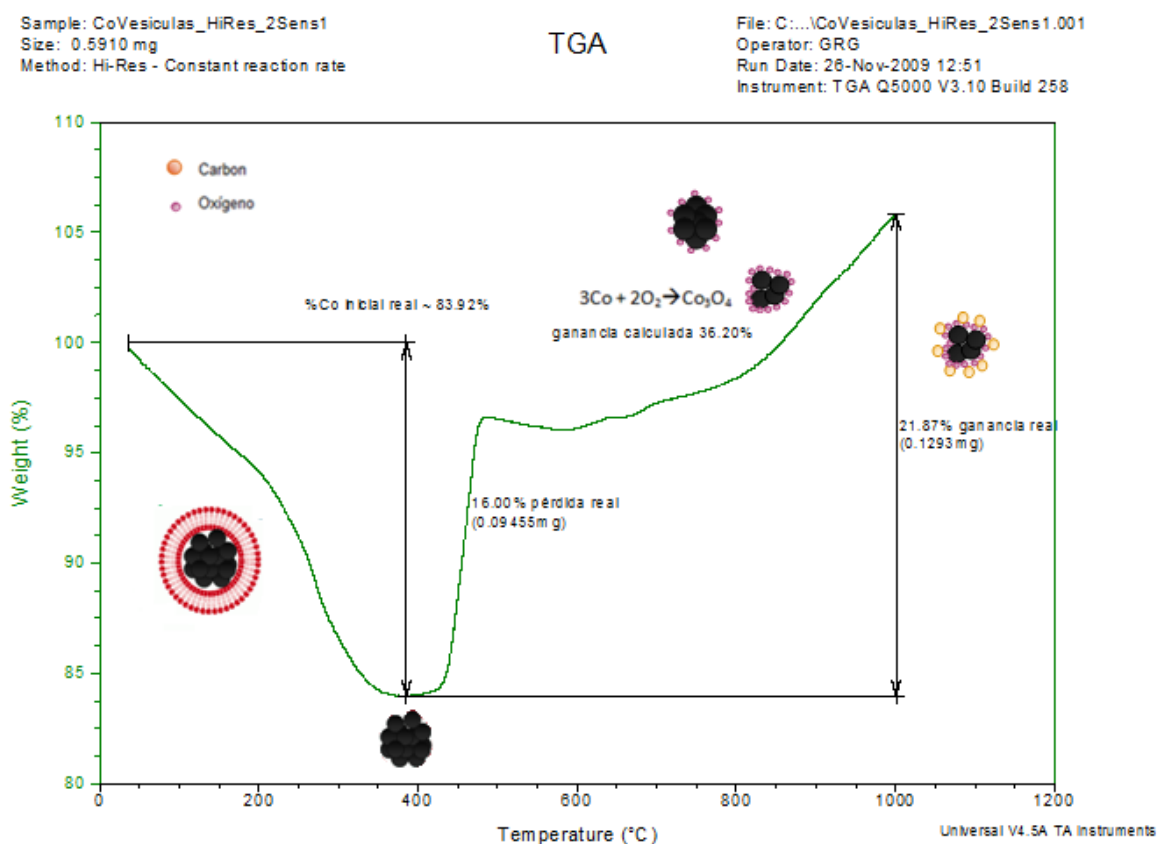


Fig. (4.14). Curva Termogravimétrica obtenida para la síntesis por vía vesicular a una velocidad de calentamiento de 10°/min en atmósfera de O<sub>2</sub>

Proceso	Ganancia de peso	
	Teórica	Experimental
$3\text{Co} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$	36.20%	21.87%

Tabla (4.5). Valores teóricos y experimentales obtenidos del termograma de la figura (4.14)

#### 4.2.6. Caracterización por espectroscopia IR después del tratamiento térmico

La figura (4.15) muestra el espectro IR obtenido de la muestra sometida a tratamiento térmico, las bandas vibracionales ubicadas en  $1392\text{ cm}^{-1}$  y  $1624\text{ cm}^{-1}$  sugieren la existencia de grafito.

Después del tratamiento térmico aparecen además otras dos bandas correspondientes al estiramiento C-C fuera del plano en  $1251\text{ cm}^{-1}$  y a la vibración equivalente al Ión cobalto en un medio octaédrico  $583\text{ cm}^{-1}$ . La banda en  $583\text{ cm}^{-1}$  sugiere la posibilidad de que la cantidad de óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se incremento o bien que el ion de cobalto se acomplejo con el grupo OOH formando un oxi-hidróxido de cobalto  $\text{CoOOH}$ .

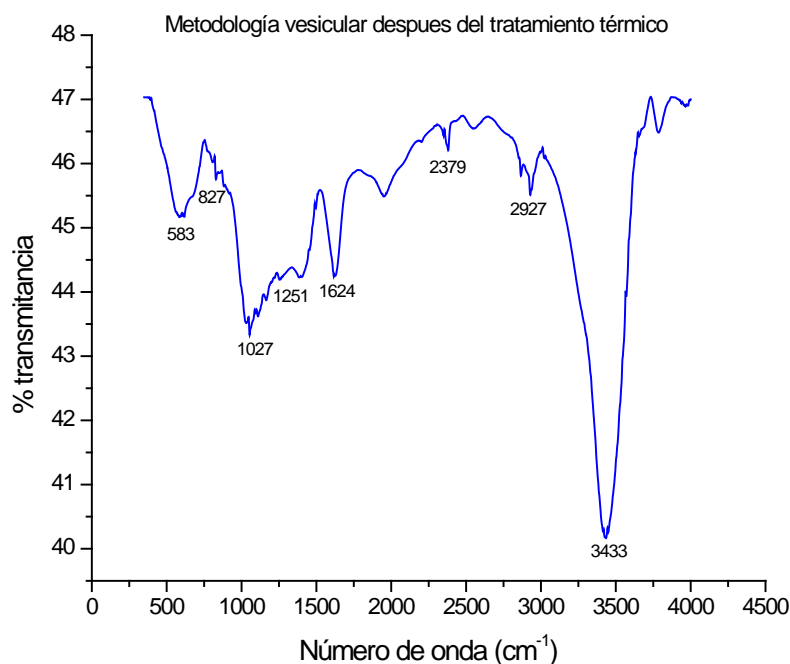


Fig (4.15). Espectro IR de la dispersión obtenida por medio de la metodología vesicular después de ser sometida a tratamiento térmico

Pico (cm <sup>-1</sup> )	Asignamiento
3433	Estiramiento OH
2927 y 2869	Estiramiento CH <sub>2</sub> antisimétrico y simétrico
2545 y 2379	Grupo COOH
1624 y 1392	Estiramiento de las hojas de grafito en sus modos E <sub>2g</sub> y A <sub>1g</sub> respectivamente
1251	Estiramiento C-C fuera del plano
1164 y 1108	Estiramiento acoplado C-C antisimétrico y simétrico
1052-1027	Estiramiento CO simétrico y antisimétrico
827	CH <sub>2</sub> oscilantes
621	Vibración del Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , se atribuye a la vibración ABO <sub>3</sub> , donde A denota al ion Co <sup>+2</sup> que se encuentra en huecos tetraédricos
583	Ion de cobalto en huecos octaédricos dentro de un medio octaédrico de oxígeno <sup>[78]</sup>

Tabla (4.6). Asignamiento de los modos vibracionales correspondientes al espectro IR de la figura (4.15)

### 4.3. Metodología de reducción por el proceso del polyol modificado (CTAB como modificador)

De la información obtenida hasta el momento, aparentemente las metodologías en medio acuoso facilitan la oxidación del cobalto metálico y sus procesos son relativamente inestables independientemente del tamaño de partícula. El método del polyol concederá la oportunidad de estudiar el sistema haciendo uso de un solvente orgánico y un reductor suave (hidracina).

#### 4.3.1. Caracterización Óptica

La figura (4.16) muestra el espectro de UV-Vis tomado a la muestra sintetizada 2 días antes. Un incremento en la línea base es observado, esto indica que el tamaño de partícula puede ser

relativamente grande, o bien que existen aglomerados. Una pequeña banda de absorción puede apreciarse a 207 nm, esta banda pudiera deberse a dos posibles fenómenos:

- Presencia de partículas grandes o aglomerados de Cobalto metálico en la muestra, dado que la banda de resonancia plasmónica del cobalto se encuentra en 162 nm. Si la banda de resonancia se desplaza a regiones de menores energías, eso indica que las partículas son grandes o están aglomeradas.
- Presencia de partículas huecas. El pasar de morfología esférica a una hueca implica que la resonancia dipolar se divide en dos bandas de absorción, en las cuales el dipolo inducido oscila a lo largo de los ejes longitudinal y transversal de la partícula; si esto sucede, la banda de resonancia plasmónica absorbe a mayores longitudes de onda, mientras que la componente transversal permanece cerca de la longitud de onda referida a la partícula esférica <sup>[79]</sup>.

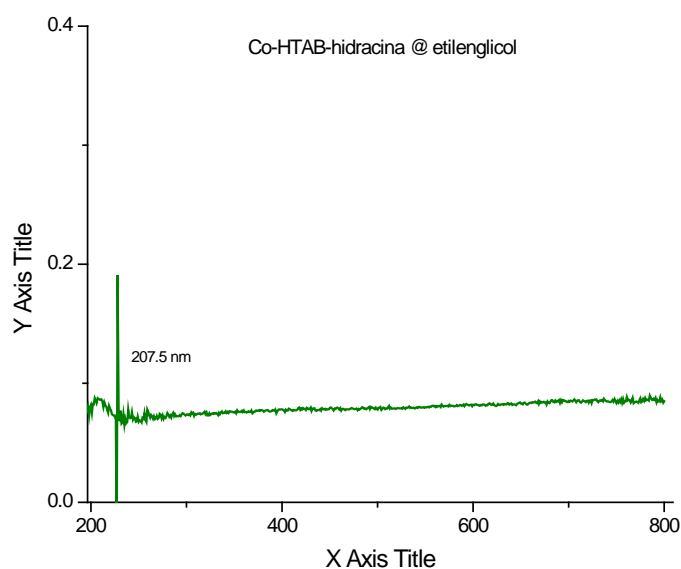


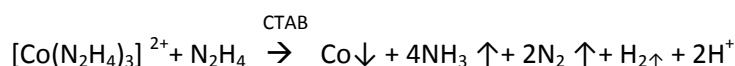
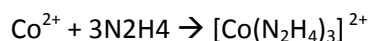
Fig. (4.16). Espectro de absorción electrónica UV-Vis de nanopartículas de Co obtenidas a través del método del Polyol usando CTAB como agente modificador de superficie

#### 4.3.2. Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

En principio, las reacciones que se llevan a cabo a través de esta metodología son las siguientes:

Inicialmente los iones de  $\text{Co}^{+2}$  reaccionan con la hidracina formando un complejo rosa  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]\text{Cl}_2$ , el cual es muy estable a temperatura ambiente <sup>[80,81]</sup>.

Cuando se alcanza el punto de fusión del etilenglicol, el exceso de hidracina y el solvente actúan como agentes reductores:



Por lo tanto, los productos esperados serían cobalto metálico, carbono proveniente del CTAB y posiblemente algo de oxígeno procedente de la interacción partículas-solvente y/o partícula-aire.

La figura (4.17) comprueba la existencia de los productos esperados, un pequeño porcentaje de Oxígeno aun persiste, sin embargo este porcentaje es mucho menor al obtenido por las metodologías en medio acuoso.

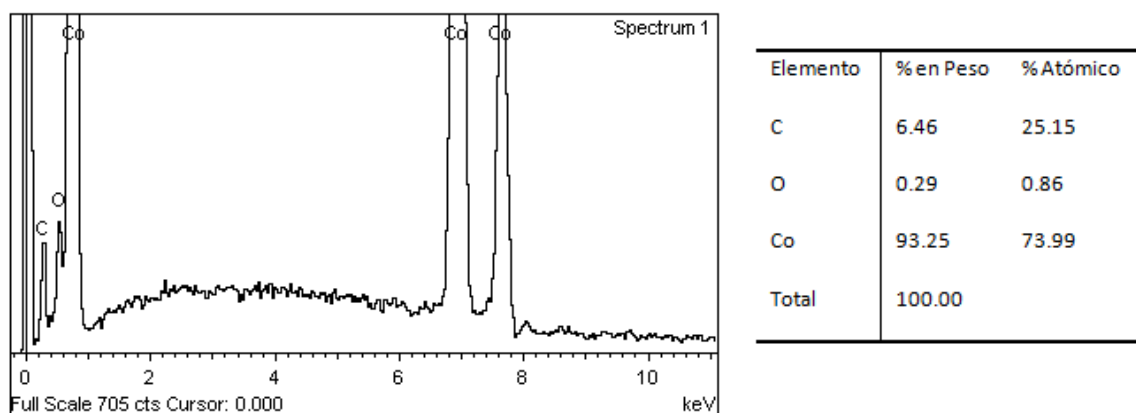


Fig. (4.17). Espectro de EDS de las partículas sintetizadas usando la metodología del polyol usando CTAB, la tabla insertada a la derecha muestra los porcentajes aproximados de los elementos presentes en la muestra

### 4.3.3. Caracterización por Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

La figura (4.18) muestra la micrografía de la síntesis realizada por el proceso del polyol usando HTAB como modificador de superficie. El tamaño promedio de partícula es de aproximadamente 1.6  $\mu\text{m}$ . Se puede apreciar aparentemente que algunas de las partículas no son totalmente sólidas, posiblemente algunas de ellas son huecas. Esta suposición es factible a causa del uso del CTAB, dado que este último tiene afinidad de servir como plantilla. El etilenglicol al ser un solvente polar probablemente le conceda al CTAB auto-organizarse en forma de micela inversa esférica sobre la cual los átomos de Co reducidos se absorben vía interacciones electrostáticas.

Los resultados de la micrografía de la figura (4.18) y de los espectros de UV-Vis de la figura (4.16) parecen corresponder.

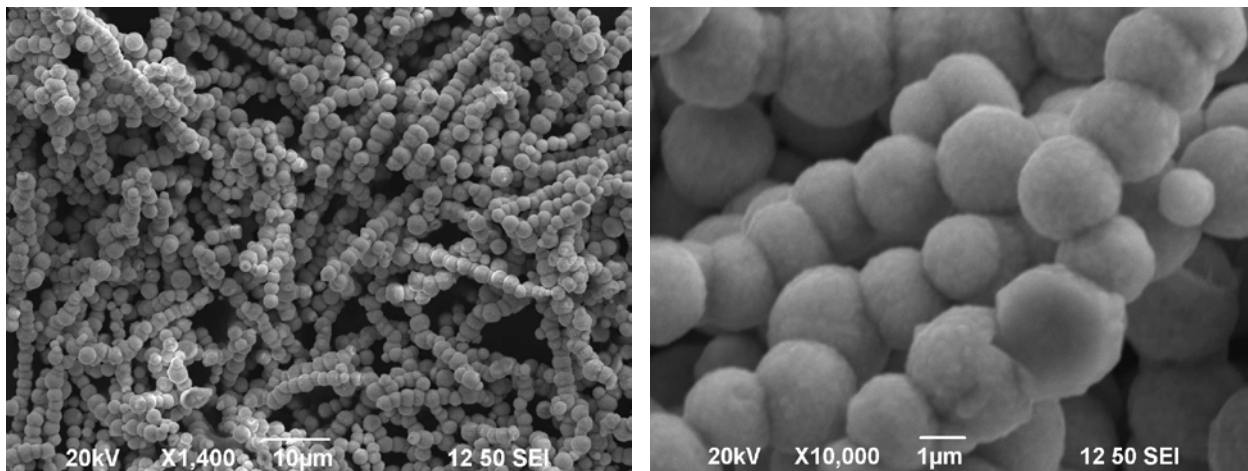


Fig. (4.18). Micrografía SEM de la dispersión obtenida por medio de la metodología del polyol usando CTAB. Se usó una muestra sintetizada 4 días antes.

#### 4.3.4. Termogravimetría

La figura (4.19) muestra el termograma obtenido de la síntesis de las partículas mostradas en la figura (4.18), una pérdida total en peso correspondiente al 7.06 % durante los primeros 360°C indica la existencia de componentes orgánicos presentes en la superficie de las partículas, muy posiblemente sean los grupos  $\text{CH}_3$  provenientes de la parte catiónica polar del CTAB o los grupos  $\text{CH}_2$  suministrados por el solvente (etilenglicol) coordinados al cobalto. Después de finalizada la pérdida de peso se comienza a observar una ganancia de peso equivalente al 25.79 % bien definida y de un solo paso, análogo a lo sucedido en las síntesis realizadas en medio acuoso, este porcentaje se atribuye a la combinación de procesos de ganancia (oxidación a la fase más estable termodinámicamente)  $3\text{Co} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$  ( incremento teórico = 36.20%) y pérdida debido a la descomposición de los restos de componentes orgánicos provistos en la atmósfera de calentamiento. Después de de estabilizarse la oxidación, comienza un tercer paso, esta vez de pérdida de peso, a una temperatura de 904.6°C correspondiente al 8.25%, este porcentaje es similar al esperado por la reducción de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}$  (pérdida teórica = 7.11%) la cual ocurre a temperaturas cercanas a los 900°C.

Comparando a la figura (4.19) con las curvas termogravimétricas obtenidas en medio acuoso (menores tamaño de partícula), se puede observar un incremento en la estabilidad del sistema descrito por el proceso del polyol modificado dado que este permite mayores tamaño de partícula, aspecto que minimiza la actividad excesiva de las partículas en su superficie.



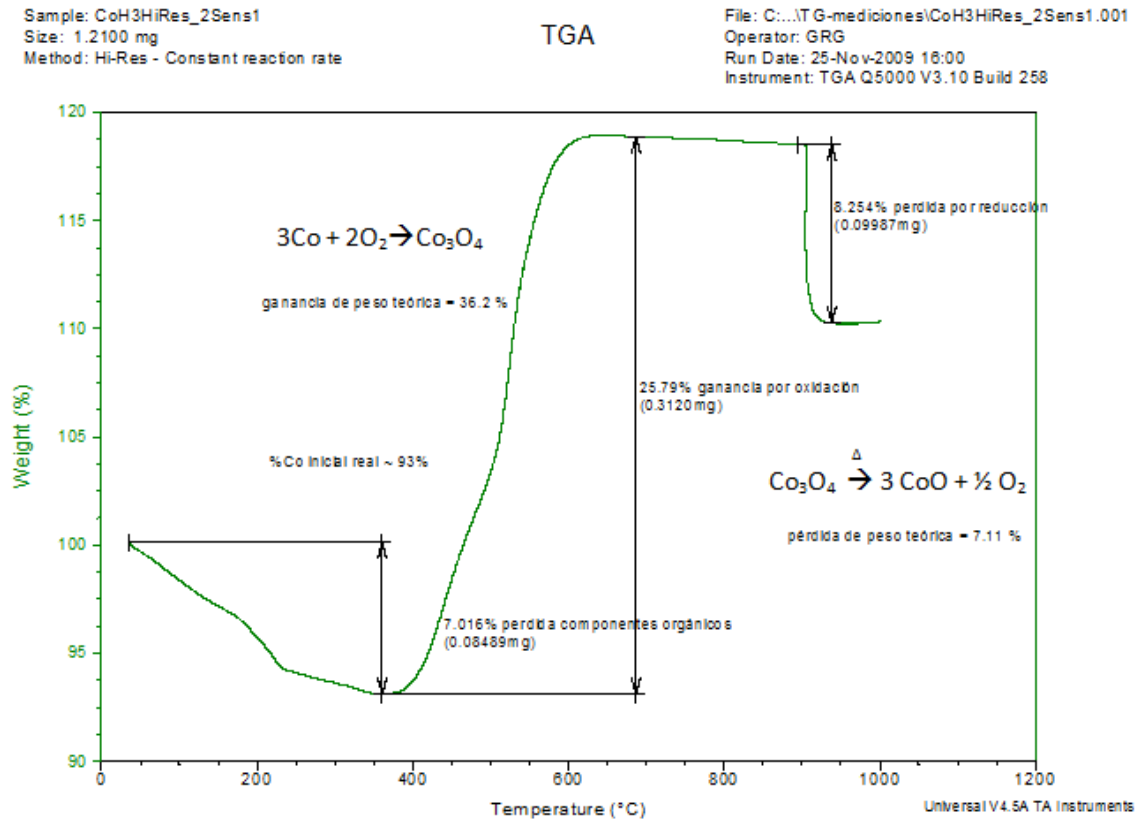


Fig. (4.19). Curva Termogravimétrica obtenida para la síntesis del polyol utilizando CTAB como modificador de superficie a una velocidad de calentamiento de 10°/min en atmosfera de O<sub>2</sub>

Proceso	Ganancia/ pérdida de peso	
	Teórica	Experimental
$3\text{Co} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$	36.20%	27.73%
$\text{Co}_3\text{O}_4 \xrightarrow{\Delta} 3\text{CoO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	7.11%	6.94%

Tabla (4.7). Valores teóricos y experimentales obtenidos del termograma de la figura (4.19)

#### 4.3.5. Difracción de Rayos X

La figura (4.20) muestra el difractograma realizado a la muestra sintetizada por la metodología del polyol usando CTAB después de aplicarle tratamiento térmico. La presencia de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoO es detectada, lo cual corresponde a lo predicho por el análisis térmico. Un pico en 27.4° también es

observado, este puede atribuirse a las contribuciones de  $\text{CO}_2$  provistas a causa de la combustión resultante del proceso de calentamiento. Los datos anteriores fueron comparados con la información contenida en los patrones de difracción estándares:  $\text{CoO}$  (JCPDS PDF 71-1178) y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS PDF-76-1802).

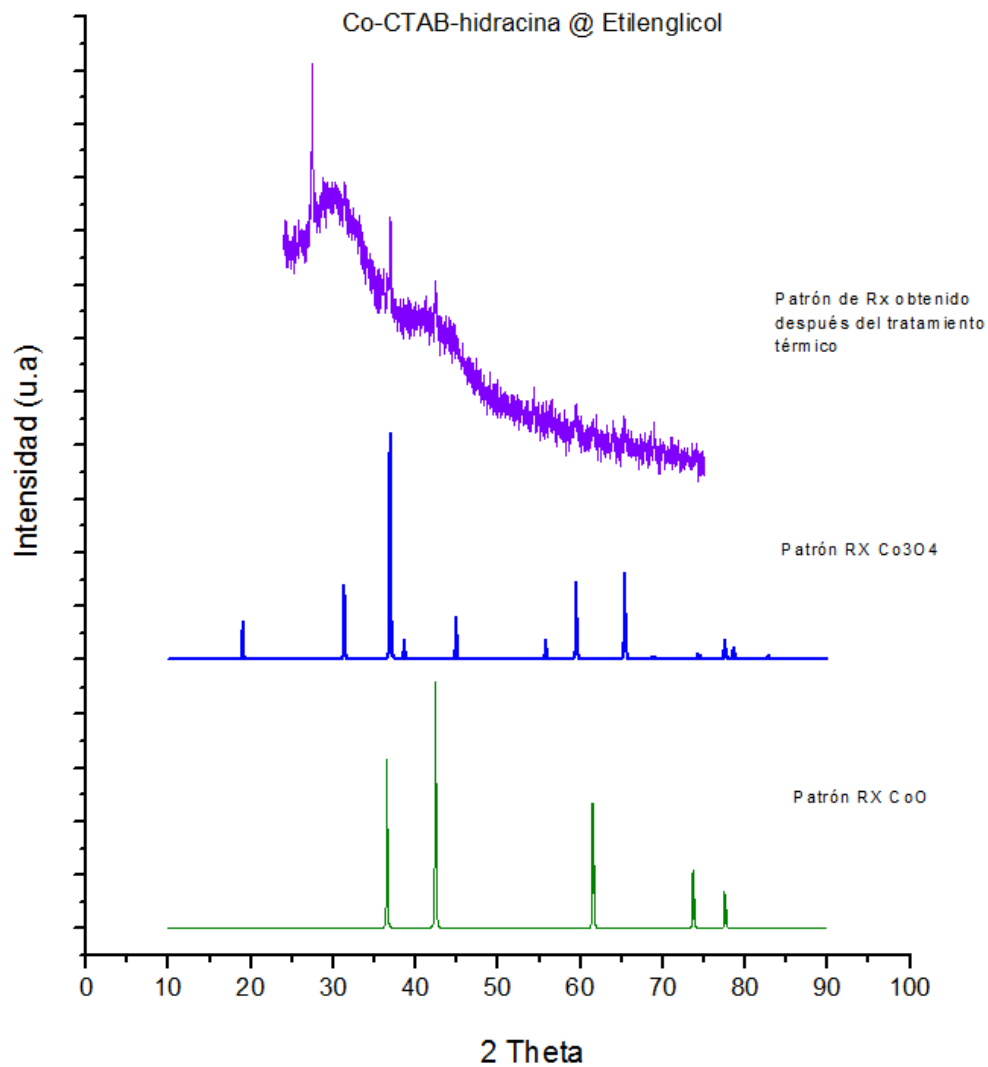


Fig. (4.20). Difractograma de la dispersión obtenida por medio de la metodología del polyol utilizando CTAB como modificador de superficie después de ser sometida a tratamiento térmico

#### 4.3.6. Caracterización por espectroscopia IR

La figura (4.21) muestra el espectro IR obtenido de la muestra sometida a tratamiento térmico, las bandas vibracionales ubicadas en  $1446\text{ cm}^{-1}$  y  $1624\text{ cm}^{-1}$  sugieren la existencia de grafito.

Bandas similares a las obtenidas en medio acuoso después del tratamiento térmico aparecen a causa de la combustión; sin embargo esta vez dos bandas muy bien definidas en  $661\text{ cm}^{-1}$  y  $575\text{ cm}^{-1}$  sugieren la posibilidad de que la cantidad de óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es mayor a la obtenida en las síntesis anteriores, además una pequeña banda en  $549\text{ cm}^{-1}$  es también observada, la cual plantea la existencia de  $\text{CoO}$  en la muestra tratada. Lo anterior corresponde perfectamente con los resultados obtenidos del difractograma de la figura (4.20).

Pico ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignamiento
3435	Estiramiento OH
2928 y 2868	Estiramiento $\text{CH}_2$ antisimétrico y simétrico
2537 y 2404	Grupo COOH
1948	CO posiblemente formando puente entre dos metales
1633 y 1446	Estiramiento de las hojas de grafito en sus modos $E_{2g}$ y $A_{1g}$ respectivamente
1259	Estiramiento C-C fuera del plano
1168	Estiramiento acoplado C-C antisimétrico
1056-1028	Estiramiento CO simétrico y antisimétrico
813	$\text{CH}_2$ oscilantes
661 y 575	Vibración del $\text{Co}_3\text{O}_4$ , se atribuye a la vibración $\text{ABO}_3$ , donde A denota al ion $\text{Co}^{+2}$ que se encuentra en huecos tetraédricos
549	Ion de cobalto en huecos octaédricos dentro de un medio octaédrico de oxígeno posible vibración del $\text{CoO}$

Tabla (4.8). Asignamiento de los modos vibracionales correspondientes al espectro IR de la figura (4.21)

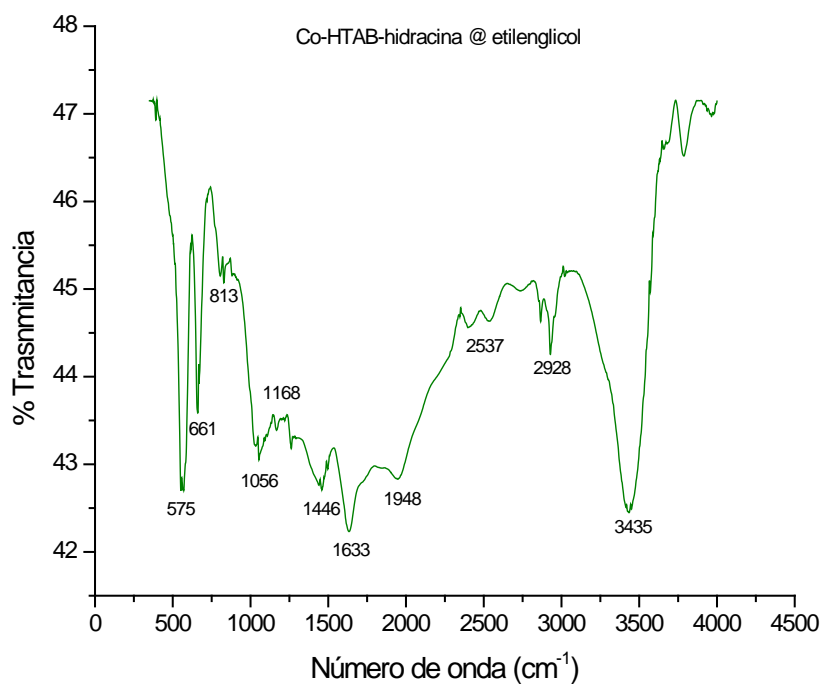


Fig. (4.21). Espectro IR de la dispersión obtenida por medio de la metodología del método del Polyol usando CTAB como agente modificador de superficie

#### 4.4. Metodología de reducción por el proceso del polyol modificado ( $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como modificador)

Se propone el uso de la metodología de la sección anterior pero variando el modificador de superficie, con la finalidad de proporcionar información acerca de la estabilidad de estas partículas con tamaños mayores.

##### 4.4.1. Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

Los productos esperados a localizar por medio de esta metodología son los descritos en la sección 4.3.2: cobalto metálico, carbono proveniente esta vez del citrato de sodio y posiblemente oxígeno derivado de las interacciones partícula-medio y/o partícula-aire.

La figura (4.22) muestra el espectro EDS de la síntesis efectuada a través del proceso del polyol usando citrato de sodio como agente modificador. Los porcentajes de los productos son muy similares a los obtenidos usando CTAB como modificador.

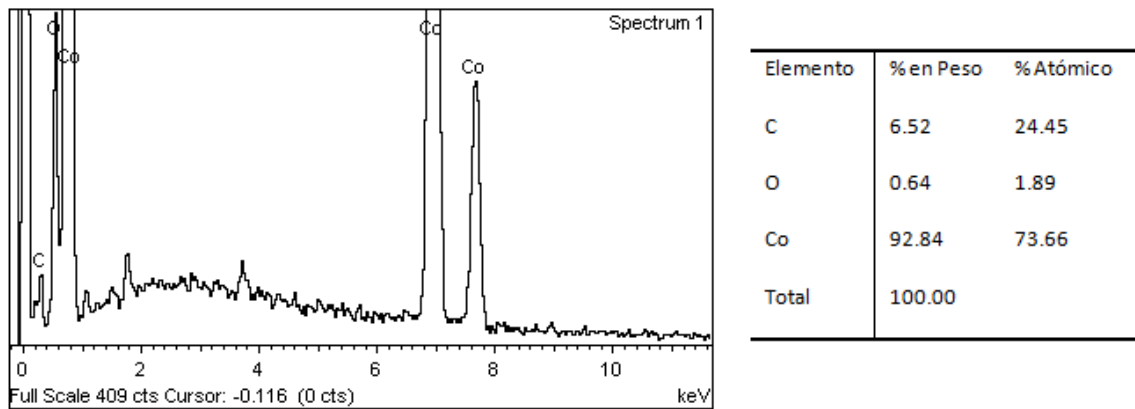


Fig. (4.22). Espectro de EDS de las partículas sintetizadas usando la metodología del polyol usando  $\text{Na}_3\text{Cit}$ , la tabla insertada a la derecha muestra los porcentajes aproximados de los elementos presentes en la muestra

#### 4.4.2. Caracterización por Microscopía electrónica de Barrido de alta resolución (HRSEM)

La figura (4.23) muestra la micrografía de la síntesis realizada por el proceso del polyol usando citrato de sodio como modificador de superficie.

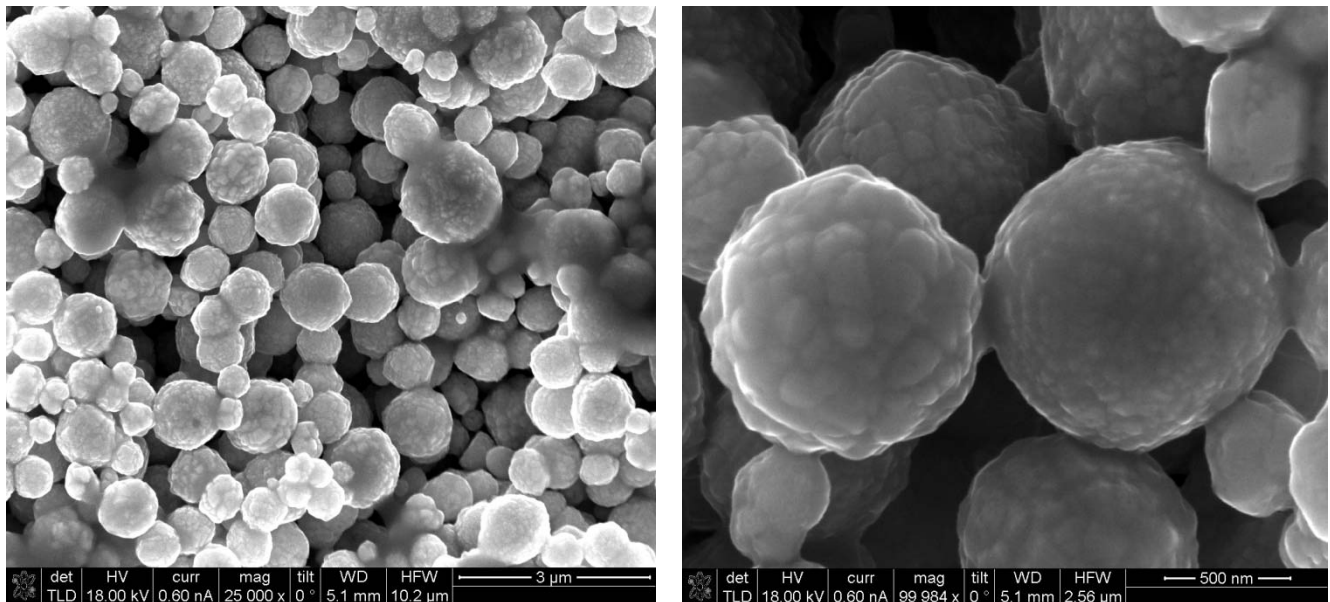


Fig. (4.23). Micrografía HRSEM de la dispersión obtenida por medio de la metodología del polyol usando  $\text{Na}_3\text{Cit}$ . Se usó una muestra sintetizada 3 días antes.

El tamaño secundario promedio de partícula varía de 100nm a 750 nm. Estas partículas grandes son consecuencia de aglomerados bien definidos de partículas más pequeñas cuyo tamaño primario es más monodisperso.

A diferencia de la síntesis que usa CTAB como agente pasivador, esta síntesis muestra mayor polidispersividad, esto se debe principalmente a que el CTAB sirve como plantilla inmodificable en donde se depositan las partículas sintetizadas.

#### 4.4.3. Difracción de Rayos X

La figura (4.24) muestra el difractograma realizado a la muestra sintetizada vía proceso del polyol usando citrato de sodio como agente modificador de superficie.

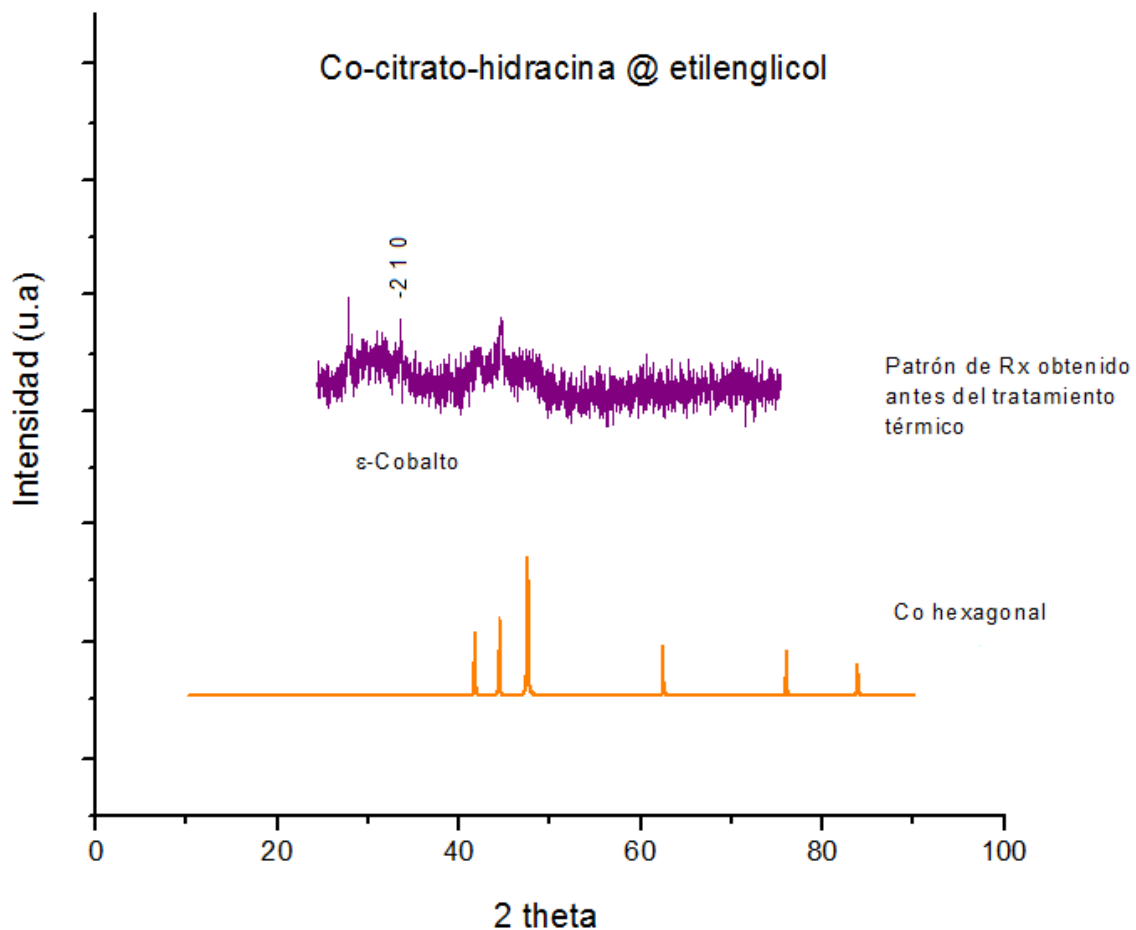


Fig. 4.24. Difractograma de la dispersión obtenida por medio de la metodología del polyol utilizando  $\text{Na}_3\text{Cit}$  como modificador de superficie

La presencia de cobalto metálico en fase hexagonal  $\gamma$ -Co es detectada. Al igual que en síntesis anteriores un pico a  $27.4^\circ$  aparece, sugiriendo la manifestación de  $\text{CO}_2$  interaccionando con el metal en cuestión, aparentemente el oxígeno detectado en EDS podría corresponder con el de este pico, dado a la ausencia de óxidos de cobalto.

#### 4.4.4. Caracterización por espectroscopia IR

La figura (4.25) muestra el espectro IR obtenido de la muestra obtenida a través del proceso del polyol usando al citrato de sodio como modificador. Las bandas vibracionales en  $621 \text{ cm}^{-1}$  y  $583 \text{ cm}^{-1}$  sugieren la existencia de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . A diferencia del espectro observado en medio acuoso donde también se usa citrato de sodio como agente pasivante, esta vez solo una de las bandas referidas a vibraciones del grupo carboxilo se dobla en dos, esto es un indicativo del menor grado de acomplejamiento citrato-cobalto a causa del cambio del solvente. Esta razón puede explicar la aglomeración de las partículas.

Pico ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignamiento
3441 y 3284	Estiramiento OH
2935 y 2869	Estiramiento $\text{CH}_2$ antisimétrico y simétrico
2537	Grupo COOH
1948	CO posiblemente formando puente entre dos metales
1607	Ion carboxilato (asimétrico)
1458 y 1305	Ion carboxilato (asimétrico y simétrico) correspondientes posiblemente al quelato mono-dentado
1172	Estiramiento acoplado C-C antisimétrico
1057-1027	Estiramiento CO simétrico y antisimétrico
826	$\text{CH}_2$ oscilantes
621 y 583	Vibración del $\text{Co}_3\text{O}_4$ , se atribuye a la vibración $\text{ABO}_3$ , donde A denota al ion $\text{Co}^{+2}$ que se encuentra en huecos tetraédricos

Tabla (4.9). Asignamiento de los modos vibracionales correspondientes al espectro IR de la figura (4.25)

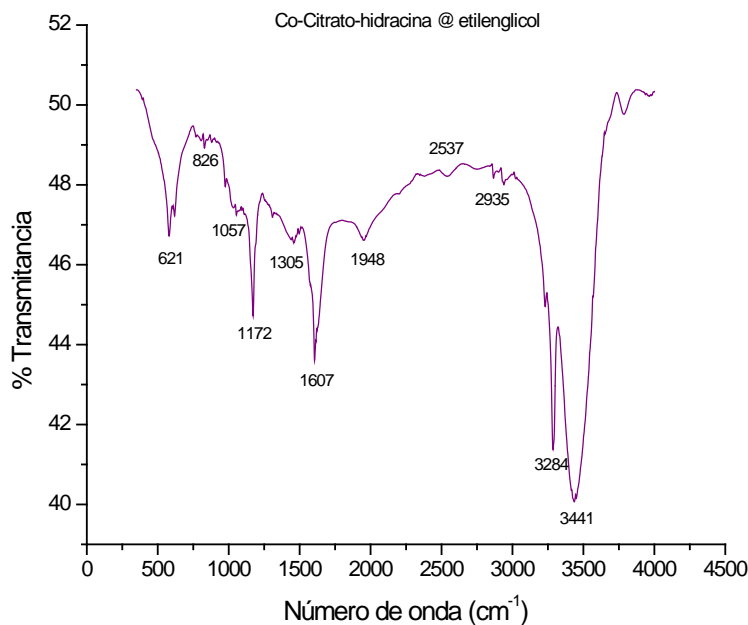


Fig. (4.25). Espectro IR de la dispersión obtenida por medio de la metodología del método del Polyol usando Na<sub>3</sub>Cit como agente modificador de superficie

#### 4.4.5. Termogravimetría

La figura (4.26) presenta un termograma similar al mostrado en la figura (4.19). sin embargo, la pérdida de materia orgánica finaliza a 268°C, esto indica que la cantidad de compuestos orgánicos es menor en la síntesis usando citrato de sodio, esto repercute en un mayor contenido de cobalto metálico en los productos, tal como se muestra en el porcentaje calculado insertado en el termograma. Una curva termogravimétrica suave y con pasos bien definidos demuestra de nueva cuenta que la estabilidad se incrementa si el tamaño de partícula es mayor.

Proceso	Ganancia/ pérdida de peso	
	Teórica	Experimental
$3\text{Co} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$	36.20%	31.24%
$\text{Co}_3\text{O}_4 \xrightarrow{\Delta} 3\text{CoO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	7.11%	6.47%

Tabla (4.10). Valores teóricos y experimentales obtenidos del termograma de la figura (4.26)



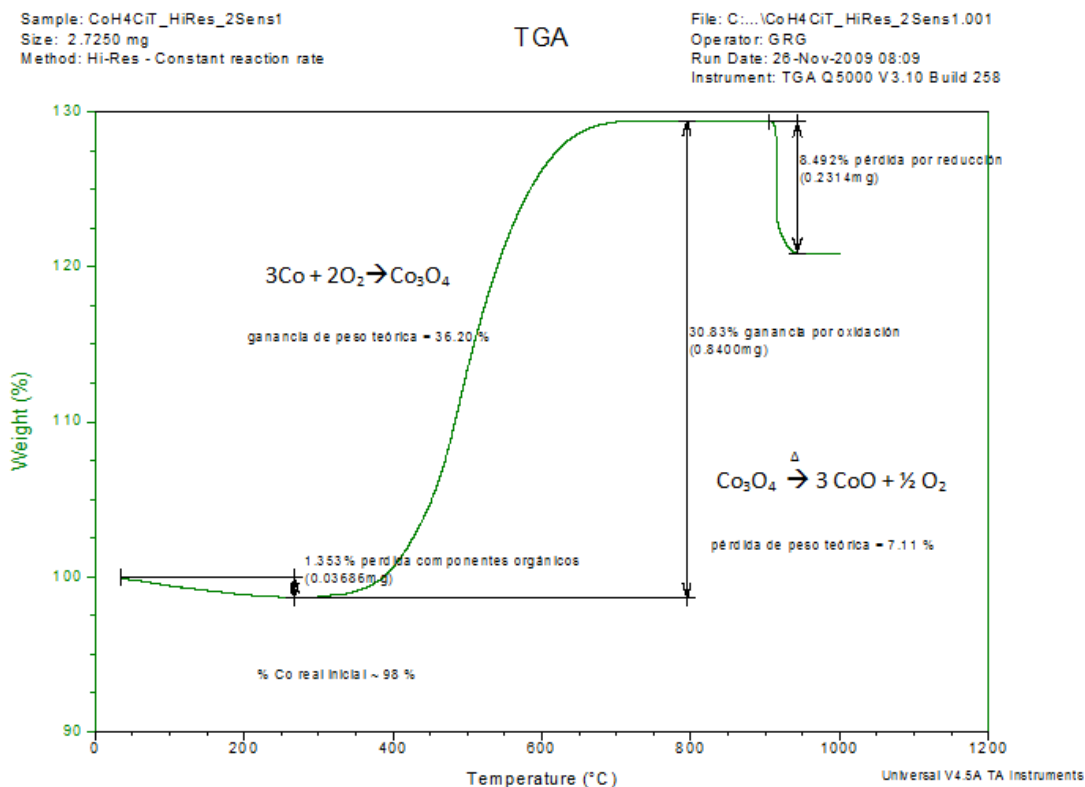
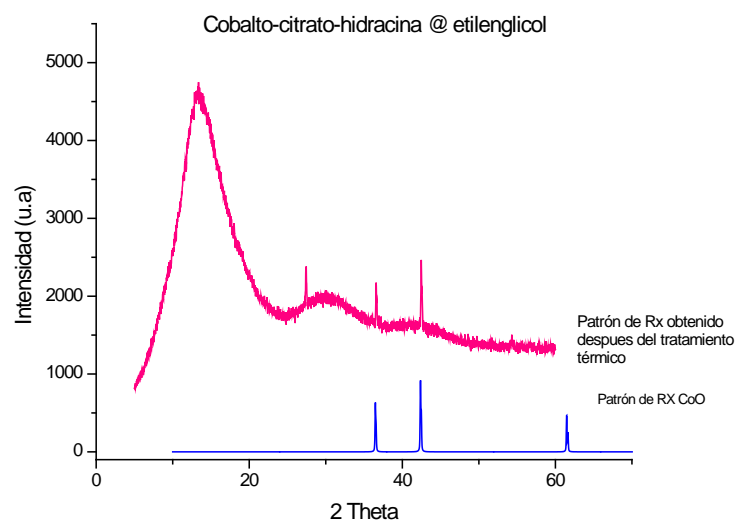


Fig. (4.26). Curva Termogravimétrica obtenida para la síntesis del polyol utilizando Na<sub>3</sub>Cit como modificador de superficie a una velocidad de calentamiento de 10°/min en atmosfera de O<sub>2</sub>

#### 4.4.6. Difracción de Rayos X después del tratamiento térmico

La curva termogravimétrica de la figura (4.26) sugiere que los productos resultantes después del tratamiento térmico son: Oxido de cobalto CoO, posibles compuestos de carbono y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> provenientes de los procesos de calentamiento.

La figura (4.27) muestra el difractograma obtenido después de aplicar el tratamiento térmico a la síntesis del polyol usando citrato de sodio como agente estabilizador, como era de esperarse, la presencia de CoO es detectada al igual que CO<sub>2</sub> proveniente de la combustión efectuada.



4.27. Difractograma de la dispersión obtenida por medio de la metodología del polyol utilizando  $\text{Na}_3\text{Cit}$  como modificador de superficie después del tratamiento térmico

#### 4.4.7. Caracterización por espectroscopia IR después del tratamiento térmico

El espectro de la figura (4.28) presenta tres nuevas bandas ausentes en el espectro de la misma síntesis antes de aplicarle el tratamiento térmico. Las bandas correspondientes a grafitos son observados en  $1624\text{ cm}^{-1}$  y  $1468\text{ cm}^{-1}$ , consecuencia de la combustión.

A diferencia de los espectros anteriores obtenidos después del tratamiento térmico, una nueva banda aparece en  $485\text{ cm}^{-1}$  la cual se refiere muy probablemente a las oscilaciones provenientes del CoO detectado por las caracterizaciones anteriores.

Pico ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignamiento
2372	Grupo COOH
1624 y 1468	Estiramiento de las hojas de grafito en sus modos $E_{2g}$ y $A_{1g}$ respectivamente
485	Ion de cobalto en huecos octaédricos dentro de un medio octaédrico de oxigeno posible vibración del CoO

Tabla (4.11). Asignamiento de los modos vibracionales correspondientes al espectro IR de la figura (4.28)

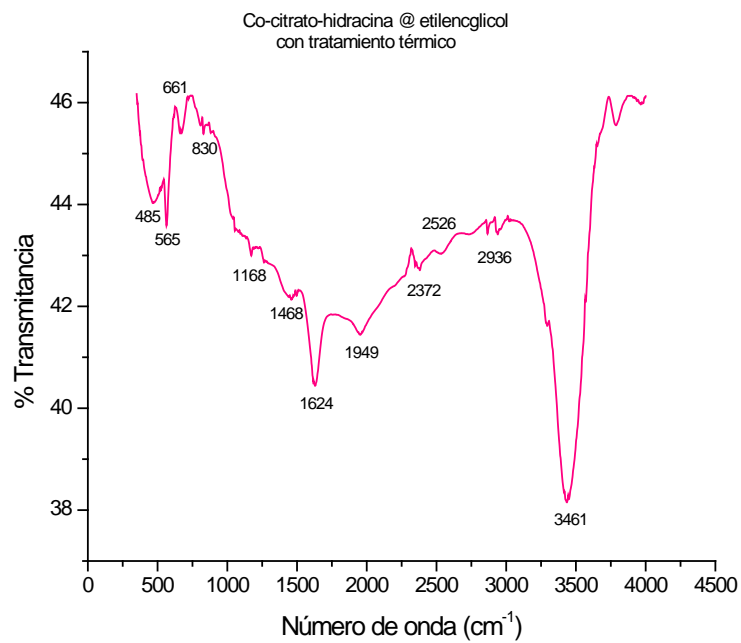


Fig. (4.28). Espectro IR de la dispersión obtenida por medio de la metodología del método del Polyol usando Na<sub>3</sub>Cit como agente modificador de superficie después del tratamiento térmico

---

## Conclusiones y Perspectivas

---

### 5.1. Conclusiones

#### 5.1.1. Síntesis en medio acuoso

- La presencia de citrato de sodio en condiciones aeróbicas ayuda a evitar la formación de nanopartículas de boruros o boratos de cobalto. Sin embargo debido al exceso de oxígenos presentes en la solución, se obtienen nanopartículas oxidadas.
- El citrato de sodio en solución acuosa posiblemente acompleja de manera monodentada al cobalto en solución, razón por la cual este último pierde estabilidad y se aglomera en 1 semana a causa de las fuerzas atractivas de Van der Waals y al exceso de energía superficial.
- Todas las caracterizaciones sugieren la existencia de Co y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como productos principales obtenidos por esta vía de síntesis.

#### 5.1.2. Metodología Vesicular

- Se reporta una nueva metodología que permite cuasi-monodispersividad en la distribución de tamaños de partícula y un buen aislamiento parcial entre ellas.
- Los grupos carboxilos polares del ácido oleico se quimisorben en la superficie de las partículas de cobalto.
- El exceso de agente acomplejante en la superficie (vesículas) de las nanopartículas es detectado por medio de termogravimetría.
- Todas las caracterizaciones sugieren la existencia de Co y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como productos principales obtenidos por esta vía de síntesis.

### 5.1.3. Metodología del polyol (CTAB como modificador)

- Se obtienen partículas con tamaño secundario de partícula cuasi-monodisperso y posiblemente huecas.
- El CTAB sirve como plantilla encima de la cual se depositan las partícula sintetizadas.
- Menor contenido de Oxígeno es detectado por esta vía, principalmente se debe al uso del solvente (etilenglicol).
- Todas las caracterizaciones sugieren la existencia de Co y posiblemente  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como productos principales obtenidos por esta vía de síntesis.

### 5.1.3. Metodología del polyol ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ como modificador)

- Se obtienen partículas con tamaño primario de partícula cuasi-monodisperso y posiblemente huecas.
- La curva termogravimetrica es más suave y los pasos en los procesos están bien definidos.
- Todas las caracterizaciones sugieren la existencia de Co y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como productos principales obtenidos por esta vía de síntesis.

## Conclusiones Generales

- La síntesis vesicular es más estable en el tiempo debido a que presenta tamaño promedio de partícula mayor al obtenido por la síntesis en medio acuoso.
- Las síntesis realizadas en medio acuoso proveen constantemente de  $\text{O}_2$  a los productos obtenidos, facilitando de esa manera su oxidación parcial contrario a lo que sucede con las sintetizadas en etilenglicol.
- Se da a conocer una síntesis aun no reportada en la literatura y además modificaciones a las contribuciones ya existentes que aun no discuten como se hace en esta síntesis.
- 
- Las síntesis más estables son las de mayor tamaño efectuadas en medio orgánico.

- 
- Tanto las síntesis realizadas en medio acuoso como las efectuadas en medio orgánico evidencian la presencia de capas de grafito en su superficie después de ser sometidas a tratamiento térmico.

## 5.2. Perspectivas

- Efectuar un estudio termogravimétrico en medio acuoso a partículas de diferentes tamaños sintetizadas por la misma metodología.
- Efectuar un estudio termogravimétrico en medio orgánico a partículas de diferentes tamaños sintetizadas por la misma metodología.
- Encontrar a través de estudios termogravimétricos las condiciones óptimas que prometan menor oxidación a menor tamaño de partícula para posteriormente funcionalizar los productos obtenidos.

TABLE I  
Values of  $n$  and  $k$  for Hexagonal Cobalt from Various Refs.\*

eV	cm <sup>-1</sup>	$\mu\text{m}$	$n$	$k$
2000	16,131,000	0.00062	0.9996 [13]	$8.0 \cdot 10^{-5}$ [13]
1850	14,921,000	0.00067	0.9996	$1.0 \cdot 10^{-4}$
1688	13,615,000	0.00073	0.9994	1.4
1609	12,977,000	0.00077	0.9994	1.6
1550	12,500,000	0.00080	0.9992	2.0
1358	10,953,000	0.00091	0.9992	3.0
1240	10,000,000	0.00100	0.9990	4.2
1148	9,259,300	0.00108	0.9988	5.2
1016	8,194,500	0.00122	0.9988	8.0
946.5	7,633,900	0.00131	0.9992	10.4
925.3	7,463,000	0.00134	0.9992	10.8
898.4	7,246,000	0.00138	0.9992	10.6
879.3	7,092,000	0.00141	0.9992	11.6
855.1	6,896,700	0.00145	0.9988	12.6
815.7	6,579,000	0.00152	0.9990	14.6
800.0	6,452,400	0.00155	0.9992	15.6
775.0	6,250,000	0.00160	1.0006	17.0
760.6	6,134,600	0.00163	0.9994	2.2
729.3	5,882,100	0.00170	0.9988	2.4
725.1	5,848,200	0.00171	0.9986	2.6
620.0	5,000,000	0.00200	0.9976	4.2
529.0	4,273,700	0.00234	0.9964	7.0
413.3	3,333,300	0.00300	0.9938	15.0
368.0	2,968,100	0.00337	0.9920	22.0
310.0	2,500,000	0.00400	0.9810	34.0
269.0	2,169,600	0.00461	0.9858	52.0
248.0	2,000,000	0.00500	0.9838	64.0
227.1	1,831,700	0.00546	0.9810	$84.0 \cdot 10^{-4}$
206.6	1,666,700	0.00600	0.9770	$10.8 \cdot 10^{-3}$
190.7	1,538,100	0.00650	0.9748	13.2
177.1	1,428,400	0.00700	0.9720	15.6
155.0	1,250,000	0.00800	0.9656	21.8
137.8	1,111,100	0.00900	0.9586	29.0
124.0	1,000,000	0.0100	0.9550	35.2
111.7	900,900	0.0111	0.9492	42.8
104.2	840,400	0.0119	0.9492	49.0
100.0	806,500	0.0124	0.9414	52.8

Values of  $n$  and  $k$  for Hexagonal Cobalt Films

eV	cm <sup>-1</sup>	$\mu\text{m}$	$n$	$k$
200	1,612,900	0.006200	1.00 [7]	$1.0 \cdot 10^{-2}$ [7]
172	1,388,900	0.007209	1.00	1.5
149	1,205,000	0.008322	1.00	2.3
120	971,100	0.01033	1.00	3.8
110	887,200	0.01127	1.00	4.7
106	854,900	0.01170	1.00	5.0
100	806,500	0.01240	1.00	5.5
94.7	763,400	0.01309	1.00	6.1
89.8	724,600	0.01381	1.00	7.0
80.0	645,200	0.01550	1.00	$8.7 \cdot 10^{-2}$

TABLE I (Continued)  
Hexagonal Cobalt

eV	cm <sup>-1</sup>	μm	n	k
70.1	565,000	0.01769	1.00 [7]	1.2*10 <sup>-1</sup> [7]
62.0	500,000	0.02000	1.00	1.8
56.4	454,600	0.02199	1.00	0.8
49.6	400,000	0.02500	1.00	1.1
44.3	357,100	0.02805	1.00	1.4
38.8	312,500	0.03196	1.00	1.7*10 <sup>-1</sup>
35.4	285,700	0.03503	1.00 [10]	0.23 [10]
31.0	250,000	0.04000	1.00	0.26
24.8	200,000	0.05000	1.00	0.35
20.7	166,300	0.05990	1.00	0.65
17.7	142,800	0.07006	1.00	0.77
15.5	125,000	0.08000	1.00	0.90
12.4	100,000	0.1000	1.00	1.08
10.0	80,650	0.1240	1.00	1.31
7.01	56,500	0.1769	1.00	1.68
4.00	32,260	0.3100	1.00	2.48
11.46	90,430	0.1080	1.096 [6]	0.775 [6]
9.69	78,130	0.1280	1.088	0.827
7.75	62,500	0.1600	1.049	1.049
5.99	48,310	0.2070	1.210	1.570
3.94	31,750	0.3150	1.298	2.118
3.00	24,210	0.4133	2.153	3.484
2.00	16,130	0.6200	2.486	4.022
1.00	8,065	1.240	3.639	6.184
0.600	4,839	2.067	4.708	8.495
0.400	3,226	3.100	5.301	11.318
6.60	53,230	0.1879	1.16 [8]	1.59 [8]
6.22	50,170	0.1993	1.29	1.71
5.85	47,180	0.2119	1.38	1.82
5.36	43,230	0.2313	1.47	1.87
4.98	40,170	0.2490	1.45	1.93
4.61	37,180	0.2689	1.44	2.04
4.24	34,200	0.2924	1.44	2.19
3.99	32,190	0.3107	1.44	2.31
3.74	30,160	0.3315	1.46	2.44
3.50	28,230	0.3542	1.49	2.61
3.25	26,710	0.3815	1.53	2.82
3.00	24,200	0.4133	1.61	3.05
2.75	22,180	0.4509	1.74	3.28
2.50	20,160	0.4959	1.88	3.55
2.26	18,180	0.5486	2.05	3.82
2.13	17,240	0.5821	2.13	3.96
2.01	16,130	0.6168	2.19	4.11
1.88	15,160	0.6595	2.25	4.27
1.76	14,280	0.7045	2.31	4.45
1.64	13,160	0.7560	2.40	4.64
1.51	12,200	0.8211	2.53	4.88
1.39	11,240	0.8920	2.65	5.16
1.26	10,200	0.9840	2.78	5.50



TABLE I (Continued)  
Hexagonal Cobalt

eV	cm <sup>-1</sup>	μm	n	k
1.14	9,170	1.088	2.94	5.88
1.02	8,295	1.216	3.17	6.31
0.892	7,194	1.390	3.42	6.77
0.771	6,211	1.592	3.61	7.26
0.641	5,146	1.937	3.87	7.79
4.59	37,040	0.2702	0.87 [16]	1.85 [16]
4.00	32,260	0.3100	0.89	2.02
3.54	28,570	0.3543	0.96	2.31
3.02	24,390	0.4106	1.08	2.68
2.48	20,000	0.5000	1.34	3.23
2.00	16,130	0.6200	1.83	3.71
1.49	12,050	0.8322	2.34	4.38

f.c.c. Cobalt Films

eV	cm <sup>-1</sup>	μm	n	k
1.240	10,000	1.00	2.30 [17]	5.27 [17]
1.033	8,333	1.20	2.90	6.77
0.8856	7,143	1.40	3.36	7.39
0.7749	6,250	1.60	6.20	9.46
0.6888	5,555	1.80	7.80	8.46
0.6199	5,000	2.00	6.10	7.06
0.5636	4,545	2.20	4.96	6.75
0.5166	4,167	2.40	4.60	6.80
0.4769	3,846	2.60	4.68	7.17
0.4428	3,571	2.80	4.60	7.68
0.4133	3,333	3.00	4.39	8.13
0.3875	3,125	3.20	4.50	8.51
0.3647	2,941	3.40	4.77	9.08
0.3444	2,778	3.60	4.56	9.66
0.3263	2,632	3.80	4.74	10.16
0.3100	2,500	4.00	5.01	10.61
0.2818	2,273	4.40	5.45	11.58
0.2583	2,083	4.80	5.45	12.11
0.2384	1,923	5.20	5.61	13.48
0.2214	1,786	5.60	5.67	14.42
0.2067	1,667	6.00	6.13	15.38
0.1937	1,563	6.40	6.52	16.26
0.1771	1,429	7.00	6.76	17.22
0.1675	1,351	7.40	7.03	18.15
0.1550	1,250	8.00	7.36	19.56
0.1476	1,190	8.40	7.62	20.41
0.1376	1,111	9.00	7.97	21.64
0.1292	1,042	9.60	8.18	22.84
0.1240	1,000	10.00	8.42	23.63
0.1181	952	10.50	8.77	24.47
0.1127	909	11.00	9.09	25.16
0.1078	870	11.50	9.39	25.88
0.1033	833	12.00	9.70	26.47

**Participación en eventos:**

IMRC 2008 , Participante como ponente del poster: "NUCLEATION AND GROWTH OF SUPERPARAMAGNETIC COBALT NANOPARTICLES IN COLLOIDAL DISPERSIONS "

IMRC 2009, Participante como ponente del poster: " MICROEMULSION ASSISTED SYNTHESIS OF COBALT NANOPARTICLES IN AQUEOUS MEDIA"

# Referencias

- 
- <sup>1</sup> <http://nanotec-blog.blogspot.com/2009/12/cincuenta-anos-del-sueno-de-richard.html>
- <sup>2</sup> G. W. Fernando, A. N. Kocharian, Stoner criterion of ferromagnetism and moment saturation in the Hubbard model with an applied magnetic field, *Physica, Condensed Matter*, 509-512 (1997)
- <sup>3</sup> [http://webdeptos.uma.es/qicm/Doc\\_docencia/Tema9\\_CM.pdf](http://webdeptos.uma.es/qicm/Doc_docencia/Tema9_CM.pdf) - Tema 9. Materiales magnéticos y ópticos - Ciencia de Materiales, 4º curso, 2004/2005
- <sup>4</sup> P. Weiss, *L'Hypothese du champ Moleculaire et de la Propriete Ferromagnetique*, *J. de Phys. theorique et appliquee* 6, 666-690 (1907).
- <sup>5</sup> A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Oxford University Press (1996).
- <sup>6</sup> L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Dynamics of Continuous Media*, 2<sup>nd</sup> ed. Pergamon Press (1981).
- <sup>7</sup> <http://www.madrimasd.org/revista/revista34/tribuna/tribuna3.asp>
- <sup>8</sup> C.B. Murray, S.Sun, H.Doyle, T. Bettley, *MRS Bulletin* 2001, 985.
- <sup>9</sup> L. Neel, *Theorie du trainage magnetique des ferromagnetique en grains fins avec applications aux terres cuites*, *Ann. Geophys.* 5, 99-135 (1949).
- <sup>10</sup> A. Fert, I.A. Campbell, *Phys. Rev. Lett* **21**, 1190 (1968).
- <sup>11</sup> N. Mott, *Adv. Phys.* **13**, 325 (1964)
- <sup>12</sup> J.M. Ziman, *Electrons and Phonons* (Oxford University Press, London, 1967).  
Cap. VII, p'ag. 268.
- <sup>13</sup> *Introduction to condensed matter Physics*, Vol. I, Feng Duan y Jin Guojun, World Scientific Publishing, 2005, pp 216
- <sup>14</sup> Aspects of modern magnetism: lecture notes of the Eighth Chinese International summer school of physics , F. C. Pu,Y. J. Wang,C. H. Shang, 1995, World Scientific Publishing, pp. 15
- <sup>15</sup> Van de Hulst, H. C. *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications, Inc. New York 1981. Part II; Chapter 9.
- <sup>16</sup> Penndorf, R. B. *J. Opt. Soc. Am.* **1962**, 52, 896
- <sup>17</sup> M. M. Kirillova and B. A. Charikov, *Opt. and Spectros.* 17, 134 (1964).
- <sup>18</sup> . J. R. Beardon and A. F. Burr, *Rev. Mod. Phys.* 39, 125 (1967). Cobalt (Co) 441, L. WARD, Coventry Polytechnic, England
- <sup>19</sup> HANDBOOK OF OPTICAL CONSTANTS OF SOLIDS II 435, Copyright 1998, 1991 by Academic Press. Elsevier Science (USA). ISBN 0-12-544422-2 Edited by Edward D. Palik
- <sup>20</sup> Israeachvili, J.N. *Intermolecular and Surface Forces. With Applications to Colloidal and Biological Systems*. Academic Press, Inc; San Diego, CA 92101. 1985. Cap. 9, p. 111.
- <sup>21</sup> P. C. Scholten, in *Colloid Chemistry of Magnetic Fluids in Thermomechanics of the Magnetic Fluids*, edited by B. Berkovski, Hemisphere Publ. Corp., Bristol (1978).

- 
- <sup>22</sup> J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (Academic, New York, 1991).
- <sup>23</sup> R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, London (1985); republished by Dover.Publ.Inc., New York (1997).
- <sup>24</sup> C. Scherer, A. M. Figueiredo Neto, Ferrofluids: Properties and Applications, *Brazilian Journal of Physics*, vol. 35, no. 3A, September, 2005
- <sup>25</sup> La Mer, V. K.; Dinegar, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847
- <sup>26</sup> Mer, V. K. *Ind. Ing. Chem.* **1952**, 44, 1270
- <sup>27</sup> Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, 30, 545.
- <sup>28</sup> Ana González Jimenez, Tesis:Magnetismo de nanocristales de cobalto en una matriz amorfa, Instituto de Magnetismo aplicado, Universidad Complutense de Madrid.
- <sup>29</sup> <http://www.lenntech.com/periodic/elements/co.htm>
- <sup>30</sup> BAIBICH, M.N. (1996): "Magnetism, Magnetic materials and their applications", F. Leccabue y V. Sagredo, 69 - 80 (World Scientific, Singapur).
- <sup>31</sup> James Daughton, *Magnetoresistive Random Access Memory (MRAM)*, review (2000).
- <sup>32</sup> R. P. Cowburn, *The future of universal memory*, *Materials Today* 6, 32-38 (2003).
- <sup>33</sup> M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, and F. Petroff, *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*, *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (1988).
- <sup>34</sup> Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, and J.Dobson, "Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine", *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **36**, R167 (2003).
- <sup>35</sup> S. L. Gómez and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. E* **62**, 675 (2000).
- <sup>36</sup> I. C. Khoo, *Liquid Crystals:Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena* (Wiley, New York) (1987).
- <sup>37</sup> T. Le Bouder, Ph.D. Thesis, University of Rennes, France 2000
- <sup>38</sup> R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* 1965, 14, 681. b) K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* 1991, 66, 2980.
- <sup>39</sup> Xiangling Xu, Gary Friedman, Keith D. Humfeld, Sara A. Majetich, and Sanford A. Asher ,*Adv. Mater.* 2001, WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim
- <sup>40</sup> "Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials", editado por G. C. Hadjipanayis y G.A. Prinz, Vol. **259** de NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics (Plenum Press, New York, 1991).
- <sup>41</sup> "Magnetic Properties of Fine Particles", editado por J.L. Dormann y D. Fiorani, (North-Holland, Amsterdam, 1992).
- <sup>42</sup> Victor F. Puentes and Kannan M. Krishnan, *Applied Physics letters*, Vol.78, 2187 (2001)
- <sup>43</sup> Nisha Shukla , Erik B. Svedberg , John Ell , A.J. Roy, *Materials Letters* 60 (2006) 1950–1955
- <sup>44</sup> S. Sun, C.B. Murray, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 4325.
- <sup>45</sup> C.B. Shoemaker, D.P. Shoemaker, T.E. Hopkins, S. Yindepit, *Acta Crystallogr.*, B 34 (1978) 3573.

- 
- <sup>46</sup> H.T. Yang, C.M. Shen, Y.K. Su, T.Z. Yang, H.J. Gao, Y.G. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 4729
- <sup>47</sup> Y. Bao, M. Beerman, K.M. Krishnan, *JMMM* 266 (2003) L245.
- <sup>48</sup> H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, N. Waldöfner, N. Palina, H. Modrow, *Inorganica Chimica Acta* 350 (2003) 617–624
- <sup>49</sup> Y.-W. Zhao, R. K. Zheng, X. X. Zhang, and John Q. Xiao, *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, VOL. 39, NO. 5, (2003)
- <sup>50</sup> George N. Glavee, Kenneth J. Klabunde, Christopher M. Sorensen, and George C. Hadjipanayis, *American Chemical Society, Langmuir*, Vol. 9, No. 1, 1993 162-169
- <sup>51</sup> Ye Wang, Hongli Wu, Qinghong Zhang, Qinghu Tang, *Microporous and Mesoporous Materials* 86(2005) 38–49
- <sup>52</sup> Z. Zhang, Y.-G. Yin, W.M.H. Sachtler, *Catal. Lett.* 18 (1993) 73.
- <sup>53</sup> D.J. Koh, J.S. Chung, Y.G. Kim, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1991) 849.
- <sup>54</sup> J.S. Chung, H.G. Yun, D.J. Koh, Y.G. Kim, *J. Mol. Catal.* 79 (1993) 199
- <sup>55</sup> Cuiying Wang, Jiye Fang,\* Jibao He, and Charles J. O'Connor, *Journal of Colloid and Interface Science* 259 (2003) 411–413
- <sup>56</sup> Nianqiang Wu, Lei Fu, Ming Su, Mohammed Aslam, Ka Chun Wong, and Vinayak P. Dravid, *American Chemical Society, Nano Lett.*, Vol. 4, No. 2, 2004
- <sup>57</sup> Hao Li, Shijun Liao, *Solid State Communications* 145 (2008) 118–121
- <sup>58</sup> Jahangeer Ahmed Shudhanshu Sharma, Kandalam V. Ramanujachary, Samuel E. Lofland, Ashok K. Ganguli, *Journal of Colloid and Interface Science* 336 (2009) 814-819
- <sup>59</sup> <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1332>
- <sup>60</sup> A. M. L. Jackelen, M. Jungbauer, and G. N. Glavee, *Langmuir*, vol. 15, pp. 2322–2326, 1999.
- <sup>61</sup> C.L. Apel et al. Self-assembled vesicles of monocarboxylic acids and alcohols: conditions for stability and for the encapsulation of biopolymers /*Biochimica et Biophysica Acta* 1559 (2002)
- <sup>62</sup> Madeleine L. Rogerson et al, Kinetic studies of the interaction of fatty acids with phosphatidylcholine vesicles (liposomes), *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 48 (2006) 24–34
- <sup>63</sup> Hegde, M. S.; Larcher, D.; Dupont, L.; Beaudion, B.; Tekaia-Elhassen, K.; Tarascon, J.-M. *Solid State Ionics* **1997**, 93, 33.
- <sup>64</sup> Hinotsu, T.; Jeyadevan, B.; Chinnasamy, C. N.; Shinoda, K.; Tohji, K. *J. Appl. Phys.* **2004**, 95, 7477
- <sup>65</sup> Chang Woo Kim et al, Surface Investigation and Magnetic Behavior of Co Nanoparticles Prepared via a Surfactant-Mediated Polyol Process *J. Phys. Chem. C*, Vol. 113, No. 13, 2009
- <sup>66</sup> Lin Guo et al, Magnetic chains created by polymer-Induced Assembly of Hollow Cobalt Nanoparticles, Department of Physics, Peking University, 100084, 2006
- <sup>67</sup> J.A. Creighton, D.G. Eaton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 87 (1991) 3881.

- 
- <sup>68</sup> A. Takami, H. Kurita, S. Koda, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 1226.
- <sup>69</sup> S. Kapoor, H.G. Salunke, B.M. Pande, S.K. Kulshreshtha, J.P. Mittal, Mater. Res. Bull. 33 (1998) 1555.
- <sup>70</sup> Yamamoto H. et al, Nanostructure and Optical Nonlinearity of Cobalt Oxide Thin Films, Journal of the Ceramic Society of Japan 2004
- <sup>71</sup> B. Pejova, A. Isahi, M. Najodski, and I. Grozdanov, MRS Bull. **36**, 161~2001.
- <sup>72</sup> Herzog, S.; Dehnert, J.; Luhder, K. *Technique of Inorganic Chemistry*; Johnassen, H. B., Ed.; Interscience: New York, 1969; Vol. VII.
- <sup>73</sup> Wang, J.; Bartholomew, C. H. Proc.-Int Cong. Catal., 9th **1988**, 2, 813-20.
- <sup>74</sup> Borohydride reductions: Brown, H. C.; Brown, C. A. J. Am. Chem. vSOC. 1962,84, 1495. Brown, C. A.; Brown, H. C. J. Org. Chem. 1966,31, 3989. Brown, C. A.; Ahutja, V. K. J. Org. Chem. 1973, 38, 2226
- <sup>75</sup> J.S. Kristoff and D.F. Shriver, Inorg. Chem., 13, 499 (1974)
- <sup>76</sup> C.-W. Tang et al. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS / Thermochemica Acta 473 (2008) 68–73
- <sup>77</sup> Enelio Torres-García, Geonel Rodríguez-Gattorno, New Insights on Molybdenum Suboxide: Nature of Carbons in Isomerization Reactions, J. Phys. Chem. B, Vol. 109, No. 37, 2005
- <sup>78</sup> Y. Okamoto, H. Nakano, T. Imanaka, S. Teranishi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48 (1975) 1163.
- <sup>79</sup> J. Alan Creighton et al, Ultraviolet-Visible Absorption Spectra of the Colloidal Metallic elements, J.CHEM. SOC. Faraday Trans.1991, 87(24), 3881-3891
- <sup>80</sup> F. Guo, H.G. Zheng, Z.P. Yang, Y.T. Qian, Mater, Lett. 56, 906 (2002)
- <sup>81</sup> H. G. Zheng, J.H. Zeng, J.H. Liang, Acta Metall. Sin. 35, 837 (1999)