



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA
TERRAZAS"

**“Síntesis de nanopartículas compósitas
magneto-metálicas de Fe_3O_4 – Ag
por el método poliol”**

TESIS

Que para obtener el grado de

**MAESTRÍA EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)**

PRESENTA

I. Q. Jesús Rodríguez Mera

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Ulises Salazar Kuri

No. de CVU: 1078774

Enero 2023

*A mis padres, Jesús y Olivia, por su constante
apoyo y por siempre confiar en mí.*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) por ser la institución donde me he formado como profesionista, desde hace cuatro años como Ingeniero Químico y ahora al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” (IFUAP), por otorgarme el grado de Maestro en Ciencias (con la especialidad en Ciencia de Materiales).

Al CONACyT por brindarme la beca que hizo posible mi completa dedicación a la obtención de mi grado (CVU: 1078774).

Al Dr. Ulises Salazar Kuri, director de esta tesis, por aceptarme como estudiante en el cuerpo académico de Materiales Complejos e Inteligentes, por su guía, conocimientos, su dedicación siempre de tiempo completo, paciencia y continuo apoyo a lo largo del desarrollo de esta investigación.

Al la Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez por su asesoramiento personal y apoyo otorgado en distintos campos académicos y personales a lo largo del desarrollo de la tesis y permanencia en el posgrado.

Al Dr. Sergio Alberto Sabinas Hernández por asesorarme de manera significativa en el ámbito químico, parte fundamental en el desarrollo de mi trabajo de investigación.

A los miembros del comité de revisión de esta tesis, el Dr. Umapada Pal, la Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez y la Dra. Minerva González Melchor, gracias por sus valiosas contribuciones para el desarrollo de este trabajo.

A los doctores del IFUAP por la calidad de sus cátedras y esfuerzo para transmitir su conocimiento de cara a la pandemia de SARS-CoV-2 que comenzó con mi posgrado, desde mis cursos propedéuticos (Enero 2020 – Abril 2020), hasta la finalización de mis materias formativas (Agosto 2020 – Julio 2022), en la adversidad y la emergencia, siempre hubo disposición para hacer lo correcto y, a pesar de la distancia, tener un ambiente de aprendizaje apto y humano.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X, con la Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez y Dr. Ulises Salazar Kuri como responsables, por su ayuda en la caracterización por difracción de rayos X.

Al Laboratorio de Análisis de Superficies, con el Dr. N. Rutilo Silva González como responsable, en colaboración con el Dr. Sergio Alberto Sabinas Hernández, por su apoyo en la obtención de imágenes por microscopía SEM, mapeos elementales y XPS.

Al Laboratorio PPMS Dyna Cool-9 (Physical Property Measurement System), con el Dr. Umapada Pal como responsable, en colaboración con la Dra. María Eunice De Anda Reyes, por las facilidades prestadas para las mediciones magnéticas de las muestras.

Al Laboratorio de Química General, con el Ing. Leonel San Román Escudero como responsable, por su atención, disposición, ayuda y consejo durante la síntesis de las muestras obtenidas.

Al personal administrativo, bibliotecario, de apoyo y mantenimiento por su desempeño en el funcionamiento del IFUAP, con una mención especial para la Lic. Lucrecia Hernández Ramos, por

su asesoramiento, apoyo y amplia disponibilidad para resolver problemas relacionados a tramites y gestión.

Al equipo de trabajo, Lupita, Nery, Sebastián, Javier y Flavio, que al igual que yo, como alumnos del Dr. Ulises Salazar Kuri, formamos una red de apoyo en el laboratorio para nuestras respectivas investigaciones, gracias por su tiempo y divertida convivencia.

A mis compañeros de generación de la maestría, Imperio Moreno, Libertad Cruz, Nadia Oropeza, Javier Benítez, Flavio Franyutti, Maricruz Conti, Nitze Velasco y Evelyn Tecpa, por todos los momentos compartidos en este reto que representó un posgrado a mitad de pandemia; en especial, a Nitze y Evelyn, compañeras también desde el comienzo de la licenciatura. Siempre esperare lo mejor de nosotros nueve.

A Jesús Rodríguez y Olivia Mera, mis padres; a Julio, Arim y Karyme, mis hermanos, gracias por su apoyo incondicional en mis decisiones, por alentarme siempre y por considerarme tan capaz para todo. No tengo duda en que soy la persona que soy y he llegado hasta donde estoy por ustedes. Gracias también Nucita, mi fiel mascota, gracias por recordarme con tus juguetes y ladridos que la vida estaba más allá de mi laptop y las clases.

A la MIP Lorena Pineda Morales, por su apoyo, comprensión, preocupación, constante motivación y por todos los momentos juntos. Tu compañía y amor han significado un gran impulso en todos los ámbitos de mi vida, eres parte de mi éxito, te amo.

A la familia Pineda Morales, en especial a Alfredo Pineda y Alicia Morales, por aceptarme en su familia, mi segundo hogar, gracias por todo el apoyo y los buenos momentos.

Resumen

Se proponen ajustes al método poliol para sintetizar nanopartículas magneto-metálicas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ usando como medio y agente reductor etilenglicol (EG) y trietilenglicol (TEG) siendo este último el que mejores resultados generó con nanopartículas compósitas de 57.6 nm, uniformes en tamaño y morfología, además de que el método es altamente reproducible y relativamente sencillo. Para formar el compósito, primero se sintetizaron y caracterizaron estructural, morfológica y magnéticamente cada uno de los materiales puros, Ag y Fe_3O_4 ; además de que la magnetita también se sintetizó por descomposición térmica ya que es un método que se usa frecuentemente para formar nanopartículas “uniformes”. Los resultados obtenidos por la síntesis de poliol usando TEG mostraron menor aglomeración de las nanopartículas magnéticas con tamaños y morfologías esféricas uniformes. Las nanopartículas de Ag se usaron como semilla para crecer sobre estas, nanopartículas de Fe_3O_4 y así formar compósitos magneto metálicos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$.

Las diferentes nanopartículas de plata, magnetita y compósitos se caracterizaron estructuralmente por medio de difracción de rayos-X en polvos, morfológicamente con microscopía electrónica de barrido y magnéticamente con curvas FC-ZFC y HM.

Los resultados de las mediciones magnéticas mostraron que las propiedades magnéticas dependen de la concentración de nanopartículas plata. Estas últimas, además de provocar la aglomeración de nanopartículas de magnetita en cúmulos alrededor de la plata, generan una fuerte interacción de intercambio entre las nanopartículas magnéticas limitando el efecto de superparamagnetismo en el compósito que se observaron por las curvas FC-ZFC y MH.

Abstract

Modifications to the polyol method were proposed for synthesizing Fe₃O₄-Ag magnetic-metallic nanoparticles using as medium and reducing agent ethylene glycol (EG) and triethylene glycol (TEG). TEG was the best medium, generating nanoparticles with 57.6 nm, and uniform in size and morphology. Besides the method is highly reproducible and relatively simple. Before the composite formation, pure silver and magnetite were synthesized and characterized structurally, morphologically, and magnetically. In addition, magnetite was also synthesized by thermal decomposition, a commonly used route to form "uniform" magnetic nanoparticles. The results obtained using the polyol method with TEG medium were the best, showing nanoparticles with fewer nanoparticles agglomeration and uniform size and morphology. Silver nanoparticles were used as seeds to grow magnetic nanoparticles in them and form the magneto-metallic composites Fe₃O₄-Ag.

Silver, magnetite, and composites nanoparticles were characterized using an electron microscope to observe their size and shape. The crystal structure was analyzed by X-ray diffraction, and the magnetic properties were measured by FC-ZFC and HM curves.

Magnetic measurements showed that the magnetic properties depend on the silver concentration in the composite, because silver nanoparticles work not only as a center of nucleation for magnetite nanoparticles, but also agglomerate the magnetic nanoparticles around silver nanoparticles, generating a strong exchange interaction between them, limiting the superparamagnetism state in the composites. The results were observe by the FC-ZFC and HM curves.

Contenido

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Materiales y compósitos	1
1.2	Plata y magnetita	2
1.3	Comportamiento magnético	3
1.3.1	Diamagnetismo.....	3
1.3.2	Paramagnetismo	4
1.3.3	Ferromagnetismo.....	5
1.3.4	Antiferromagnetismo	7
1.3.5	Ferrimagnetismo.....	8
1.3.6	Superparamagnetismo	9
1.4	Método poliol	11
1.5	Hipótesis	11
1.6	Objetivo general	12
1.7	Objetivos particulares	12
2	METODOLOGÍA	12
2.1	Síntesis de compósitos de $Fe_3O_4 - Ag$	12
2.1.1	Primera etapa.....	12
2.1.2	Segunda etapa.....	13
2.1.3	Tercera etapa	13
2.2	Síntesis de nanopartículas de Ag	13
2.2.1	Síntesis de nanopartículas de Ag por poliol utilizando como medio de reacción etilenglicol (poliol:EG)	13
2.2.2	Síntesis de nanopartículas de Ag por poliol utilizando como medio de reacción trietilenglicol (poliol: TEG)	14
2.3	Síntesis de nanopartículas de magnetita	14
2.3.1	Síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 por descomposición térmica	14
2.3.2	Síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 por poliol: EG	15
2.3.3	Síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 por poliol: TEG	15
2.4	Crecimiento de nanopartículas compósitas de $Fe_3O_4 - Ag$	16

2.5	Caracterización de los materiales y compósitos	17
2.5.1	Caracterización morfológica	17
2.5.2	Caracterización estructural	17
2.5.3	Caracterización magnética	17
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
3.1	Nanopartículas de plata	17
3.1.1	Difracción de rayos-X	17
3.1.2	SEM.....	18
3.2	Nanopartículas de magnetita	20
3.2.1	Difracción de rayos-X	20
3.2.2	SEM.....	21
3.2.3	Curvas ZFC – FC	22
3.2.4	Curvas MH	23
3.3	Ruta 2: Formación de compósitos Fe ₃ O ₄ -Ag usando nanopartículas de Ag como semillas para crecer Fe ₃ O ₄	26
3.3.1	Difracción de rayos-X	26
3.3.2	SEM	27
3.3.3	Curvas ZFC – FC	29
3.3.4	Curvas MH	30
3.4	Compósitos MP: TEG con diferentes concentraciones de plata.....	31
4	CONCLUSIONES	36
4.1	Conclusión General	36
4.2	Conclusiones particulares	36
5	REFERENCIAS.....	37
6	ANEXO 1	41
6.1	Ruta 1: Formación de compósitos Fe ₃ O ₄ -Ag usando nanopartículas de Fe ₃ O ₄ como semillas para crecer Ag.....	41
6.1.1	Difracción de rayos-X.....	41
6.1.2	SEM	42

Índice de figuras

Figura 1 Celda unitaria de la magnetita donde las esferas verdes representan iones de Fe y los azules iones de O. Este material cristaliza en forma de espinela inversa A), los iones de Oxígeno están empacados en un arreglo cúbico con los iones de Hierro entre estos. El Hierro ocupa dos tipos de espacios: B) un espacio octaédrico, donde el ion de Fe es rodeado por 6 O y un espacio tetraédrico donde el ion de Fe es rodeado por 4 O. Imagen construida con el software VESTA [14][15].	2
Figura 2 Izquierda, esquema de los momentos magnéticos en un material diamagnético; derecha, diagrama M vs H y χ vs T para el mismo. En la figura de la izquierda se puede observar que los átomos (esferas grises) no poseen una alineación predeterminada en ausencia de un campo magnético, es decir, no poseen una orientación preferencial debido a la falta de electrones desapareados [17].	4
Figura 3 Izquierda, esquema de los momentos magnéticos de un material paramagnético; derecha, diagrama M vs H y χ vs T para el mismo. Existen momentos magnéticos dentro del material con orientación al azar, en la figura de la izquierda las flechas sobre los átomos o iones representan orientaciones aleatorias de los momentos magnéticos en dos dimensiones, en un material en bulto dichos momentos pueden estar apuntando en cualquiera de las tres dimensiones, el diagrama es únicamente para una representación sencilla. Debido a que existen direcciones distintas en estos momentos magnéticos, algunas podrán orientarse en dirección al campo con mayor facilidad que otras, resultando en una magnetización y susceptibilidad pequeña, del orden descrito sobre el diagrama de la derecha [17].	4
Figura 4 Izquierda, esquema de la alineación de los momentos magnéticos en un material ferromagnético y, derecha, comportamiento de la magnetización ante un campo externo. Estos materiales poseen dominios magnéticos donde todos sus momentos están alineados en la misma dirección, aunque entre los dominios pueden existir diferencias en orientación, al exponer un ferromagneto a un campo magnético externo estos dominios se mueven hasta quedar alineados paralelamente al campo, a una magnitud determinada de campo H, los dominios se han movido tanto como la estructura cristalina les permite y su magnetización resultante se mantiene casi constante, llegando a su magnetización de saturación (gráfica M vs H) [17].	5
Figura 5 Dependencia de la magnetización espontánea del Níquel en función de la temperatura [18].	6
Figura 6 Ciclo de histéresis (curva MH).	7
Figura 7 Izquierda, esquema del alineamiento de los momentos magnéticos de un material antiferromagnético, es posible diferenciar entre las esferas grises (iones con espín orientado), dos tipos de orientaciones en su momento magnético, las cuales al estar presentes en misma cantidad conducen a una anulación del momento magnético neto, junto a su diagrama M vs H, derecha [17].	7
Figura 8 Izquierda, esquema del alineamiento de momentos magnéticos de los electrones desapareados en un material ferrimagnético. En este caso los momentos magnéticos (en gris) están alineados en direcciones opuestas pero en diferente cantidad, lo que no cancela del todo la magnetización neta en el material. El diagrama diagrama M vs H correspondiente se muestra a la derecha. En estos materiales los dominios magnéticos que deben moverse para alinearse con un campo externo se ven impedidos por la estructura cristalina propia y por la subred que está	

presente en el material, generando un punto de saturación máximo (como en el caso de los ferromagnéticos), pero menor debido al antiparalelismo de momentos magnéticos antes descrito (grafica de la derecha) [17].	9
Figura 9 Curva de magnetización contra campo magnético de un material superparamagnético.	10
Figura 10 Esquema de la variedad de dominios magnéticos presentes en un ferromagneto.	11
Figura 11 Patrón de difracción de rayos-X de las muestras de Ag obtenidas en EG y TEG.	18
Figura 12 Imágenes SEM de las muestras de Ag crecidas en EG [A), B)] y TEG [C), D)]. En el recuadro en B) se muestra una nanopartícula independiente semipoliédrica en la que se aprecian los planos cristalinos (200) y (111) de su hábito cristalográfico.	19
Figura 13 Distribución de tamaño de las partículas de Ag obtenidas usando como medio de reacción A) EG y B) TEG.	19
Figura 14 Patrones de difracción de rayos X para las muestras de magnetita obtenidas por distintos métodos de síntesis.	20
Figura 15 Imágenes SEM de las muestras de magnetita obtenidas por descomposición térmica [A), B)], poliol: EG [C), D)] y poliol: TEG [E), F)].	21
Figura 16 Distribución de tamaños de las partículas de magnetita obtenidas por A) descomposición térmica, B) poliol: EG y C) poliol: TEG.	22
Figura 17 Curvas ZFC – FC de las muestras obtenidas de magnetita por diferentes métodos de síntesis.	23
Figura 18 Curva MH de la muestra de magnetita obtenida por descomposición térmica (izquierda). Curva MH en aumento para observar el detalle de la histéresis (derecha).	24
Figura 19 Curva MH de la muestra de magnetita obtenida por poliol: EG (izquierda). Curva MH en aumento para observar el detalle de la histéresis (derecha).	24
Figura 20 Curva MH de la muestra de magnetita obtenida por poliol: TEG (izquierda). Curva MH en aumento para observar el detalle de la histéresis (derecha).	25
Figura 21 Patrón de difracción de rayos X de las muestras de los compósitos de magnetita usando las semillas de plata crecidas en EG y TEG.	27
Figura 22 Imágenes SEM de los compósitos de Fe_3O_4 – Ag usando como centros de nucleación las partículas de Ag crecidas en EG [A), B)] y TEG [C), D)]. Algunas partículas de plata se pueden apreciar como las más brillantes (se indican algunas con flechas).	28
Figura 23 Mapeo de una región aleatoria del compósito MP: TEG.	28
Figura 24 Distribución de tamaños de las partículas de Fe_3O_4 – Ag obtenidas usando semillas de Ag crecidas en TEG.	29
Figura 25 Curvas ZFC – FC de las compósitos MP: EG (izquierda) y MP: TEG (derecha).	29
Figura 26 Curva MH del compósito MP: EG (izquierda). Curva MH en aumento para observar la histéresis (derecha).	30
Figura 27 Curva MH del compósito formado usando las nanopartículas de Ag crecidas en TEG (izquierda). Curva MH en aumento para observar la histéresis (derecha).	31
Figura 28 Curvas ZFC – FC de los compósitos MP-X, finalizando con la curva de nanopartículas de Ag puras.	32
Figura 29 Curvas MH de los compósitos MP-0.5 y MP-2.5 (izquierda) y un aumento en el centro de los ciclos de histéresis respectivos (derecha).	33
Figura 30 Curvas MH de los compósitos MP-5 y MP-10 (izquierda) y un aumento en el centro de los ciclos de histéresis respectivos (derecha).	34
Figura 31 Curva MH de las nanopartículas de Ag obtenidas por poliol: TEG.	34

Figura 32 Imágenes SEM de la muestra MP: TEG. En ambas micrografías es posible notar zonas donde hay menor o nula concentración de partículas de Ag, estas zonas con Fe ₃ O ₄ con baja aglomeración y/o sin estar unidas a centros de Ag son señaladas en óvalos rojos.	35
Figura 33 Curvas ZFC de los compósitos MP-X.	35
Figura 34 Patrón de difracción de rayos X de las muestras de los compósitos de Fe ₃ O ₄ -Ag usando las semillas de Fe ₃ O ₄ introducidas en el medio de reacción de la plata.	41
Figura 35 Imágenes SEM de los compósitos formados siguiendo la ruta 1.	42

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Materiales y compósitos

Hoy en día es usual escuchar en distintos ámbitos los prefijos “micro” y “nano” cuando se habla de nuevas tecnologías, nuevos materiales o componentes electrónicos. Las razones de ello son simples, lo que un día fue conocimiento y tecnología del futuro, se ha convertido en parte de nuestra vida cotidiana, cada año más y más investigación se enfoca en el diseño, control, caracterización, naturaleza y futuras aplicaciones de estos materiales a pequeña escala. Existen definiciones de nanotecnología que sólo se refieren a las dimensiones, de acuerdo con la National Nanotechnology Initiative (NNI) en E. U. “La nanotecnología es el entendimiento y control de la materia a dimensiones entre 1 y 100 nm, donde fenómenos únicos permiten aplicaciones novedosas”. Si una dimensión pertenece a este régimen se tiene una capa delgada o material en 2-D, si dos dimensiones están limitadas por este rango tendremos un alambre o un material 1-D, sólo cuando hablamos de un material donde todas sus dimensiones posean algunos nanómetros tendremos un material de 0-D [1].

Mucha de esta investigación se basa en el hecho de que, a menor escala, los materiales no se comportan de la misma forma a su contraparte en bulto. A escala micrométrica los materiales poseen características convencionales, es decir, obedecen las leyes de la mecánica clásica, mientras que a nivel mesoscópico (entre $1\mu\text{m}$ y 100 nm) y nanoscópico (por debajo de los 100 nm) tienen propiedades que se ven afectadas por efectos superficiales y que muchas veces se describen por las leyes de la mecánica cuántica [1]. Es por lo anterior que un sin fin de estudios en diversas ramas de la ciencia enfocan su atención a explotar los fenómenos que sólo existen a esta escala y buscan proyectarlos a aplicaciones futuras en diversas áreas como: ingeniería química, química, ciencia de materiales, ingeniería, física, bioquímica, genética, energía, ciencias ambientales, farmacología, toxicología, farmacéutica e incluso en medicina y odontología [2].

Una de las formas de aprovechar las propiedades de materiales distintos y aumentar su potencial en una determinada aplicación es por medio de la unión física de los materiales, en concreto, por medio de la creación de un compósito. Estos, son la unión de dos o más materiales con características diferentes sin que se mezclen, disuelvan, formen aleaciones (en el caso de metales) o interaccionen químicamente entre sí [3]. En este trabajo se estudiará el compósito formado por magnetita (Fe_3O_4) y plata (Ag), usando el método poliol para su obtención, debido a sus ventajas como: no necesitar de equipo especializado para llevar a cabo la síntesis, se puede llevar a temperaturas de entre 180 a 280 °C en medio líquido, además de que el tamaño y forma de las partículas resultantes pueden ser modificadas por la concentración de los precursores [4]. Se evaluará el desempeño magnético de la partícula compósita formada que en trabajos posteriores podría utilizarse como agente de contraste en resonancia magnética nuclear.

1.2 Plata y magnetita

La plata, de estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) (parámetro de red $a = 4.086 \text{ \AA}$, grupo espacial $Fm\bar{3}m$) ha sido utilizada para la detección ultrasensible de moléculas a partir de SERS [5], en catálisis [6], imagenología [7]; recubrimiento antimicrobiano para catéteres, estent, válvulas de corazones artificiales, instrumentos quirúrgicos, cánulas, dispositivos intrauterinos, marcapasos [4, 8]; y como desinfectante general [4], debido a sus propiedades antimicrobianas.

La magnetita, con fórmula $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Fe_3O_4), es un óxido de hierro mixto, con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) (parámetro de red $a = 8.3847 \text{ \AA}$, grupo espacial $Fd\bar{3}m$), cristaliza en forma de espinela inversa (ver Fig.1) y presenta un comportamiento ferrimagnético como material en bulto, con una alta magnetización de saturación, $M_s = 92 \text{ emu/g}$ a temperatura ambiente y una alta temperatura de Curie, $T_c = 577^\circ\text{C}$ [9]. Muchas aplicaciones para este material son aprovechadas cuando el material pasa de su estado ferrimagnético a superparamagnético al disminuir el tamaño de sus partículas, alrededor de 20 nm de diámetro [9]. Es por la presencia del superparamagnetismo que la magnetita se ha empleado en aplicaciones biomédicas como agente de contraste en resonancia magnética [10], vector para medicamentos [11], tratamiento de hipertermia [12]; marcador celular, separación de proteínas, reparación de tejidos y detección de tumores [13].

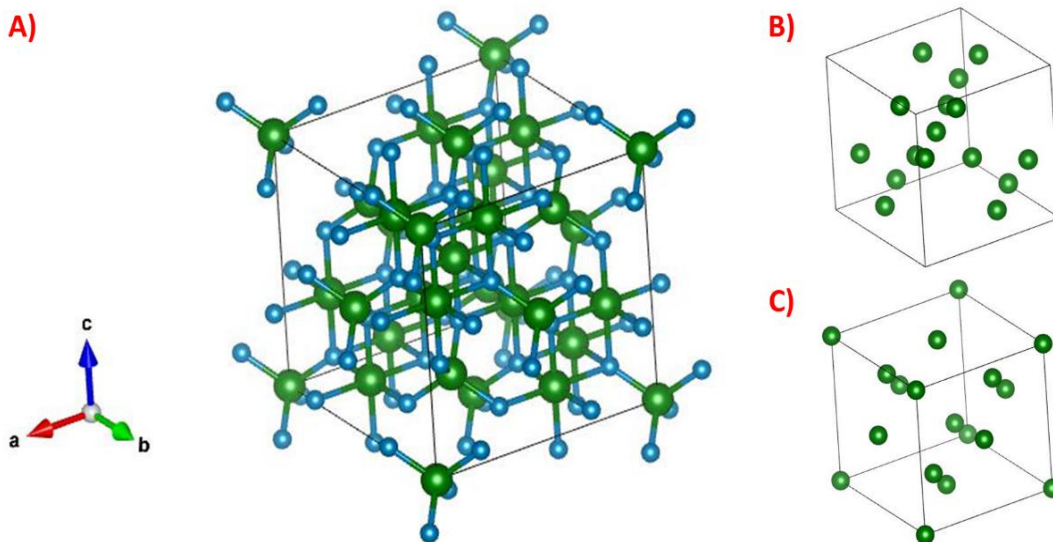


Figura 1 Celda unitaria de la magnetita donde las esferas verdes representan iones de Fe y los azules iones de O. Este material cristaliza en forma de espinela inversa A), los iones de Oxígeno están empacados en un arreglo cúbico con los iones de Hierro entre estos. El Hierro ocupa dos tipos de espacios: B) un espacio octaédrico, donde el ion de Fe es rodeado por 6 O y un espacio tetraédrico donde el ion de Fe es rodeado por 4 O. Imagen construida con el software VESTA [14][15].

1.3 Comportamiento magnético

El origen del magnetismo reside en el spin de los electrones en los materiales, así como en la forma en que estos interactúan entre sí. Todos los materiales exhiben cierto comportamiento magnético. Las diferencias recaen en cómo responde un material ante la exposición a un campo magnético externo. El comportamiento magnético de los materiales se puede clasificar entre los siguientes:

- » Diamagnetismo
- » Paramagnetismo
- » Ferromagnetismo
- » Antiferromagnetismo
- » Ferrimagnetismo
- » Superparamagnetismo

1.3.1 Diamagnetismo

El diamagnetismo es un fenómeno que se presenta en materiales cuyos átomos tienen electrones que se encuentran totalmente apareados de acuerdo con las reglas de Hund y el principio de llenado de Aufbau. Los materiales que exhiben diamagnetismo están compuestos por átomos que no tienen momentos magnéticos netos, es decir, los orbitales externos están llenos y no tienen electrones desapareados. Cuando son expuestos a un campo (H) se produce una magnetización (M) negativa y, por lo tanto, su susceptibilidad magnética (χ) también lo es [16] (ver Fig. 2). La magnetización, también conocida como imantación, está definida como la suma de los momentos magnéticos del material dividida entre el volumen (V) que ocupan (1), en otras palabras, es la densidad del momento dipolar magnético provocado por la influencia de un campo magnético [17]. La susceptibilidad magnética es una cantidad adimensional que relaciona la capacidad de magnetización de un material con la magnitud del campo externo aplicado, es decir, el grado de magnetización en respuesta a un campo magnético y está definido como la magnetización (M) entre el campo magnético (H) (2) [17].

$$M = \frac{\sum \mu}{V} \quad (1)$$

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2)$$

Ante la ausencia de un campo magnético externo, estos materiales no presentarán una magnetización. Además, la susceptibilidad es independiente de la temperatura.

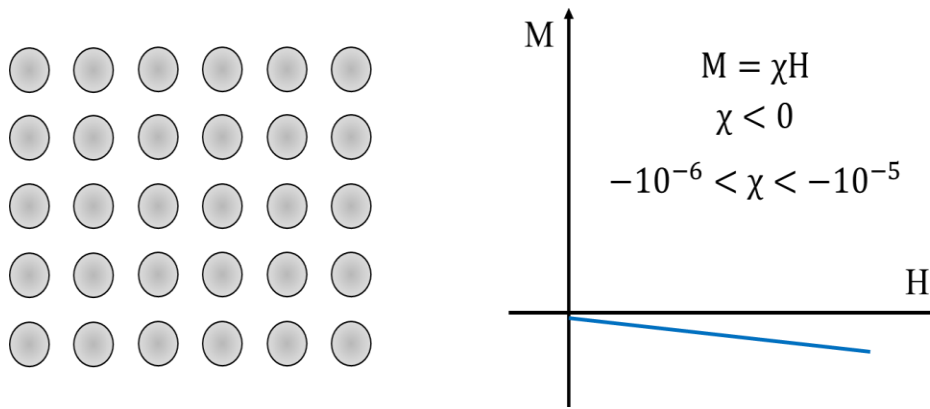


Figura 2 Izquierda, esquema de los momentos magnéticos en un material diamagnético; derecha, diagrama M vs H y χ vs T para el mismo. En la figura de la izquierda se puede observar que los átomos (esferas grises) no poseen una alineación predeterminada en ausencia de un campo magnético, es decir, no poseen una orientación preferencial debido a la falta de electrones desapareados [17].

1.3.2 Paramagnetismo

En estos materiales algunos átomos o iones poseen momentos magnéticos orientados aleatoriamente debido a electrones desapareados en orbitales parcialmente llenos (Fig. 3 izquierda). Cuando estos son expuestos a un campo magnético externo, existe un alineamiento parcial de los momentos magnéticos en la dirección del campo aplicado, resultando en una magnetización y susceptibilidad positiva (Fig. 3 derecha). Debido a que cada uno de estos momentos no interactúan magnéticamente, pierden su magnetización en cuanto el campo magnético externo que lo había influenciado es removido [16].

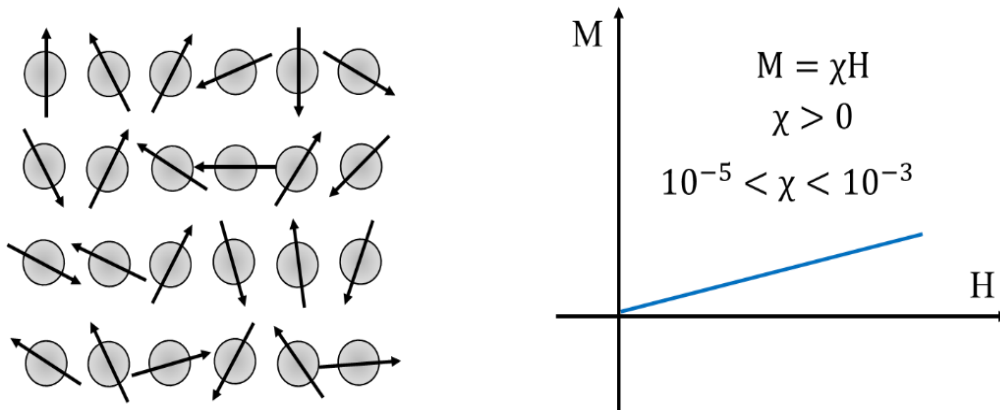


Figura 3 Izquierda, esquema de los momentos magnéticos de un material paramagnético; derecha, diagrama M vs H y χ vs T para el mismo. Existen momentos magnéticos dentro del material con orientación al azar, en la figura de la izquierda las flechas sobre los átomos o iones representan orientaciones aleatorias de los vectores de momento magnéticos en dos dimensiones, en un material en bulto dichos momentos pueden estar apuntando en cualquiera de las tres dimensiones, el diagrama es únicamente para una representación sencilla. Debido a que existen direcciones distintas en estos momentos magnéticos, algunas podrán orientarse en dirección al campo con mayor facilidad que otras, resultando en una magnetización y susceptibilidad pequeña, del orden descrito sobre el diagrama de la derecha [17].

La facilidad con la que estos momentos puedan alinearse con el campo magnético externo está relacionada con la temperatura de forma inversa ($\chi = \frac{C}{T}$; con χ = susceptibilidad magnética, C = constante de Curie, específica para cada material en K y T = temperatura en K), esto es conocido como la ley de Curie.

1.3.3 Ferromagnetismo

A diferencia de los materiales paramagnéticos, los momentos magnéticos en estos materiales exhiben interacciones muy fuertes entre sí, estas son producidas por una interacción de intercambio, el cual es un fenómeno cuántico que no tiene un análogo clásico. Este fenómeno se presenta en partículas idénticas, en este caso entre electrones, resultando en un alineamiento paralelo de los momentos magnéticos (Fig. 4) [17]. Esto conduce a una magnetización grande, incluso sin la influencia de un campo magnético externo, conocida como magnetización espontánea [17].

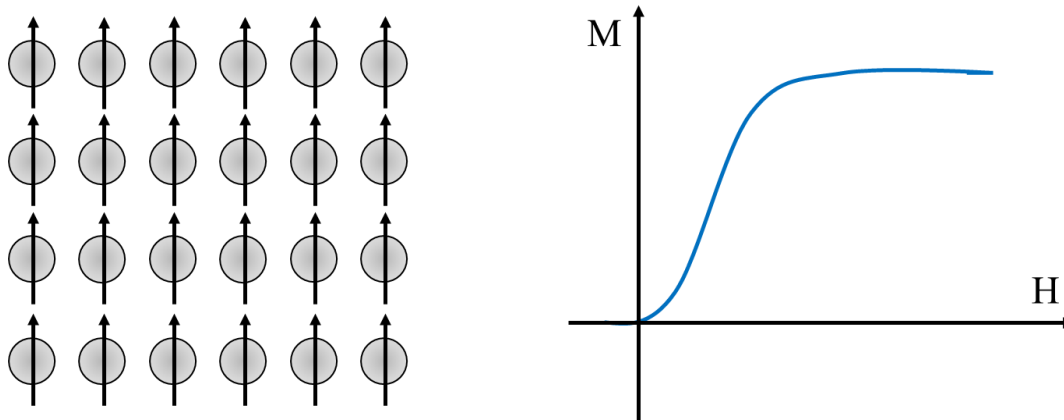


Figura 4 Izquierda, esquema de la alineación de los momentos magnéticos en un material ferromagnético y, derecha, comportamiento de la magnetización ante un campo externo. Estos materiales poseen dominios magnéticos donde todos sus momentos están alineados en la misma dirección, aunque entre los dominios pueden existir diferencias en orientación, al exponer un ferromagneto a un campo magnético externo estos dominios se mueven hasta quedar alineados paralelamente al campo, a una magnitud determinada de campo H , los dominios se han movido tanto como la estructura cristalina les permite y su magnetización resultante se mantiene casi constante, llegando a su magnetización de saturación (grafica M vs H) [17].

1.3.3.1 Magnetización espontánea

Se refiere a la magnetización neta que existe dentro de un volumen microscópico uniformemente magnetizado en ausencia de un campo externo, es decir, es la aparición de un estado de espines ordenados en un campo magnético externo cero que se genera por debajo de una temperatura crítica conocida como la temperatura de Curie ferromagnética (descrita abajo). [16].

1.3.3.2 Magnetización de saturación

Es el máximo momento magnético inducido por un campo magnético (H_{sat}), por encima de este valor no existe un incremento en la magnetización. La diferencia entre la magnetización espontánea

y la magnetización de saturación se debe a los dominios magnéticos en el material, esta última es una propiedad intrínseca del material, dependiente de la temperatura [18].

1.3.3.3 Temperatura de Curie ferromagnética

Las fuerzas que mantienen en alineamiento los momentos magnéticos de los materiales ferromagnéticos son afectadas por la temperatura, aunque estas sean grandes. Mientras la temperatura aumenta, la alineación de los momentos magnéticos pierde la tendencia a una sola dirección espacial y su magnetización de saturación disminuye hasta llegar a cero, a esta temperatura se le conoce como *temperatura de Curie* (T_c). Esta propiedad es intrínseca y es un parámetro de identificación, casi perfecto, ya que dos materiales diferentes no pueden tener la misma temperatura de Curie. Como dato, las temperaturas de Curie del Fe, Co, Ni y Fe_3O_4 son 1044 K, 1388 K, 628 K y 856 K, respectivamente [18]. Por encima de la temperatura de Curie, la magnetización de saturación será cero, y por debajo, esta será diferente de cero como puede observarse para el Níquel en la Fig. 5.

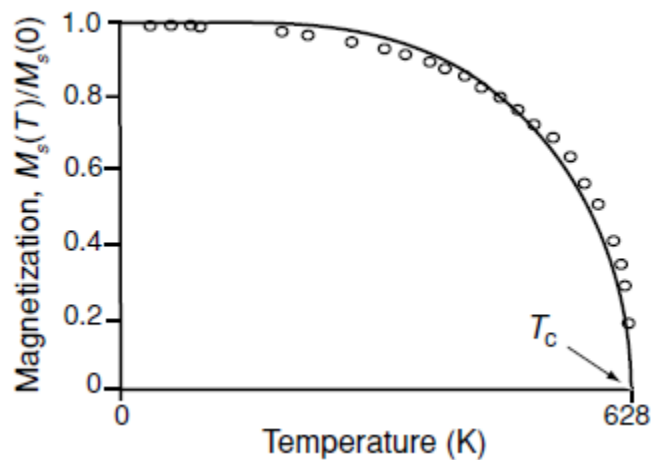


Figura 5 Dependencia de la magnetización espontánea del Níquel en función de la temperatura [18].

1.3.3.4 Histéresis

La característica principal de un material ferro/ferrimagnético es la llamada curva de *histéresis*. Como se puede ilustrar en la Fig. 6, cuando el campo magnético externo (H) se incrementa, la magnetización (M) aumenta hasta que llega a un punto máximo (estado de saturación). Es en este punto donde todos los momentos magnéticos están alineados en la misma dirección. Cuando H disminuye a cero, M aún tiene un valor positivo, diferente a su estado inicial ($M(H=0) = 0$), esta es llamada remanencia, *magnetización remanente* o inducción residual (M_r). La magnetización no alcanza su valor cero hasta que se aplica un campo en sentido contrario, el valor de este campo en donde la magnetización neta es cero es considerado como *campo coercitivo* (H_c). Si el campo aplicado en dirección contraria se sigue incrementando, poco a poco se llega al punto de “saturación negativa”, esta vez, los momentos magnéticos están orientados en dirección contraria. Si se vuelve a aumentar el campo magnético (por ende, cambiando su dirección) se llega al punto de “saturación

positiva”, cerrando así el ciclo de histéresis [19]. En su mayoría, los parámetros que podemos obtener en un ciclo de histéresis no son propiedades intrínsecas, dependen del tamaño de grano, del estado de los dominios magnéticos, estrés y temperatura [18].

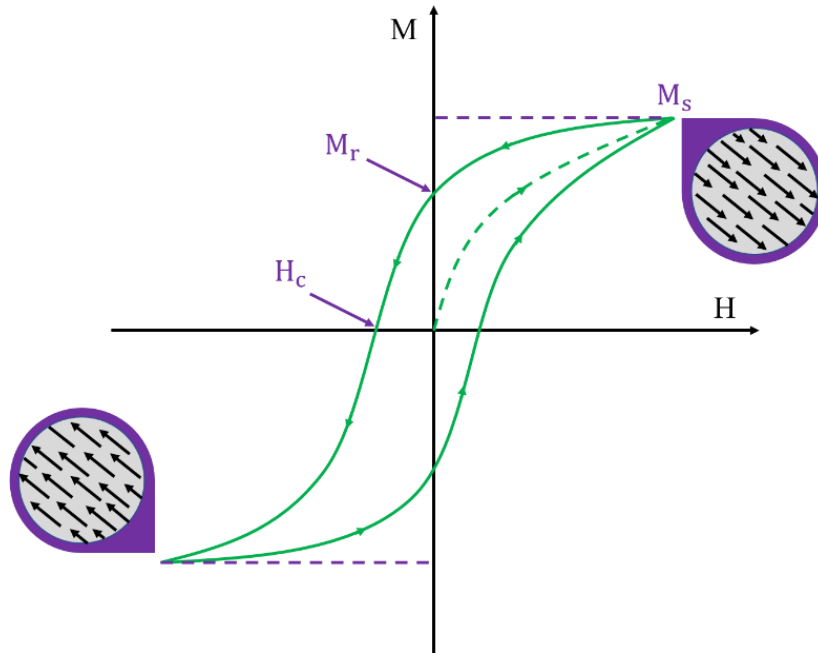


Figura 6 Ciclo de histéresis (curva MH).

1.3.4 Antiferromagnetismo

En estos materiales la interacción de intercambio conduce a una alineación antiparalela en igual cantidad y magnitud de momentos magnéticos, debido a que normalmente estos momentos pertenecen a dos diferentes subredes que conforman la estructura cristalina del material. El efecto que provoca esta configuración es que el momento magnético neto del material sea cero [20].

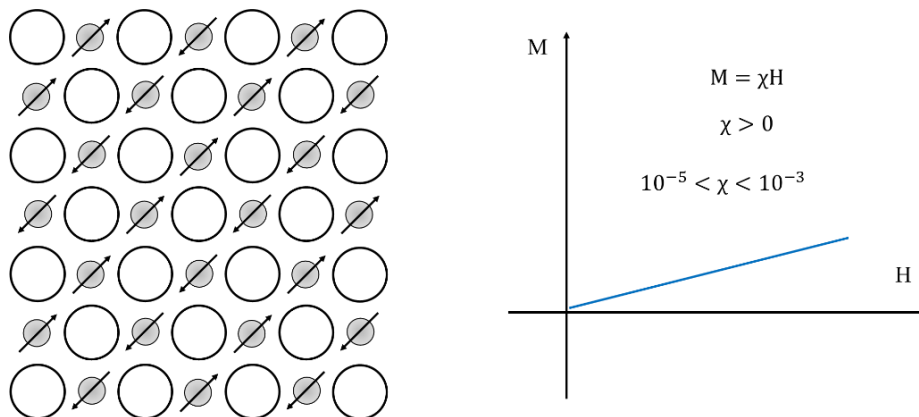


Figura 7 Izquierda, esquema del alineamiento de los momentos magnéticos de un material antiferromagnético, es posible diferenciar entre las esferas grises (iones con espín orientado), dos tipos de orientaciones en su momento magnético, las cuales al estar presentes en misma cantidad conducen a una anulación del momento magnético neto, junto a su diagrama M vs H, derecha [17].

La magnetización y por ende la susceptibilidad de estos materiales se ve afectada por la temperatura a un valor determinado, dependiente de cada material, llamado temperatura de Néel (T_N); estos materiales suelen ser antiferromagnéticos a bajas temperaturas, pero a la temperatura de Néel o por encima la energía térmica es lo suficientemente grande como para romper el orden magnético microscópico dentro del material y lo vuelve paramagnético, es un análogo a la temperatura de Curie para los ferromagnetos [21]. Por encima de este valor, la susceptibilidad obedece la ley de Curie-Weiss para los paramagnetos, pero con un intercepto negativo que indica interacciones de intercambio negativas [22].

1.3.4.1 Ley de Curie – Weiss

Esta ley es una extensión de la ley de Curie y describe la susceptibilidad magnética de un material ferromagnético o antiferromagnético en su región paramagnética, es decir, cuando se sobrepasa la temperatura de Curie y temperatura de Néel, respectivamente.

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (3)$$

donde χ es la susceptibilidad magnética, T es la temperatura absoluta y T_c es la temperatura de Curie (o temperatura de Néel en el caso de un antiferromagneto por encima de esta). Esta ley claramente no puede describir con certeza el comportamiento de la susceptibilidad en la vecindad de $T=T_c$ (o $T=T_N$), ya que se basa en una aproximación de campo medio. En su lugar hay un comportamiento crítico de la forma:

$$\chi \propto \frac{1}{(T - T_c)^\gamma} \quad (4)$$

Con el exponente crítico γ . La expresión de Curie – Weiss sigue siendo válida para $T \gg T_c$, pero reemplazando a T_c por Θ , una temperatura un poco más alta que la temperatura de Curie, algunos la llaman *constante de Weiss* para diferenciarla del punto de Curie real [23].

1.3.5 Ferrimagnetismo

Al igual que en el antiferromagnetismo, los momentos magnéticos en estos materiales están ordenados de forma paralela y antiparalela en subredes cristalinas (ver Fig. 8), la diferencia radica en la cantidad de estos, lo cual conduce a un momento magnético neto resultante de las dos subredes. También es similar al ferromagnetismo al presentar una magnetización espontánea, temperatura de Curie, histéresis y campo remanente, aunque desde luego, en diferentes órdenes de magnitud [21].

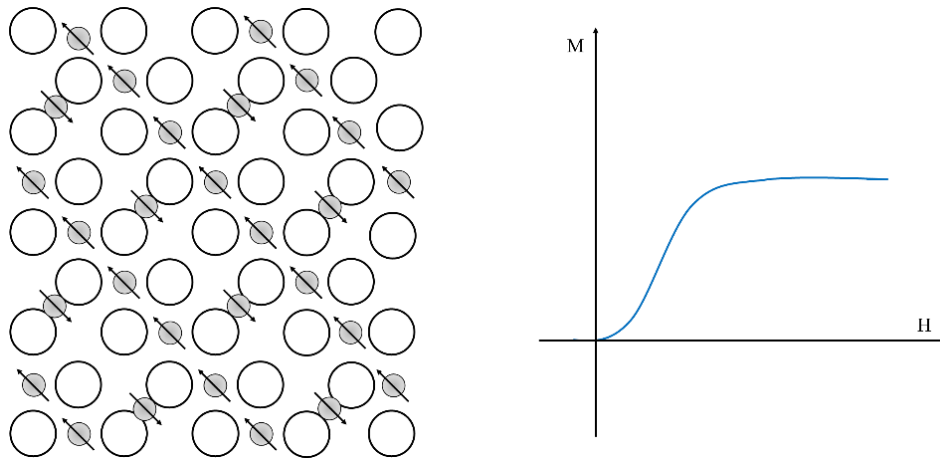


Figura 8 Izquierda, esquema del alineamiento de momentos magnéticos de los electrones desapareados en un material ferrimagnético. En este caso los momentos magnéticos (en gris) están alineados en direcciones opuestas pero en diferente cantidad, lo que no cancela del todo la magnetización neta en el material. El diagrama M vs H correspondiente se muestra a la derecha. En estos materiales los dominios magnéticos que deben moverse para alinearse con un campo externo se ven impedidos por la estructura cristalina propia y por la subred que está presente en el material, generando un punto de saturación máximo (como en el caso de los ferromagnéticos), pero menor debido al antiparalelismo de momentos magnéticos antes descrito (gráfica de la derecha) [17].

1.3.6 Superparamagnetismo

Este es una forma de magnetismo que aparece en partículas ferromagnéticas o ferrimagnéticas lo suficientemente pequeñas, usualmente entre los 5 – 50 nm dependiendo del material. A medida que se reduce el tamaño de las partículas del material, estas empiezan a comportarse como monodominios magnéticos y pierden interacción en la vecindad, lo cual facilita su alineamiento con el campo magnético al que estén expuestos. El superparamagnetismo recibe este nombre ya que cada nanopartícula se considera como un material paramagnético, pero con un momento magnético gigante, aunque orientados al azar, por lo tanto, el material no genera un campo magnético propio como en el caso de los materiales ferromagnéticos. Además, este fenómeno es altamente dependiente de la temperatura, ya que la barrera energética necesaria para que roten los espines es menor que la energía térmica, por lo que los espines en el estado superparamagnético pueden rotar libremente y no se encuentran bloqueados como en el caso del estado ferro/ferri magnético en bulto. Este comportamiento es descrito por el *tiempo de relajación de Néel*,

$$\tau = \tau_0 e^{E_B/E_T} \quad (5)$$

donde τ_0 es el periodo característico y depende del material, E_B es la barrera energética del material y E_T es la energía térmica. E_B se define como

$$E_B = K_{eff} V \sin^2 \theta \quad (6)$$

donde K_{eff} es la anisotropía efectiva, V el volumen de las nanopartículas y θ el ángulo entre el campo magnético y el eje de fácil magnetización. Finalmente, $E_T = K_B T$, donde K_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura. Es claro entonces que la barrera energética depende del tamaño del material y de la temperatura, por lo que la temperatura crítica en la cual el material pasa de un estado ferro/ferri magnético a un estado superparamagnético se conoce como temperatura de bloqueo T_B [22]. Otra consecuencia de esta ausencia de fuerzas que limitan en la vecindad a las

nanopartículas es que no existe una magnetización remanente una vez que el campo aplicado es removido, lo cual hace imposible la histéresis, como se puede observar en la Fig. 9. A medida que el material superparamagnético interactúa con un campo magnético externo, puede aumentar su magnetización hasta el punto de saturación (en ambos sentidos), pero no es inducido de ninguna forma y se desmagnetiza cuando el campo vale cero.

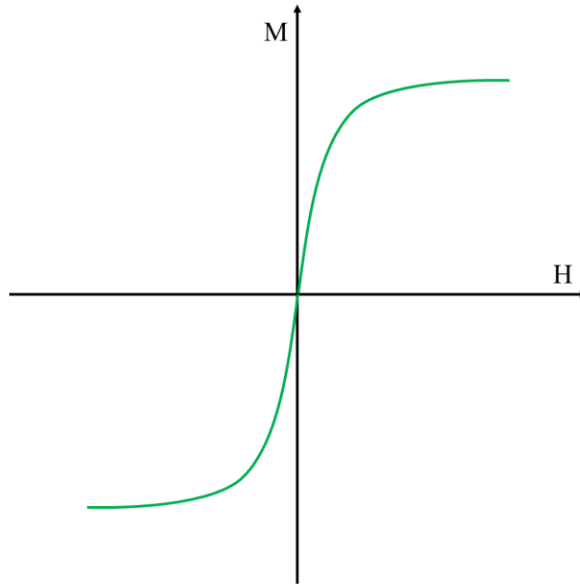


Figura 9 Curva de magnetización contra campo magnético de un material superparamagnético.

1.3.6.1 Dominios magnéticos

La teoría desarrollada por Pierre-Ernest Weiss en 1906, sugería que en los materiales ferromagnéticos existen regiones con magnetización uniforme, es decir regiones en las cuales los vectores de momento magnético están orientados en la misma dirección, llamadas dominios magnéticos. Cada uno de ellos exhibe una magnetización de saturación y la dirección de la magnetización de estos dominios no es necesariamente paralelo. Estas regiones están separadas por límites o paredes [23] (ver Fig. 10). La existencia de estos dominios dentro del material es consecuencia de la minimización de la energía, propuesto por Landau y Lifschitz en 1935, ya que se requiere menor energía magnetostática en la formación de bordes magnéticos, por lo que se generan dominios y paredes de dominio de forma natural en los que la energía asociada es menor que la de un espécimen de un solo dominio magnético (ver Fig. 11) [24].

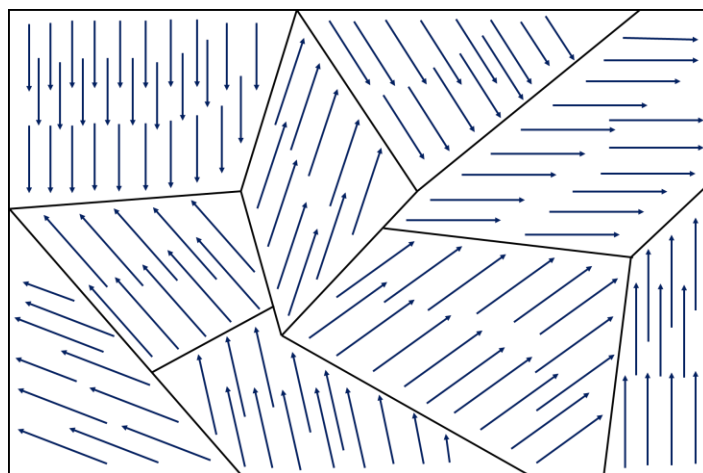


Figura 10 Esquema de la variedad de dominios magnéticos presentes en un ferromagneto.

1.4 Método poliol

El método poliol (o técnica poliol) es una alternativa simple para sintetizar nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos donde se usa como solvente un agente poliol, este es un alcohol polihídrico con más de dos grupos hidroxilo, cuya fórmula general es $C_nH_{2n+2}O_n$. Entre los más comunes se encuentran: etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y polietilenglicol. Este método es relativamente simple ya que la síntesis se da en medio líquido, evitando la posterior calcinación para separar productos finales de subproductos después de la reacción, además no se requiere equipo especial para la aplicación de presión como condición de reacción y los altos puntos de ebullición de estos polioles permiten llevar a cabo la síntesis a relativamente altas temperaturas (180 °C – 280 °C) [25].

El poliol actúa controlando mediante variaciones en la temperatura el tamaño de partícula y la aglomeración excesiva, además de promover la reducción del metal en la solución, en especial cuando se necesita reducir la valencia de ciertos iones metálicos. El tamaño y la forma de las partículas resultantes pueden ser controladas a partir de ajustes en la concentración de los precursores [26].

1.5 Hipótesis

El crecimiento de partículas compósitas magnetometálicas Fe_3O_4 -Ag con tamaños nanométricos resulta en la conservación de las propiedades superparamagnéticas que muy difícilmente se logran con tamaños submicrométricos.

1.6 Objetivo general

Sintetizar compósitos magnético-metálicos de Fe_3O_4 - Ag y estudiar su estructura cristalina, morfología y propiedades magnéticas.

1.7 Objetivos particulares

- » Sintetizar partículas magnéticas de Fe_3O_4 con tamaños alrededor de 20 nm de diámetro para que muestren superparamagnetismo.
- » Sintetizar compósitos de Fe_3O_4 -Ag buscando tamaños de partícula alrededor de 100 nm o menores.
- » Realizar la caracterización estructural de los compósitos por medio de difracción de rayos-X en polvos y verificar que se tenga el compósito y no aleaciones o fases no deseadas.
- » Realizar la caracterización magnética de las partículas de magnetita y de los compósitos, con el fin de estudiar las diferencias en las propiedades magnéticas de la magnetita y del compósito.
- » Realizar la caracterización morfológica de los compósitos por microscopía electrónica de barrido.

2 METODOLOGÍA

2.1 Formación de compósitos de Fe_3O_4 – Ag

La síntesis de nanopartículas compósitas de Fe_3O_4 -Ag, con morfologías definidas y tamaños menores a 100 nm (del compósito), se dividió en tres etapas como se describe a continuación:

2.1.1 Primera etapa

Encontrar las condiciones de síntesis de partículas de Ag de morfología homogénea, monodispersas con tamaños menores a 50 nm, se espera que la Ag forme poliedros o semi poliedros con el uso del método de síntesis de polirol, ya que se ha reportado que usando un polirol y condiciones específicas de temperatura y pH se favorece el crecimiento en direcciones cristalinas preferenciales [27-29]. El uso de etilenglicol (EG) y trietilenglicol (TEG) como medios de reacción tiene como objetivo sintetizar nanopartículas magnéticas con diferentes características, las cuales serán evaluadas por tamaño, morfología, y dispersión.

2.1.2 Segunda etapa

Encontrar un método para sintetizar partículas de Fe_3O_4 con tamaños de partícula menor a 20 nm, monodispersas y de morfología uniforme. En esta etapa se procedió mediante tres rutas de síntesis comparando las partículas resultantes en morfología, tamaño, dispersión y reproducibilidad, además de sus propiedades magnéticas. Los métodos escogidos fueron: descomposición térmica*, poliol usando como medio y agente reductor etilenglicol (Poliol: EG) y poliol usando como medio/agente reductor trietilenglicol (Poliol: TEG).

* Debido al trabajo previo en el grupo de investigación, teniendo resultados compatibles con las rúbricas descritas en la primera etapa [30].

2.1.3 Tercera etapa

Formar compósitos magneto-metálicos, Fe_3O_4 -Ag, como se describe en la sección de objetivos de tesis. La finalidad es favorecer el crecimiento por nucleación heterogénea usando como medio de reacción un poliol. Los principales esfuerzos en esta sección serán, involucrar ambos materiales y sus medios de reacción para formar los compósitos, en primera instancia introduciendo “semillas” de Fe_3O_4 en el medio donde va a crecer Ag y viceversa. Para este propósito se usarán las rutas de síntesis previamente descritas en la primera y segunda etapas. Las partículas compósitas que se espera obtener deben tener tamaños menores a 100 nm, ser homogéneas en tamaño y morfología, además de presentar superparamagnetismo.

2.2 Síntesis de nanopartículas de Ag

2.2.1 Síntesis de nanopartículas de Ag por poliol utilizando como medio de reacción etilenglicol (poliol:EG)

Reactivos

Etilenglicol (EG) [Sigma-Aldrich 99.8%], ácido clorhídrico concentrado (HCl) [J. T. Baker 99.8%], polivinilpirrolidona (PVP) [Sigma-Aldrich, PM: 55000] y trifluoroacetato de plata (CF_3COOAg) [Sigma-Aldrich 99.99%], etanol [CTR 99.634%], acetona [Meyer 99.5%].

Procedimiento

Primero se precalientan 25 ml de EG durante 1 hr a 160 °C en un matraz de fondo redondo, posteriormente se agregan 150 μl de una solución de HCl en EG al 37.1% en volumen, después de dos minutos se adiciona al matraz una solución polimérica que consta de 0.125 g de PVP en 6.25 ml de EG. Una vez agregada la solución polimérica se preparó la solución con el precursor, la cual consta de 0.134 g de CF_3COOAg en 2.15 ml de EG. Se debe preparar al momento y agregarse al matraz en el momento en que se termine de disolver y en ausencia de luz [27]. La mezcla de reacción tomará un color amarillento, pasando a naranja, café oscuro y finalmente un tono grisáceo. El contenido debe ser enfriado mediante un choque térmico usando un recipiente con agua a -5°C para detener el crecimiento de las nanopartículas. Posteriormente las partículas deben ser lavadas mediante centrifugación usando acetona en los primeros lavados y posteriormente etanol. Las reacciones propuestas para el método de síntesis son:



Donde la ecuación (7) representa la oxidación del etilenglicol al ser precalentado a 160 °C produciendo glicolaldehído. Este compuesto es responsable de la reducción del ion metálico presente en el trifluoroacetato de plata descrito en (8) formando ácido glicólico, plata y ácido trifluoroacético. El papel del HCl en la reacción es favorecer la oxidación de núcleos y semillas con defectos favoreciendo la presencia de semillas monocristalinas. La PVP es usada como estabilizador para prevenir la aglomeración y como agente director de estructura, al favorecer ciertos planos cristalinos, en este caso el (100) de la Ag [31].

2.2.2 Síntesis de nanopartículas de Ag por poliol utilizando como medio de reacción trietilenglicol (poliol: TEG)

Reactivos

Trietilenglicol (TEG) [Sigma-Aldrich 99%], ácido clorhídrico concentrado (HCl) [J. T. Baker 99.8%], polivinilpirrolidona (PVP) [Sigma-Aldrich, PM: 55000] y trifluoroacetato de plata (CF_3COOAg) [Sigma-Aldrich 99.99%], acetato de etilo [J. T. Baker 99.9%], etanol [CTR 99.634%].

Procedimiento

El proceso de síntesis es análogo al descrito en la sección 2.2.1 usando TEG en el lugar del EG. Una vez concluida la síntesis y el choque térmico, las partículas fueron lavadas mediante centrifugación usando acetato de etilo puro, en los siguientes lavados el total de solvente debe contener 80% acetato de etilo con el restante de etanol, en cada lavado posterior el porcentaje de acetato de etilo (AE) debe disminuir hasta lavar tres veces la muestra únicamente con etanol (Et); 3^{er} lavado: 60%AE/40%Et, 4^{to} lavado: 40%AE/60%Et, 5^{to} lavado: 20%AE/80%Et, 6^{to} lavado: 100%Et.

2.3 Síntesis de nanopartículas de magnetita

2.3.1 Síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 por descomposición térmica

Reactivos

1-octadeceno [Sigma-Aldrich 90%], ácido oleico [Sigma-Aldrich 90%], etilenglicol (EG) [Sigma-Aldrich 99.8%], acetilacetato de hierro II ($\text{Fe}(\text{acac})_2$) [Sigma-Aldrich 99.9%], acetilacetato de hierro III ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) [Sigma-Aldrich 99.9%] y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) [Sigma-Aldrich 98%], acetona [Meyer 99.5%], etanol [CTR 99.634%].

Procedimiento

Para llevar a cabo la reacción es necesario mezclar 200 mg de $\text{Fe}(\text{acac})_2$, 396 mg de $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 457 mg de CTAB, 2 ml de ácido oleico, 200 μl de EG en 20 ml de 1-octadeceno en un matraz de fondo redondo, posteriormente llevar la mezcla de reacción a 100 °C por 15 minutos y después a 200 °C

por 30 min. Las partículas resultantes se lavan usando acetona y etanol mediante centrifugación, alrededor de 4 lavados son necesarios. Este procedimiento es el mismo usado por Arteaga en la referencia [32].

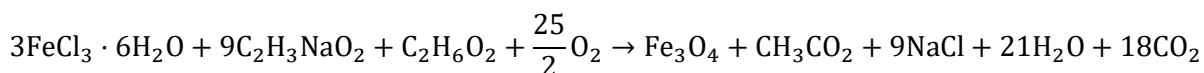
2.3.2 Síntesis de nanopartículas de Fe₃O₄ por poliol: EG

Reactivos

Etilenglicol (EG) [Sigma-Aldrich 99.8%], polietilenglicol (PEG) [Sigma-Aldrich], acetato de sodio anhidro (C₂H₃NaO₂) [Sigma-Aldrich 99%] y cloruro de hierro (III) hexahidratado (FeCl₃·6H₂O) [Sigma-Aldrich 98%], etanol [CTR 99.634].

Procedimiento

En un matraz de fondo redondo se disolvieron 1.02 g de cloruro de hierro (III), 2.91 gr de acetato de sodio anhidro y 1.03 gr de PEG en 40 ml de EG. La mezcla se llevó a 190 °C por 12 hr con reflujo usando un condensador; dicha mezcla debe pasar por un tono amarillento a negro pasando antes por tonos naranjas y cafés antes de volverse negro en su totalidad. Una vez transcurrido el tiempo se deja enfriar la solución a temperatura ambiente y la magnetita se obtiene por medio de decantación magnética usando para cada lavado etanol, al final se dejan secar las partículas en aire a 60 °C [33]. La reacción propuesta es la siguiente:



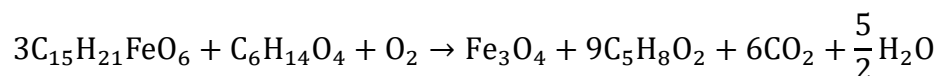
2.3.3 Síntesis de nanopartículas de Fe₃O₄ por poliol: TEG

Reactivos

Trietilenglicol (TEG) [Sigma-Aldrich 99%], acetilacetato de hierro (III) (Fe(acac)₃) [Sigma-Aldrich 99.9%], etanol [CTR 99.634%].

Procedimiento

La reacción se lleva a cabo dentro de una autoclave, en ella se diluyen 0.70636 gr de Fe(acac)₃ en 20 ml de TEG, posteriormente se lleva la autoclave a un horno programado con la siguiente rampa de temperatura: 1) pasar de 30 °C a 250 °C a razón de 10 °C/min, 2) mantenerse a 250 °C por 2 horas y 3) pasar de 250°C a 30°C a razón de 10 °C/min en un horno marca Thermolyne, modelo 46100 con controlador Eurotherm. Una vez concluida la rampa de temperatura las partículas son lavadas usando etanoato de etilo puro en el primer lavado por centrifugación, en un lavado posterior se agrega un 20% del volumen de lavado de etanol y el restante de etanoato de etilo, el tercer lavado debe contener 40% de etanol y el restante de etanoato de etilo, en los siguientes lavados se debe aumentar la cantidad de etanol (20%) al mismo tiempo que se disminuye la de etanoato de etilo hasta realizar dos lavados usando solamente etanol [34]. La reacción propuesta es la siguiente:



2.4 Crecimiento de nanopartículas compósitas de Fe₃O₄ - Ag

La propuesta es que partículas de un material tomen el papel de centros de nucleación al incluirlas en el proceso de crecimiento del otro, al mismo tiempo que no interfieran en la ruta de síntesis principal y no creen subproductos no deseados. Experimentalmente se propusieron dos rutas de síntesis:

Ruta 1

En esta primera ruta se usaron 20 ml de una solución de nanopartículas de Fe₃O₄ en etanol (obtenidas por Poliol: EG), estas fueron centrifugadas por 15 minutos a 12,000 RPM para decantar todo el etanol y posteriormente disolverlas en 25 ml de EG, esta solución de Fe₃O₄ en EG fue usada como el medio de reacción descrito en la sección 2.2.1, es decir, se usan las nanopartículas de Fe₃O₄ como semillas disueltas en EG para crecer Ag sobre estas, en un procedimiento análogo a la obtención de nanopartículas de Ag descrito en la sección 2.2.1. Las nanopartículas obtenidas fueron lavadas por centrifugación usando acetona y etanol. Los resultados de este proceso se muestran en el anexo 1.

Ruta 2

Se usaron 20 ml de una solución de nanopartículas de Ag en etanol, la cual se llevó a centrifugación por 15 minutos a 12,000 RPM con el fin de decantar el etanol y posteriormente disolver las nanopartículas de Ag en 20 ml de TEG, a esta solución de Ag/TEG se le agregó 0.70636 gr de Fe(acac)₃, posteriormente se mezcló vía sonicación y se llevó a una autoclave, la cual fue sometida a la rampa de temperatura antes descrita en la sección 2.3.3, es decir, se usaron nanopartículas de Ag como semillas para crecer la magnetita en estas. Las partículas obtenidas por el proceso descrito fueron lavadas por centrifugación usando una mezcla de acetato de etilo y etanol.

Síntesis de compósitos de Fe₃O₄ – Ag con diferentes concentraciones de Ag

Con el fin de estudiar la influencia de la cantidad de nanopartículas de Ag en los compósitos resultantes se prepararon muestras a diferentes concentraciones de nanopartículas de Ag como semillas. Para modificar la concentración de Ag en los compósitos se usaron 20 ml de una solución de nanopartículas de Ag en etanol, la cual se llevó a centrifugación por 15 minutos a 12,000 RPM con el fin de decantar el etanol y posteriormente dispersar las nanopartículas de Ag en 20 ml de TEG, esta solución de Ag/TEG fue distribuida en 4 muestras diferentes etiquetadas como MP-X (X=0.5, 2.5, 5 y 10) para modificar su concentración por medio de la adición de TEG de la forma siguiente: MP-0.5: 0.5 ml de Ag/TEG + 9.5 ml de TEG; MP-2.5: 2.5 ml de Ag/TEG + 7.5 ml de TEG; MP-5: 5 ml de Ag/TEG + 5 ml de TEG y MP-10: 10 ml de Ag/TEG. A las 4 muestras anteriores se les agregaron 0.70636 gr de Fe(acac)₃ para posteriormente mezclarse vía sonicación y llevarlas a una autoclave y someterlas a la siguiente rampa de temperatura: 1) pasar de 30 °C a 250 °C a razón de 10 °C/min, 2) permanecer a 250 °C por dos horas y 3) pasar de 250 °C a 30 °C a razón de 10 °C/min. Al finalizar el proceso las nanopartículas fueron lavadas con acetato de etilo y posteriormente etanol.

2.5 Caracterización de los materiales y compósitos

2.5.1 Caracterización morfológica

Las imágenes de SEM, EDS y mapeo elemental se obtuvieron usando el microscopio de emisión de campo JSM-7800 (Jeol), con el sistema X-Max (Oxford Instruments) acoplado del laboratorio de análisis de superficies del Instituto de Física LRT, Ciudad Universitaria. La distancia de trabajo en las imágenes fue de 9.9 – 10 mm y los voltajes de aceleración usados fueron de 10, 7, 5, 10, 15, 5, 15 y 15 kV para las muestras de Ag (EG), Ag (TEG), Fe₃O₄ (DT), Fe₃O₄ (Poliol: EG), Fe₃O₄ (Poliol: TEG), Fe₃O₄ - Ag (Poliol: EG), Fe₃O₄ – Ag (MP: EG) y Fe₃O₄ – Ag (MP: TEG), respectivamente.

2.5.2 Caracterización estructural

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron usando un difractómetro de polvos marca PANALYTICAL - EMPYREAN con $K\alpha$ Cu= 1.5406 Å, tamaño de paso: 0.0167 ° y tiempo de paso: 45 s a temperatura ambiente en el laboratorio de difracción de rayos X del Instituto de Física LRT, Ciudad Universitaria.

2.5.3 Caracterización magnética

Las mediciones magnéticas (ZFC-FC, HM) se obtuvieron usando el equipo de medición de propiedades físicas PPMS (Physical Property Measurement System) DynaCool-9, en el laboratorio PPMS Dyna Cool-9 del Instituto de Física LRT, Ecocampus Valsequillo. Las gráficas ZFC – FC se obtuvieron manteniendo un campo de 100 Oe y variando la temperatura entre 5 K y 360 K mientras que en las gráficas MH el campo fue modificado de -10000 a 10000 Oe a dos diferentes temperaturas: 10 K y 300K.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se detallan las caracterizaciones antes mencionadas para las nanopartículas de Ag, las nanopartículas de Fe₃O₄ y finalmente los compósitos obtenidos.

3.1 Nanopartículas de plata

3.1.1 Difracción de rayos-X

Los patrones de difracción de rayos X presentados en la Fig. 11 muestran los picos asociados a la plata en fase cúbica (Ficha PDF: 01-080-4432), indicando que las partículas obtenidas usando EG y TEG son de plata y no presentan contaminación o presencia de algún subproducto de la reacción. Los picos característicos en el patrón de la Ag: EG muestran picos bien definidos (FWHM del pico en 38.12° es 0.398°), mientras que los asociados con la muestra Ag: TEG son apenas perceptibles,

de baja intensidad y anchos (FWHM del pico en 38.12° es 0.507°). De acuerdo con la ecuación de Scherer $D = \frac{K\lambda}{d\cos\theta}$ (con D tamaño de cristalito, K una constante igual a 0.9, $\lambda = 0.15406$ nm, del FWHM en radianes y θ la posición del pico en radianes) se obtienen tamaños de cristalito de 21.12 nm y 16.58 nm para las muestras Ag: EG y Ag: TEG, respectivamente. En partículas nanométricas es normal que los picos de difracción sean poco intensos y con valores de FWHM relativamente altos, por lo que el tamaño de cristalito puede coincidir con los tamaños de partícula observados por SEM.

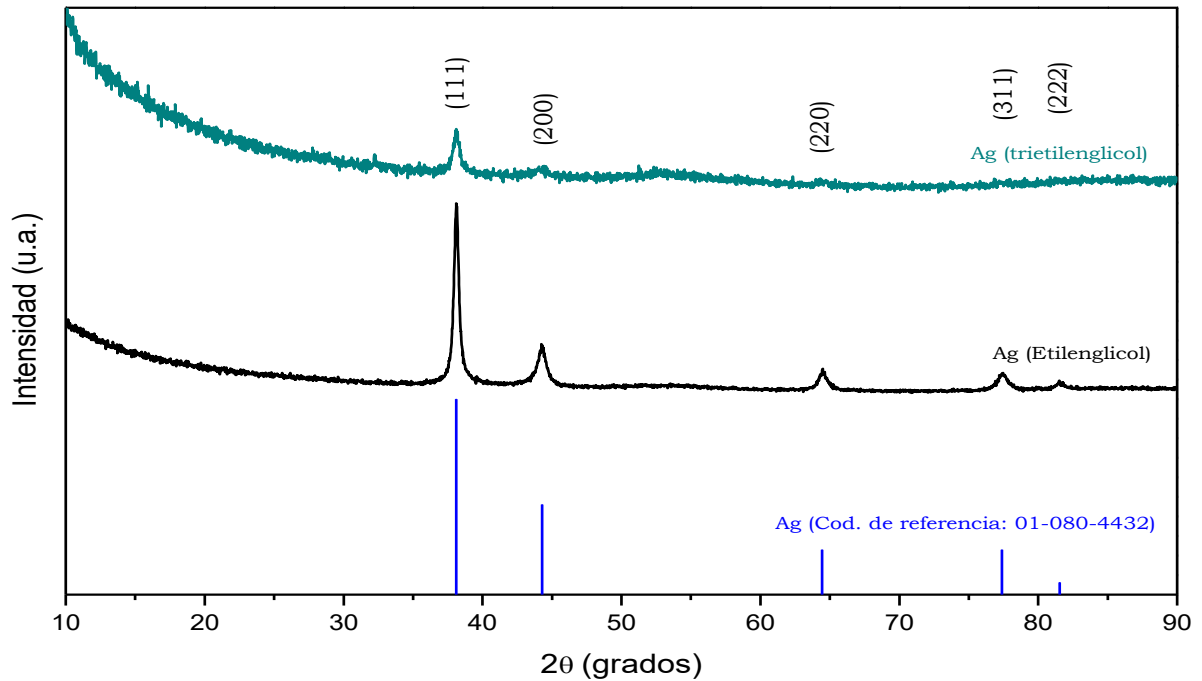


Figura 11 Patrón de difracción de rayos-X de las muestras de Ag obtenidas en EG y TEG.

3.1.2 SEM

La Fig. 12 muestra las micrográficas de SEM para las partículas de plata obtenidas por etilenglicol y trietilenglicol. Las partículas obtenidas por EG (Fig. 12A y 12B) son semipoliédricas y presentan un tamaño promedio de 56.53 nm (Fig. 13A). Por otro lado, las partículas obtenidas por TEG tienden a la esfericidad, en su mayoría (Fig. 12C y 12D), y son aproximadamente de la mitad de tamaño que las crecidas en EG, con un promedio de 28 nm de diámetro (Fig. 13B).

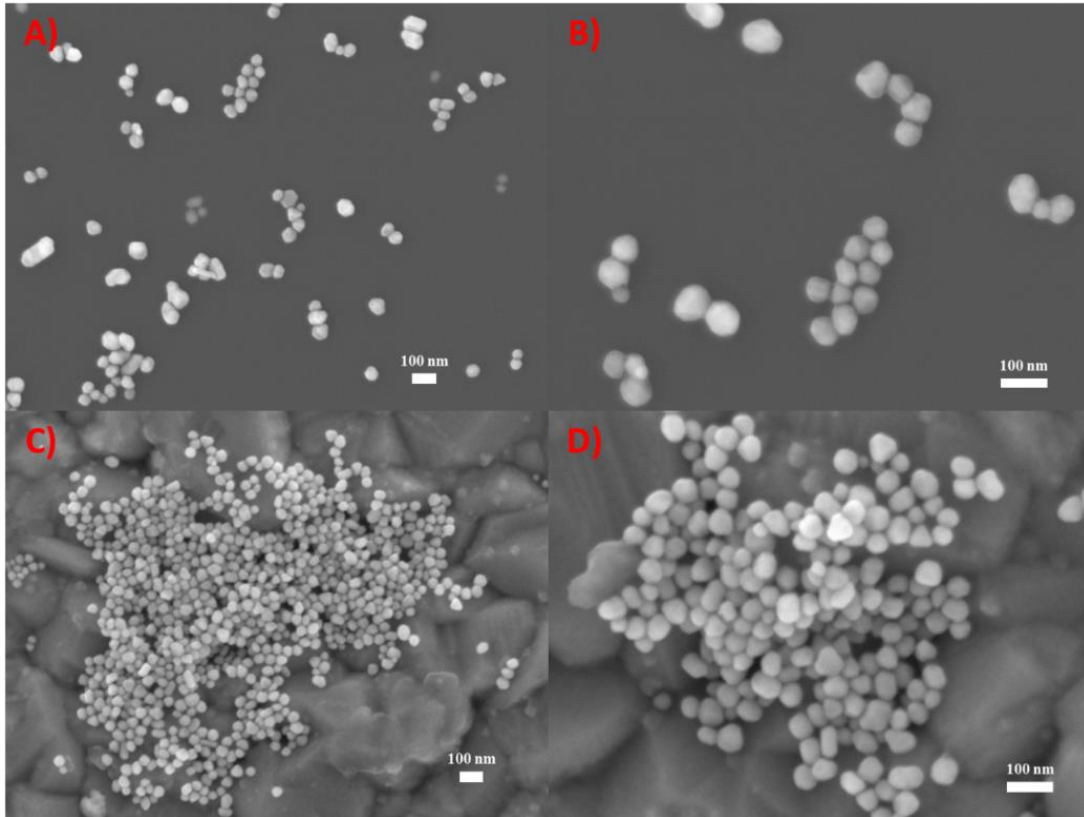


Figura 12 Imágenes SEM de las muestras de Ag crecidas en EG [A, B]) y TEG [C, D)].

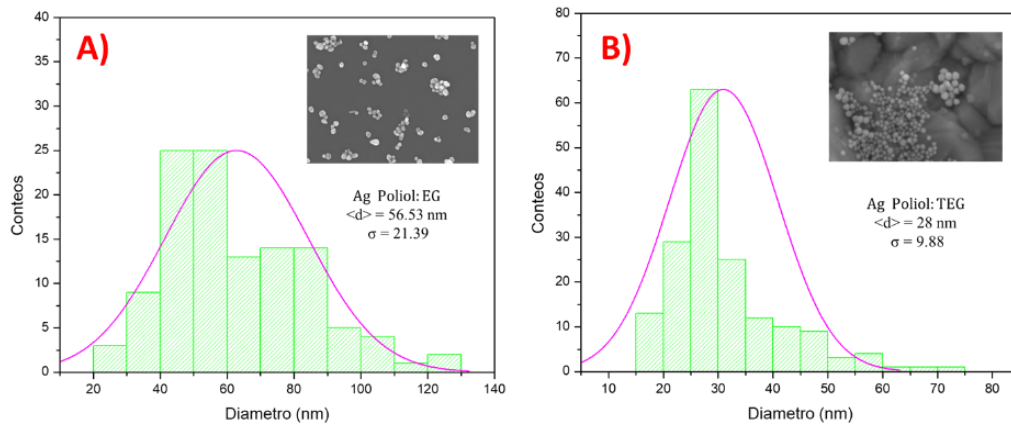


Figura 13 Distribución de tamaño de las partículas de Ag obtenidas usando como medio de reacción A) EG y B) TEG.

Ambos tipos de partículas presentan tamaños nanométricos, 56.53 nm para las preparadas por EG y 28 nm para las preparadas por TEG. La morfología es homogénea en ambos casos y no se aprecia una alta aglomeración. Por lo tanto, las nanopartículas sintetizadas por ambos medios fueron usadas como centros de nucleación siguiendo lo descrito en la sección 2.4.

3.2 Nanopartículas de magnetita

Se prepararon nanopartículas de magnetita por tres métodos diferentes: descomposición térmica, poliol usando como medio de reacción etilenglicol (poliol: EG) y poliol con trietilenglicol como medio de reacción (poliol: TEG). El objetivo de usar estos tres métodos de síntesis fue el compararlos para usar el que mejores propiedades magnéticas presentasen y así formar los compósitos. A continuación, se presentan los resultados de las caracterizaciones.

3.2.1 Difracción de rayos-X

Como se puede apreciar en los patrones de difracción de la Fig. 14, las tres muestras sintetizadas presentan los picos asociados a la magnetita (Ficha PDF: 01-088-0866), en el caso de las partículas hechas por descomposición térmica y poliol: EG los picos son relativamente intensos (en comparación con el de la muestra por poliol: TEG) y definidos (FWHM para el pico en 35.4° de 0.658 y 0.435, respectivamente), por otro lado, los picos de la magnetita hecha por poliol: TEG son apenas notorios y anchos (FWHM para el pico en 35.4° es de 0.718°). Usando nuevamente la ecuación de Scherrer, estos valores corresponden a tamaños de cristalito de 12.67 nm para la muestra preparada por descomposición térmica, 19.17 nm para la de poliol: EG y 11.61 nm para la de poliol: TEG.

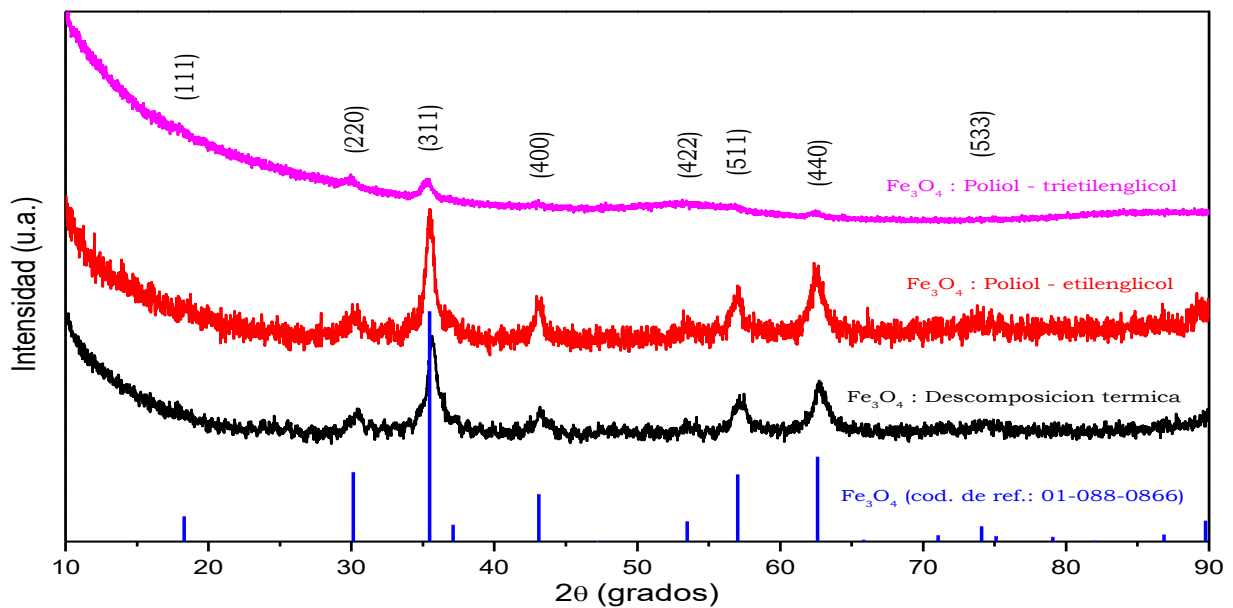


Figura 14 Patrones de difracción de rayos X para las muestras de magnetita obtenidas por distintos métodos de síntesis.

3.2.2 SEM

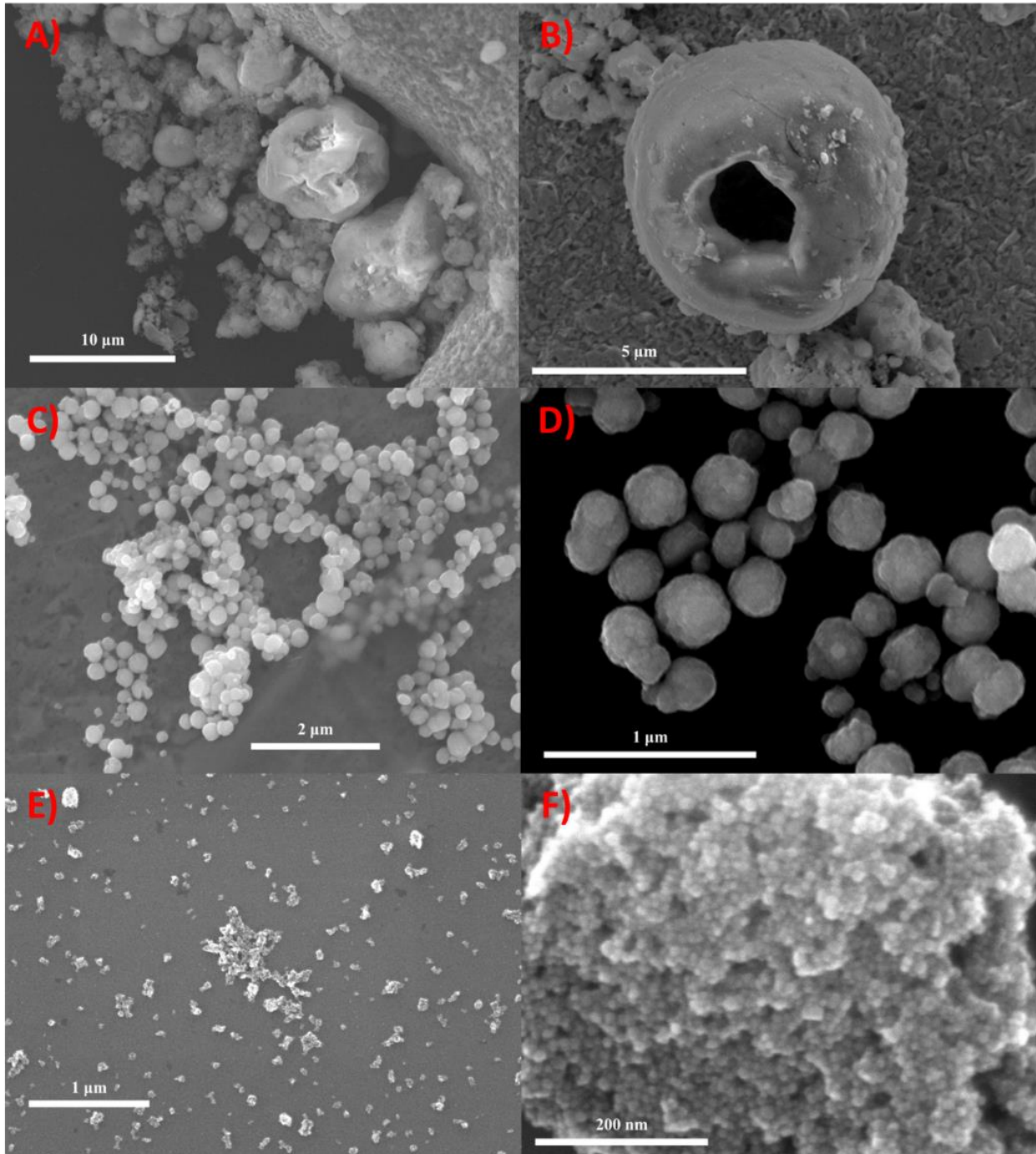


Figura 15 Imágenes SEM de las muestras de magnetita obtenidas por descomposición térmica [A, B]), poli(EG) [C, D]) y poli(TEG) [E, F]).

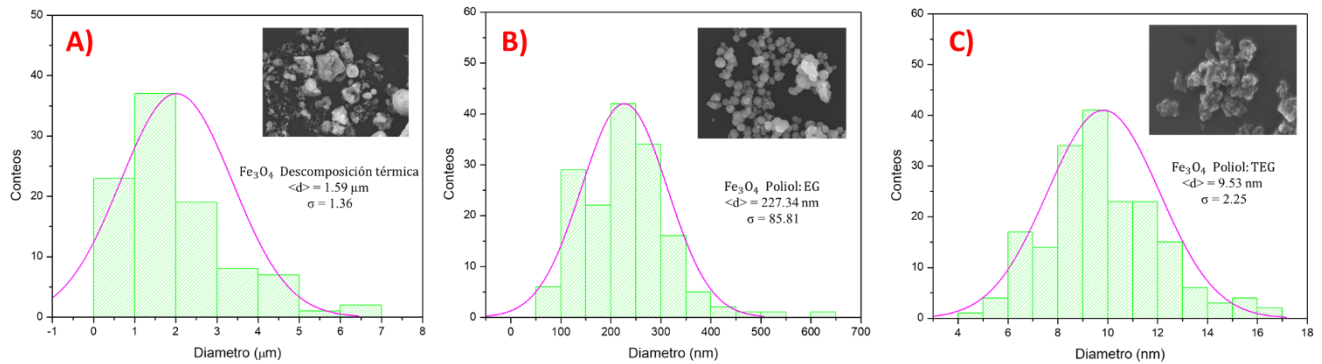


Figura 16 Distribución de tamaños de las partículas de magnetita obtenidas por A) descomposición térmica, B) polioli: EG y C) polioli: TEG.

Una vez confirmado por DRX que las muestras obtenidas eran solamente de magnetita y no contenían trazas de alguna otra fase de óxido de hierro, se realizó el análisis morfológico, usando SEM, permitiendo observar que las muestras guardan muchas diferencias entre sí. En la Fig. 15A y 15B es posible notar que las partículas obtenidas por descomposición térmica tienen una morfología muy variada, el tamaño de estas va desde los 800 nm hasta los 9 μm con una media de 1.59 μm (Fig. 16A), y poco dispersas, aunque también hay nanopartículas menores a 100 nm en estos aglomerados. En el caso de las partículas obtenidas por EG (Fig. 15C y 15D) y las obtenidas por TEG (Fig. 15E y 15F) su morfología es esférica, con variaciones en tamaño y dispersión al tratarse de diferentes medios de reacción. Las partículas de magnetita obtenidas con EG, son más grandes, con un diámetro promedio de 227.34 nm (Fig. 16B) y dispersas, aunque formadas por nanopartículas aglomeradas de entre 20 y 30 nm que forman las esferas grandes; mientras que las obtenidas con TEG tienen un diámetro promedio de 9.53 nm (Fig. 16C) y tienden a la aglomeración, aunque sí se aprecian partículas dispersas en la Figura 15E.

El objetivo es que el compuesto fabricado presente superparamagnetismo, por lo tanto, es necesario que las dimensiones de las partículas magnéticas que lo forman sean menores a 20 nm [9] [22]. Por lo anterior, además de problemas con la reproducibilidad usando EG, es que se seleccionó el método de polioli: TEG para formar los compósitos.

3.2.3 Curvas ZFC – FC

Dado que el propósito de realizar la síntesis de nanopartículas de magnetita por tres diferentes rutas es comparar los resultados de sus propiedades magnéticas, para posteriormente usar la que mejores propiedades mostrara para formar los compósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$, es que a continuación se analizan los resultados obtenidos para las distintas muestras sintetizadas de magnetita.

La Fig. 17 muestra las curvas de enfriamiento en campo cero y con campo aplicado de 100 Oe (ZFC-FC, por sus siglas en inglés). El máximo de la curva ZFC (indicada en color verde) es una buena aproximación que indica la temperatura de bloqueo en la que se da la transición del material ferrimagnético a superparamagnético, siendo 49.2 K para las muestras obtenidas por descomposición térmica y que desde luego corresponden a las nanopartículas pequeñas y dispersas

que forman el material y no a los aglomerados grandes, y 204 K para las muestras obtenidas por poliol: TEG. No existe una temperatura de bloqueo clara para la muestra de poliol: EG ya que las partículas son muy grandes y no se espera una transición al superparamagnetismo debido a que no existen monodominios magnéticos en esta escala como se describió en la sección 1.3.6.

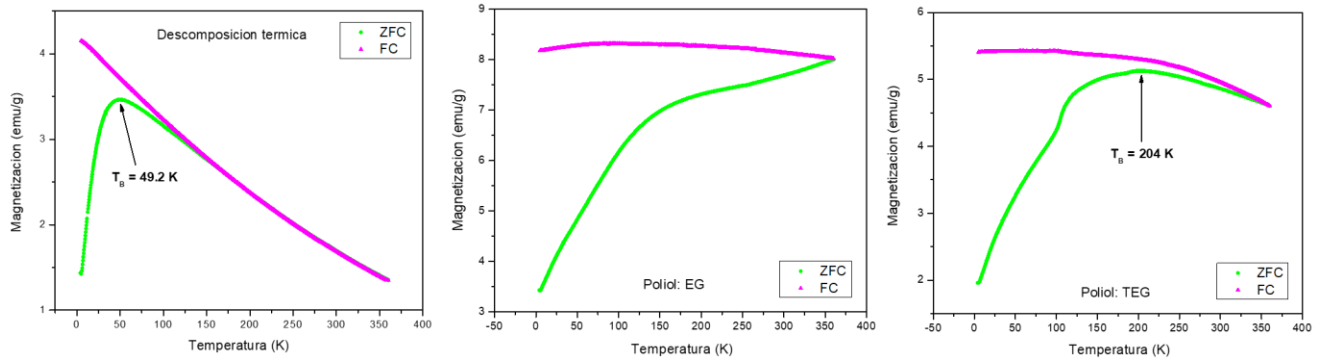


Figura 17 Curvas ZFC – FC de las muestras obtenidas de magnetita por diferentes métodos de síntesis.

3.2.4 Curvas MH

Tabla 1 Valores de M_s , M_r y H_c obtenidos a partir de curvas HM para las muestras de magnetita.

Método	Temperatura [K]	M_s $\left[\frac{\text{emu}}{\text{g}}\right]$	M_r $\left[\frac{\text{emu}}{\text{g}}\right]$	H_c [Oe]
Descomposición térmica	10	12.85	2.82	124.42
	300	10.13	1.06	124.42
Poliol: EG	10	72.7	11.76	140.63
	300	59.4	11.76	140.63
Poliol: TEG	10	66.45	12.98	346.58
	300	60.68	1.62	30.21

En las figuras 18, 19 y 20, se muestran las curvas MH de las nanopartículas de magnetita obtenidas por descomposición térmica, poliol usando como medios de reacción etilenglicol y trietilenglicol. A partir de estas curvas de histéresis, y basados en lo descrito en la sección 1.3.3.4, es posible determinar parámetros como magnetización de saturación, M_s (punto máximo de la magnetización en el cual aunque el campo externo aplicado se incremente más, la magnetización ya no aumenta), magnetización remanente, M_r (valor de la magnetización cuando el campo magnético aplicado es igual a cero), y campo coercitivo, H_c (valor del campo aplicado para el cual la magnetización se hace cero), en las muestras a dos temperaturas diferentes (10 K y 300 K). Los valores medidos de

las muestras se enlistan en la tabla 1. Como se observa, el valor de M_s para la muestra preparada por descomposición térmica es muy bajo en comparación con las otras dos muestras.

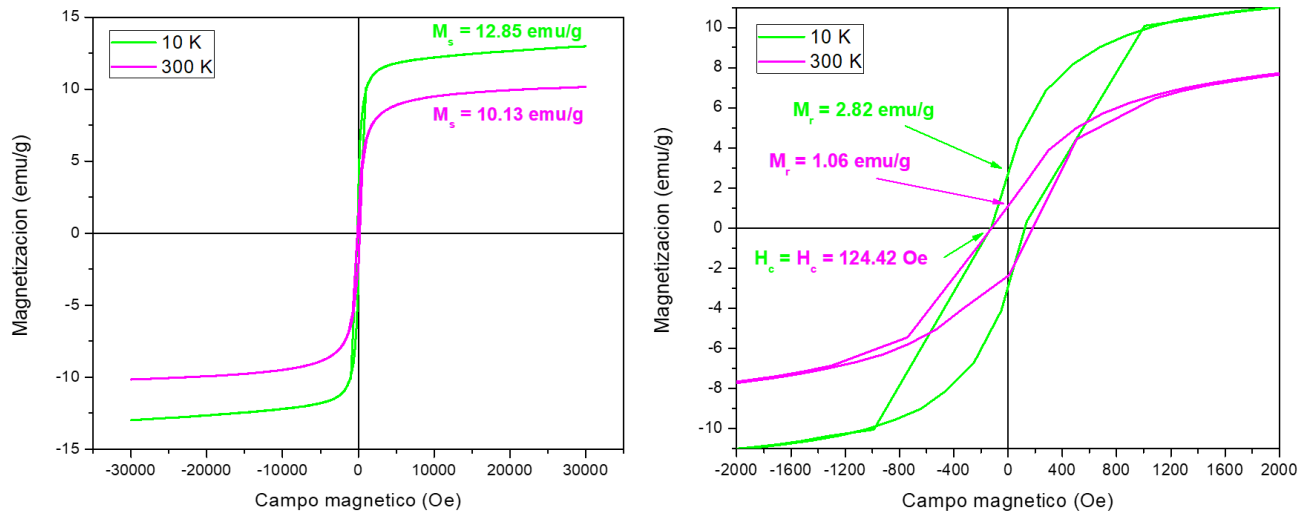


Figura 18 Curva MH de la muestra de magnetita obtenida por descomposición térmica (izquierda). Curva MH en aumento para observar el detalle de la histéresis (derecha).

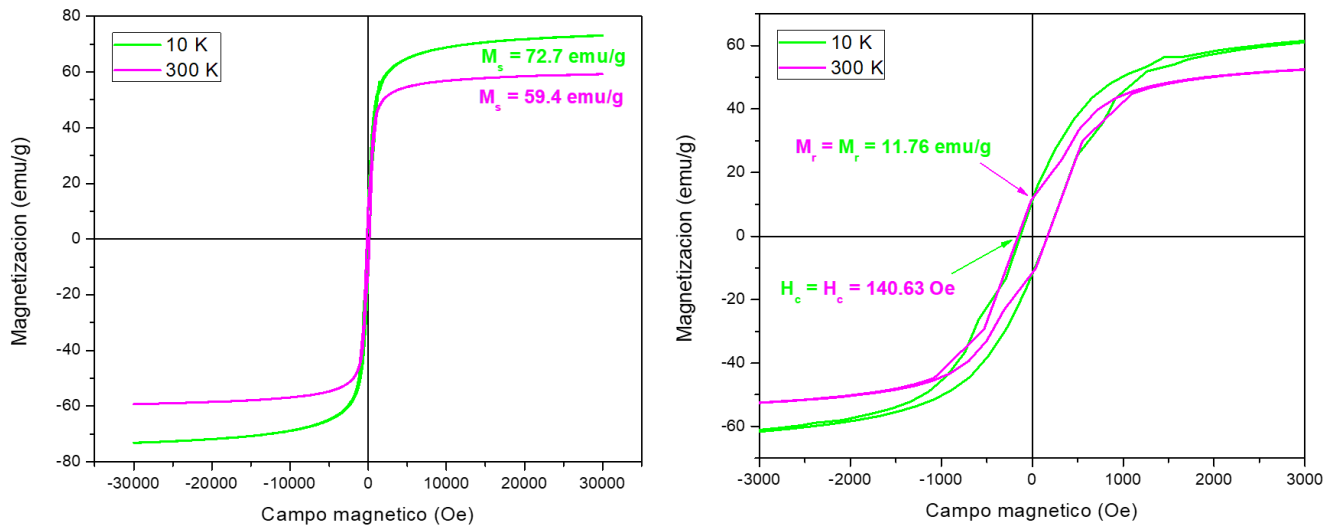


Figura 19 Curva MH de la muestra de magnetita obtenida por poliol: EG (izquierda). Curva MH en aumento para observar el detalle de la histéresis (derecha).

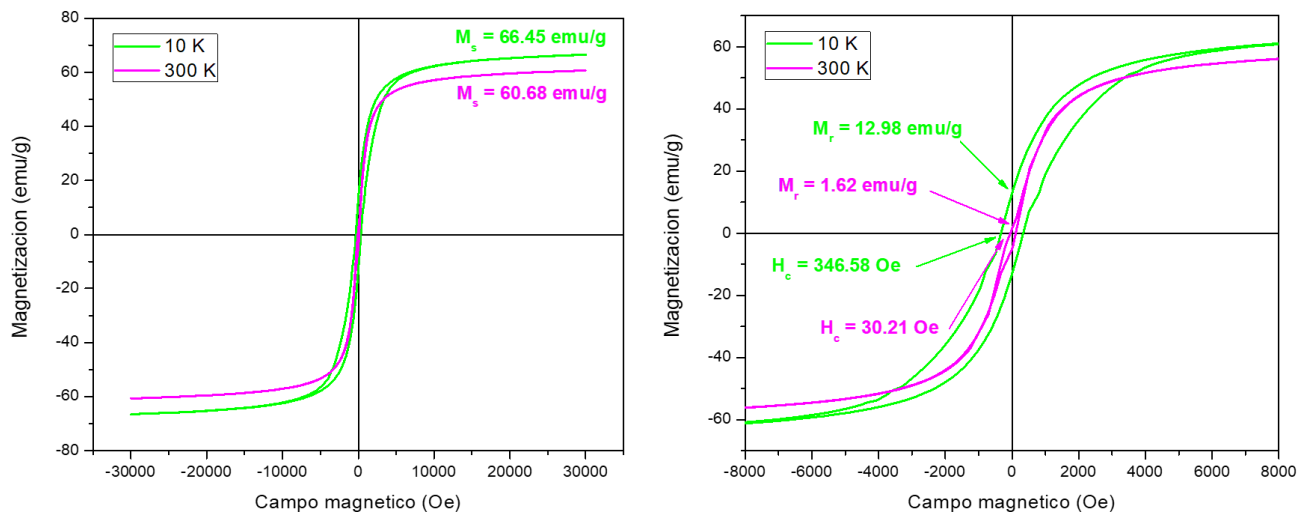


Figura 20 Curva MH de la muestra de magnetita obtenida por poliol: TEG (izquierda). Curva MH en aumento para observar el detalle de la histéresis (derecha).

De las Fig. 18, 19 y 20 se nota que las curvas de histéresis del lado izquierdo representan curvas MH asociadas a materiales ferrimagnéticos suaves, es decir que su campo coercitivo es muy pequeño por lo que las curvas de histéresis no son anchas, esto es, los campos coercitivos donde la magnetización es cero son en general pequeños. Del lado derecho de las Fig. 18, 19 y 20 se realizaron aumentos para observar los detalles cerca alrededor de 0 Oe. Las Fig. 18 y 19 no disminuyen su campo coercitivo hasta un valor de cero al pasar de 10 K a 300 K, como debería de ser en el estado superparamagnético. Para el caso de la Fig. 19, es decir la muestra preparada por poliol: EG, el resultado es congruente con la curva FC-ZFC de la Fig. 17. Sin embargo, la Fig. 18, de la muestra preparada por descomposición térmica, la curva MH parece contradecir lo visto en la curva FC-ZFC, ya que en la primera no se obtiene un campo coercitivo igual a cero en la curva HM a 300 K indicando que no hay superparamagnetismo, y en la segunda se observa un máximo que indica la temperatura de bloqueo. Esto podría explicarse debido a efectos de aglomeración de las partículas, es decir, a pesar de que las partículas sintetizadas por descomposición térmica son relativamente grandes (submicrométricas y micrométricas), algunas más deben tener tamaños nanométricos, pero existen en menor cantidad y estas se deben aglomerar rápidamente en las de mayor tamaño. Si se observa la figura 17 correspondiente a la descomposición térmica, y se toma en cuenta que la medición de la curva FC-ZFC se lleva a cabo de la siguiente manera: primero, se baja la temperatura con campo magnético cero hasta 4 K y ahí se enciende el campo de 100 Oe y se mide desde los 4 K hasta 350 K (curva ZFC), luego, sin apagar el campo, se mide desde esos 350 K enfriando hasta 4K (curva FC). Para ese caso partículas de la muestra sintetizada por descomposición térmica la curva FC mantiene un cambio de pendiente negativo constante que es muy diferente a las curvas FC de las muestras sintetizadas por los otros métodos. Esto nos indica que hay una aglomeración de partículas que evita que se tenga el superparamagnetismo total, y aunque para las mediciones de las curvas de histéresis MH se desmagnetiza el material, las aglomeraciones impiden que se la curva de histéresis tenga un campo coercitivo igual a cero. En la Fig. 20, correspondiente a la muestra poliol: TEG, la curva de histéresis muestra un H_c igual a cero a 300 K indicando el estado de superparamagnetismo, el pequeño campo coercitivo aparente de 30.2 Oe es sólo efecto de la cantidad de puntos medidos en esa región.

Debido a que la magnetita sintetizada por el método de descomposición térmica no mostró resultados magnéticos satisfactorios, es decir, no muestra superparamagnetismo claro y su M_s es muy baja (12.85 emu/g) en comparación con las otras muestras, es que esta muestra no será usada para la formación de los compósitos. Algo análogo ocurrirá para la muestra de magnetita sintetizada por etilenglicol, ya que sus curvas ZFC-FC no muestran temperatura de bloqueo y su curva HM no muestra campo coercitivo igual a cero, es decir tampoco es superparamagnética.

Resumiendo los resultados presentes en la sección 3.2, los tres métodos de síntesis: descomposición térmica, poliol usando como medio de reacción EG y poliol usando como medio de reacción TEG mostraron por DRX la formación de la fase magnetita Fe_3O_4 sin otras fases que indicaran contaminación o formación de otros óxidos no magnéticos; sin embargo por SEM se observó que sólo las nanopartículas Fe_3O_4 preparadas con TEG mostraron tamaños uniformes y debajo de los 20 nm (alrededor de 10 nm), además de que de los resultados de las mediciones magnéticas sólo la muestra de magnetita sintetizada por poliol usando TEG mostró ser claramente superparamagnética. Por lo que para la formación de los compósitos Fe_3O_4 -Ag, se usó la metodología de síntesis con el uso de TEG como medio de reacción.

3.3 Ruta 2: Formación de compósitos Fe_3O_4 -Ag usando nanopartículas de Ag como semillas para crecer Fe_3O_4

Dado que la ruta 1 de síntesis no funcionó para formar los compósitos (ver Anexo 1), se propuso una segunda ruta, es decir, usar partículas de Ag como semillas y dispersarlas en el medio de reacción para formar la magnetita. Para este propósito y con el fin de comparar la influencia del tamaño de las partículas de Ag, así como la efectividad en su papel como centro nucleante, se usaron ambos tipos de partículas de Ag, las crecidas en EG (57 nm) y en TEG (28 nm) para formar compósitos con magnetita. Por lo tanto, la denominación Fe_3O_4 -Ag poliol: EG (MP: EG) y Fe_3O_4 -Ag poliol: TEG (MP: TEG) se refieren a compósitos hechos con centros de nucleación (Ag NPs) crecidos en etilenglicol y trietilenglicol, respectivamente. Los resultados se presentan a continuación.

3.3.1 Difracción de rayos-X

En la Fig. 21 se presentan los patrones de difracción de los compósitos resultantes. Ambos patrones de difracción contienen solamente los picos asociados a magnetita y plata, lo que indica que dentro de los productos recuperados no existe una alteración en la ruta de síntesis de la magnetita al incluir plata, es decir, no hay fases extra de óxido de hierro u óxidos de hierro y plata. Para el MP: TEG los picos son de menor intensidad debido a las bajas dimensiones en ambos materiales (28 nm de la plata y aproximadamente 10 nm de la magnetita).

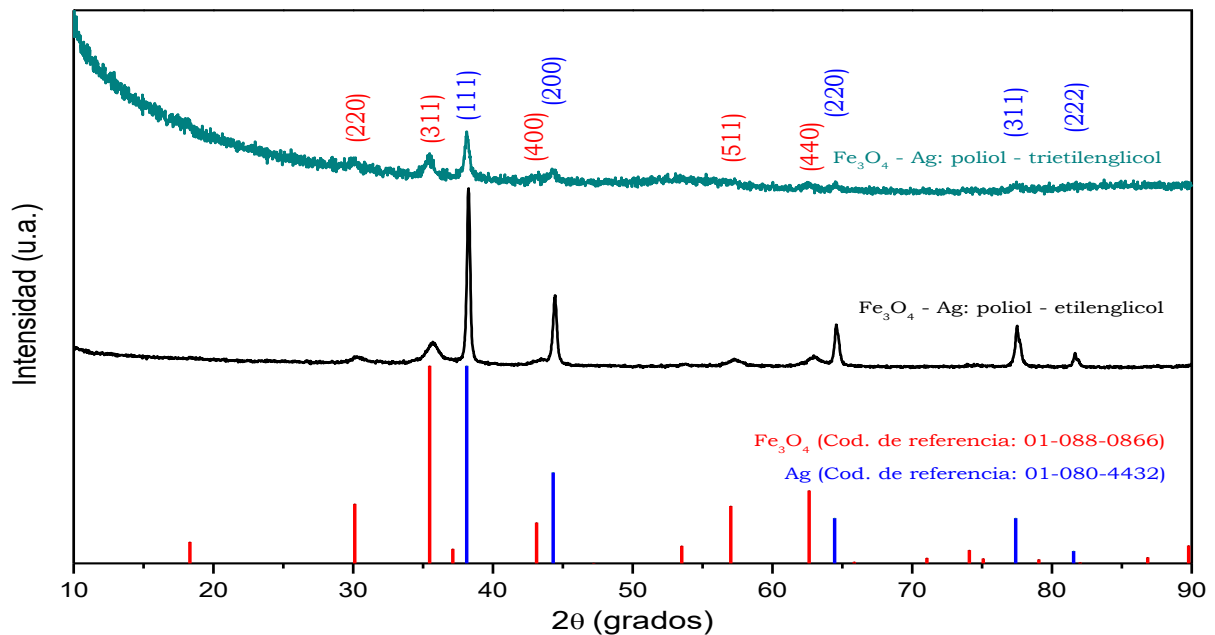


Figura 21 Patrón de difracción de rayos X de las muestras de los compósitos de magnetita usando las semillas de plata crecidas en EG y TEG.

3.3.2 SEM

Apoyándose de las imágenes SEM y el mapeo mostrado en la Fig. 22 y 23, podemos deducir que en la muestra MP: TEG las partículas de magnetita han crecido sobre las semillas de plata. El contraste nos permite discernir entre el tipo de partícula, siendo las partículas blancas de plata y las grises de magnetita. El efecto se presenta también en las muestras MP: EG, sin embargo, es más notorio para las MP: TEG, por lo que se prestará especial atención para este compuesto. Para el caso del mapeo de la muestra MP: TEG (Fig. 23), se observa que el elemento plata está concentrado en regiones específicas donde se encuentran las nanopartículas de plata, sin embargo, el Fe y O se ve distribuido en toda la imagen. Esto se debe a que las partículas de ferrita son muy pequeñas y dado que este análisis es volumétrico, el equipo no es capaz de discriminar nanopartícula a nanopartícula y lo toma como un volumen homogéneo de magnetita. Esto indica que las nanopartículas de Fe_3O_4 rodean en cúmulos a las partículas de Ag. La plata funge como centro de nucleación de las partículas de magnetita, observándose que las partículas de plata están decoradas con agregados de varias nanopartículas de magnetita formando compósitos del tipo frambuesa [35]. Además, la plata también provocó que las partículas de magnetita se aglomerasen alrededor de estas, el efecto es más notorio en el caso de las muestras compósitas usando TEG (Fig. 22C y 22D). El tamaño promedio de estos compósitos es de 57.55 nm como se puede apreciar en la Fig. 24, aunque es sólo una estimación general ya que debido a los agregados de nanopartículas de magnetita que se forman es complicado diferenciar entre una partícula compósita y otra.

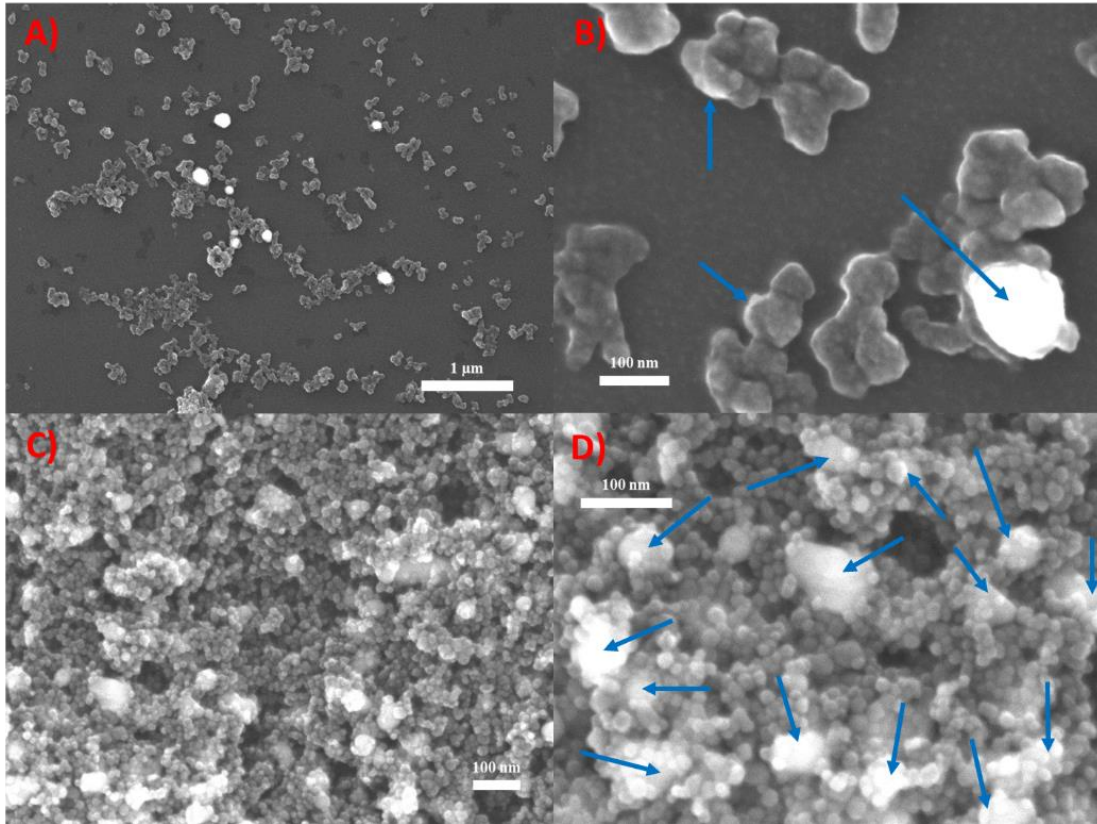


Figura 22 Imágenes SEM de los compósitos de $Fe_3O_4 - Ag$ usando como centros de nucleación las partículas de Ag crecidas en EG [A), B)] y TEG [C), D)]. Algunas partículas de plata se pueden apreciar como las más brillantes (se indican algunas con flechas).

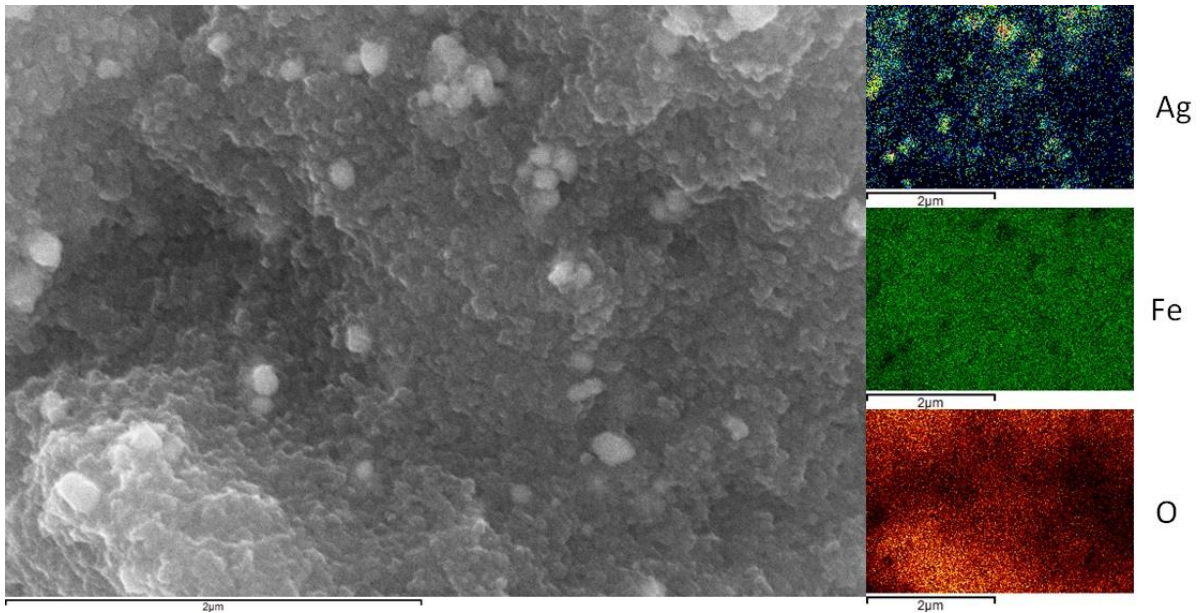


Figura 23 Mapeo de una región aleatoria del compósito MP: TEG.

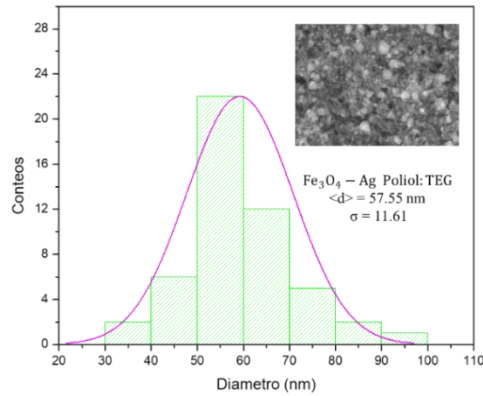


Figura 24 Distribución de tamaños de las partículas de Fe_3O_4 – Ag obtenidas usando semillas de Ag crecidas en TEG.

3.3.3 Curvas ZFC – FC

En la Fig. 25 se presentan las curvas ZFC – FC de los compósitos sintetizados, MP:EG y MP: TEG. En el caso del MP: EG, se encuentra la temperatura de bloqueo en 37.3 K; esto es, por debajo de esta temperatura de bloqueo la susceptibilidad es baja ya que las nanopartículas no se encuentran en equilibrio térmico y la magnetización se debe sólo al cambio en orientación de los dipolos magnéticos que no es significativo ya que los dipolos están bloqueados y no fácilmente cambian de dirección. Conforme la temperatura se incrementa, las nanopartículas entran al estado superparamagnético (por arriba de 37.3 K) alineándose estas con el campo externo aplicado con un incremento de la magnetización neta que no se ve afectada por la presencia de partículas de plata. Esto puede deberse a que como se observa en Fig. 22A de SEM, las nanopartículas de plata son lo suficientemente grandes (56.5 nm) para no formar agregados de nanopartículas de magnetita a su alrededor, manteniéndose muchas de estas partículas de Fe_3O_4 dispersas para generar el estado superparamagnético y tener una temperatura de bloqueo bien definida. Por otro lado, en la muestra MP: TEG no existe un máximo que indique la temperatura de bloqueo, es decir, no existe una clara transición ferrimagnética-superparamagnética, debido probablemente a la alta aglomeración de nanopartículas de magnetita alrededor de las nanopartículas de plata con tamaños de 28 nm que son menores a los de la muestra MP:EG donde las nanopartículas de plata son de 56.5 nm.

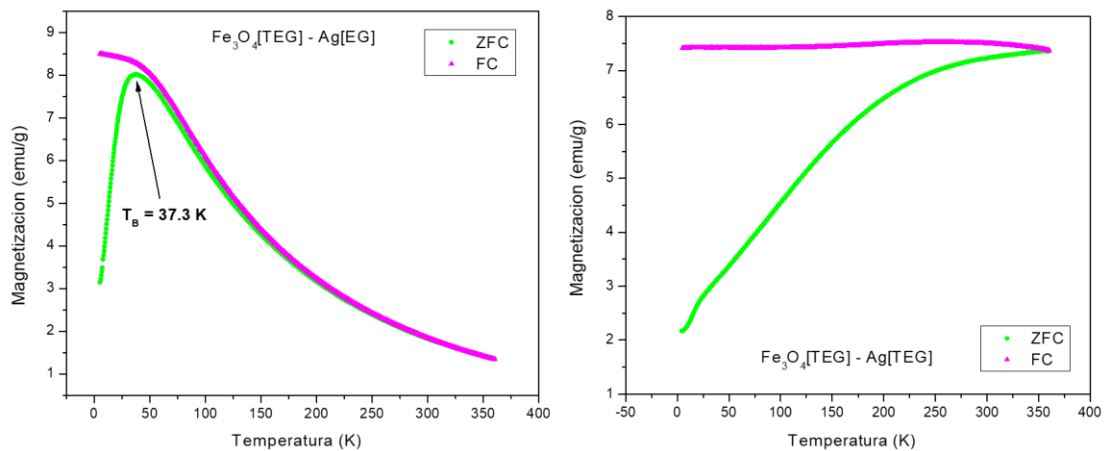


Figura 25 Curvas ZFC – FC de las compósitos MP: EG (izquierda) y MP: TEG (derecha).

3.3.4 Curvas MH

Tabla 2 Valores de M_s , M_r y H_c para los compósitos de magnetita con plata.

Compósito	Temperatura [K]	M_s $\left[\frac{\text{emu}}{\text{g}}\right]$	M_r $\left[\frac{\text{emu}}{\text{g}}\right]$	H_c [Oe]
MP: EG	10	55.12	7	166.18
	300	43.3	3.26	120
MP: TEG	10	54	12.98	346.58
	300	47.28	1.62	30.21

Las Fig. 26 y 27 muestra las curvas de histéresis MH de los compósitos MP: EG y MP: TEG, respectivamente. Los parámetros obtenidos de las curvas MH de las muestras (Fig. 26) se enlistan en la tabla 2. Ambos compósitos presentaron curvas de histéresis de un material ferrimagnético suave (curvas de la izquierda en las figuras 26 y 27). Las ampliificaciones de las curvas MH se muestran en las gráficas de la derecha de las figuras 26 y 27. En ambos casos se aprecia una disminución en los valores de magnetización espontánea M_s a 300 K y una reducción de los campos coercitivos. Aparentemente los campos coercitivos no son igual a cero, pero esto puede deberse sólo al número de puntos de medición en esa región cercana a cero. La curva ZFC-FC y la curva de histéresis HM del compósito MP: TEG parecen ser contradictorios, es decir, la primera indica que no hay una clara transición ferrimagnética-superparamagnética y la segunda sí. Esto abona a la discusión de si las curvas ZFC-ZFC son suficientes para determinar por medio de un máximo en la curva ZFC la temperatura de bloqueo y por lo tanto la transición al superparamagnetismo [36]. Sin embargo, se puede proponer que a pesar de que las nanopartículas de plata funcionan como centros de nucleación para las nanopartículas de magnetita y que como ya se explicó, además de esto, aglomeran a las nanopartículas magnéticas en toda la muestra, existen algunas que pudieran estar lo suficientemente dispersas para generar un estado superparamagnético, lo que se observa en la curva de histéresis MH.

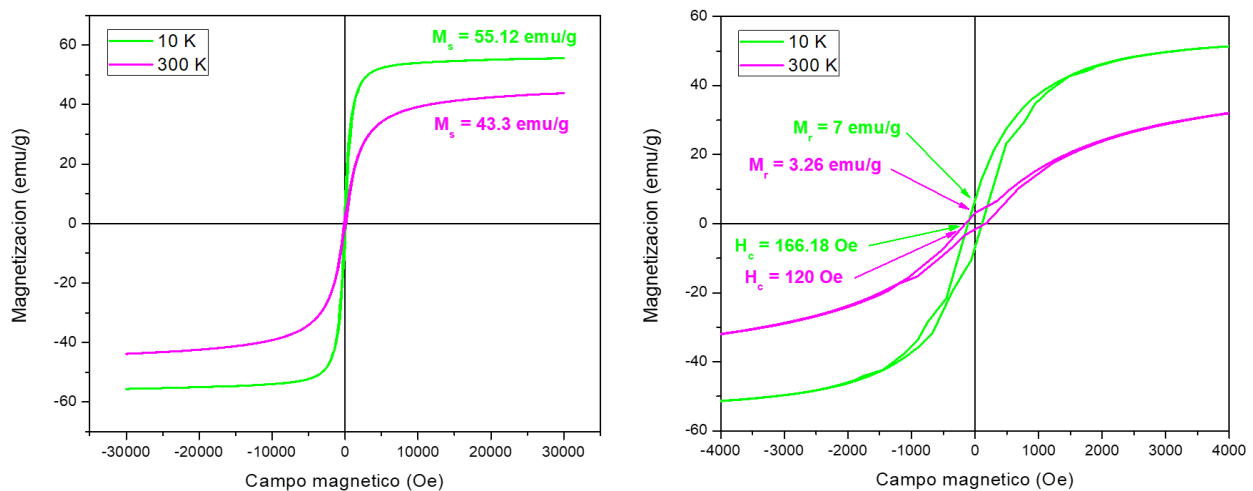


Figura 26 Curva MH del compósito MP: EG (izquierda). Curva MH en aumento para observar la histéresis (derecha).

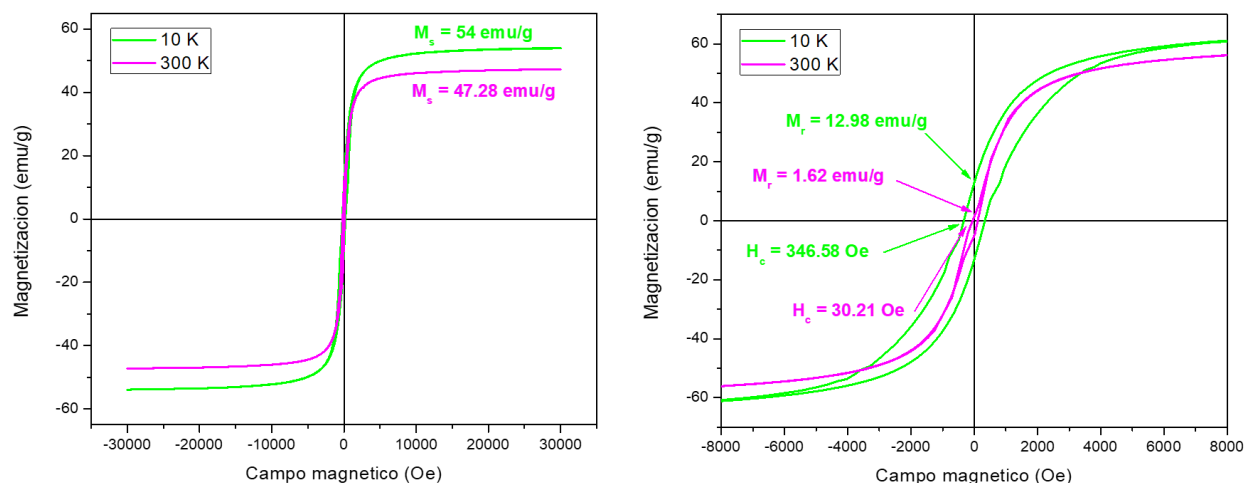


Figura 27 Curva MH del compuesto formado usando las nanopartículas de Ag crecidas en TEG (izquierda). Curva MH en aumento para observar la histéresis (derecha).

Resumiendo la sección 3.3, se formaron compósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ usando como semillas las nanopartículas de Ag sintetizadas usando como medio EG y TEG. Por DRX se observó que en ambos casos se formaron sólo las fases correspondientes al Fe_3O_4 y a Ag sin formación de aleaciones o fases no deseadas. Las micrografías SEM indicaron que sólo en el compuesto MP: TEG las nanopartículas de magnetita crecen alrededor de las nanopartículas de plata, aunque formando cúmulos. Para el caso de la muestra MP:EG se ven algunas nanopartículas de plata con nanopartículas de magnetita en su superficie, pero también muchas partículas de magnetita y plata separadas y dispersas. Esto se ve reflejado en los resultados de las mediciones magnéticas. En la muestra MP:EG la curva FC-ZFC indica que hay una transición al superparamagnetismo, pero la curva HM no muestra valores cero de H_c que confirmen el superparamagnetismo y para la muestra MP: TEG el caso es contrario. Debido a estos resultados es que se procede en la siguiente sección a analizar compósitos MP: TEG con diferentes concentraciones de plata.

3.4 Compósitos MP: TEG con diferentes concentraciones de plata

Dados los resultados de la sección anterior en donde se observó que las nanopartículas de plata además de funcionar como centros de nucleación para las nanopartículas de magnetita, también aglomeran a estas provocando efectos contradictorios entre las curvas ZFC-FC y las curvas HM (Fig. 25-27) respecto al estado superparamagnético de las muestras, se decidió fabricar compósitos de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ usando como medio de reacción trietilenglicol de acuerdo a lo descrito en la sección 2.4 para diferentes concentraciones de plata y se midieron sus propiedades magnéticas. La Fig. 28 muestra las curvas FC-ZFC para esas diferentes muestras que se nombrarán MP-X (X= 0.5, 2.5, 5 y 10 mL).

Todas las curvas FC-ZFC de los compósitos MP-X muestran máximos, indicando la transición ferrimagnética-superparamagnética, no importando la concentración de partículas de plata. Sin embargo, para los compósitos MP-0.5 a MP-5 las curvas FC-ZFC se intercambian alrededor del

máximo de la curva ZFC, es decir la magnetización es más alta en las curvas ZFC para este rango de temperaturas. Este fenómeno se ha observado anteriormente en otros materiales [37] y se asocia con una magnetostricción gigante [38] o con una fuerte interacción entre partículas [39]. Debido a que en este trabajo se ha observado que las nanopartículas de plata fungen como centro de nucleación de nanopartículas de magnetita, y además tienden a aglomerar a estas formando cúmulos, es de pensarse que en este caso el intercambio de las curvas FC-ZFC para ese rango de temperaturas se debe a una fuerte interacción entre partículas. Sin embargo, se abre una puerta para estudios posteriores de magnetostricción. Para la muestra MP-10 el comportamiento de las curvas FC-ZFC es el “normal” con una temperatura de bloqueo en 263 K. Finalmente, se muestran las curvas FC-ZFC para la plata la cual muestra un comportamiento magnético débil (es un diamagneto débil) muy diferente al de los compósitos.

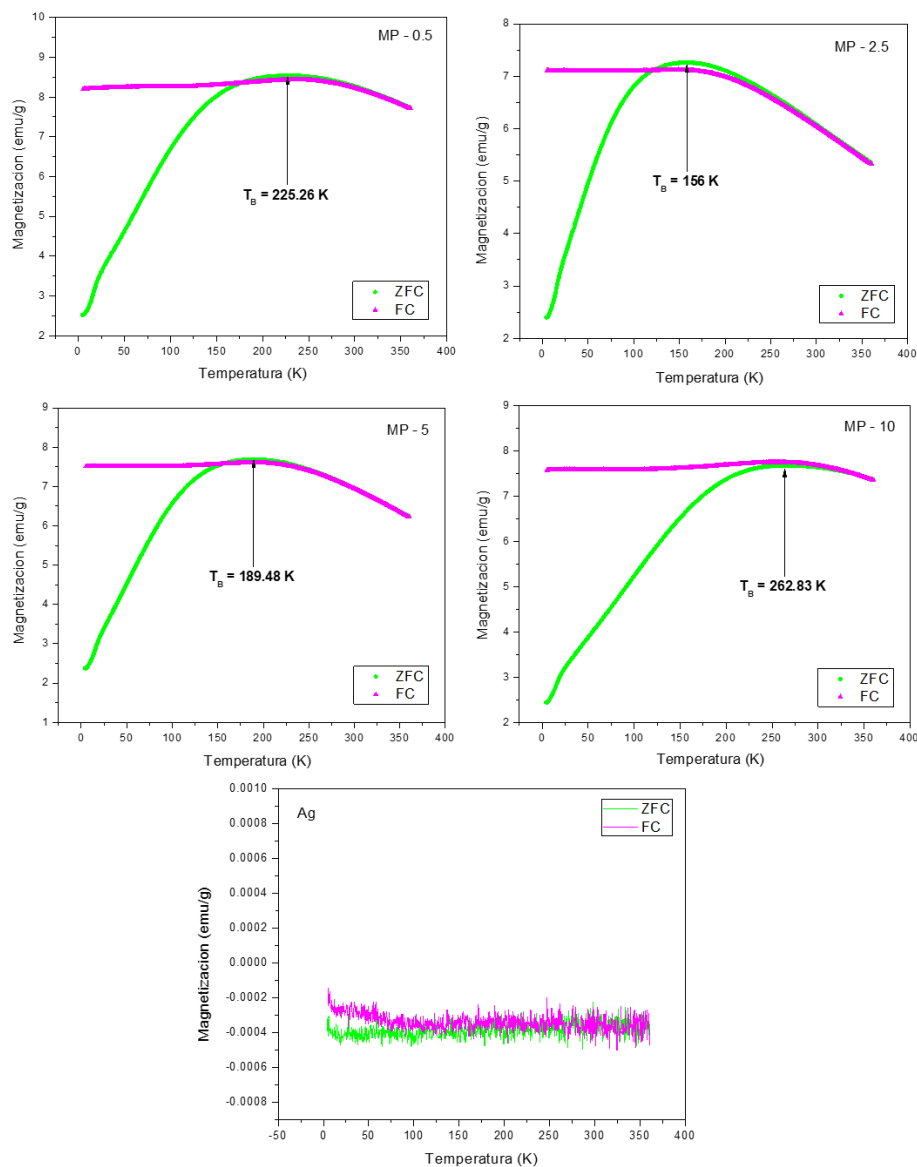


Figura 28 Curvas ZFC – FC de los compósitos MP-X, finalizando con la curva de nanopartículas de Ag puras.

Las figuras 29, 30 y 31 muestra las curvas de histéresis MH de los compósitos MP-X y de las partículas de Ag. A la izquierda la curva HM y a la derecha una ampliación en el centro de estas. Un resumen de los valores obtenidos es presentado en la tabla a continuación:

Tabla 3 Valores de M_s , M_r y H_c para los compósitos MP-X ($X=0.5, 2.5, 5$ y 10 ml).

Método	Temperatura [K]	M_s $\left[\frac{\text{emu}}{\text{g}}\right]$	M_r $\left[\frac{\text{emu}}{\text{g}}\right]$	H_c [Oe]
MP - 0.5	10	72	15.78	291.87
	300	62.22	8.33	107.95
MP - 2.5	10	73	12.76	243.89
	300	62.72	1.87	43.98
MP - 5	10	70.19	14.94	317.19
	300	59.91	0.99	25.32
MP - 10	10	74.81	15.75	299.86
	300	64.58	11.62	170.58

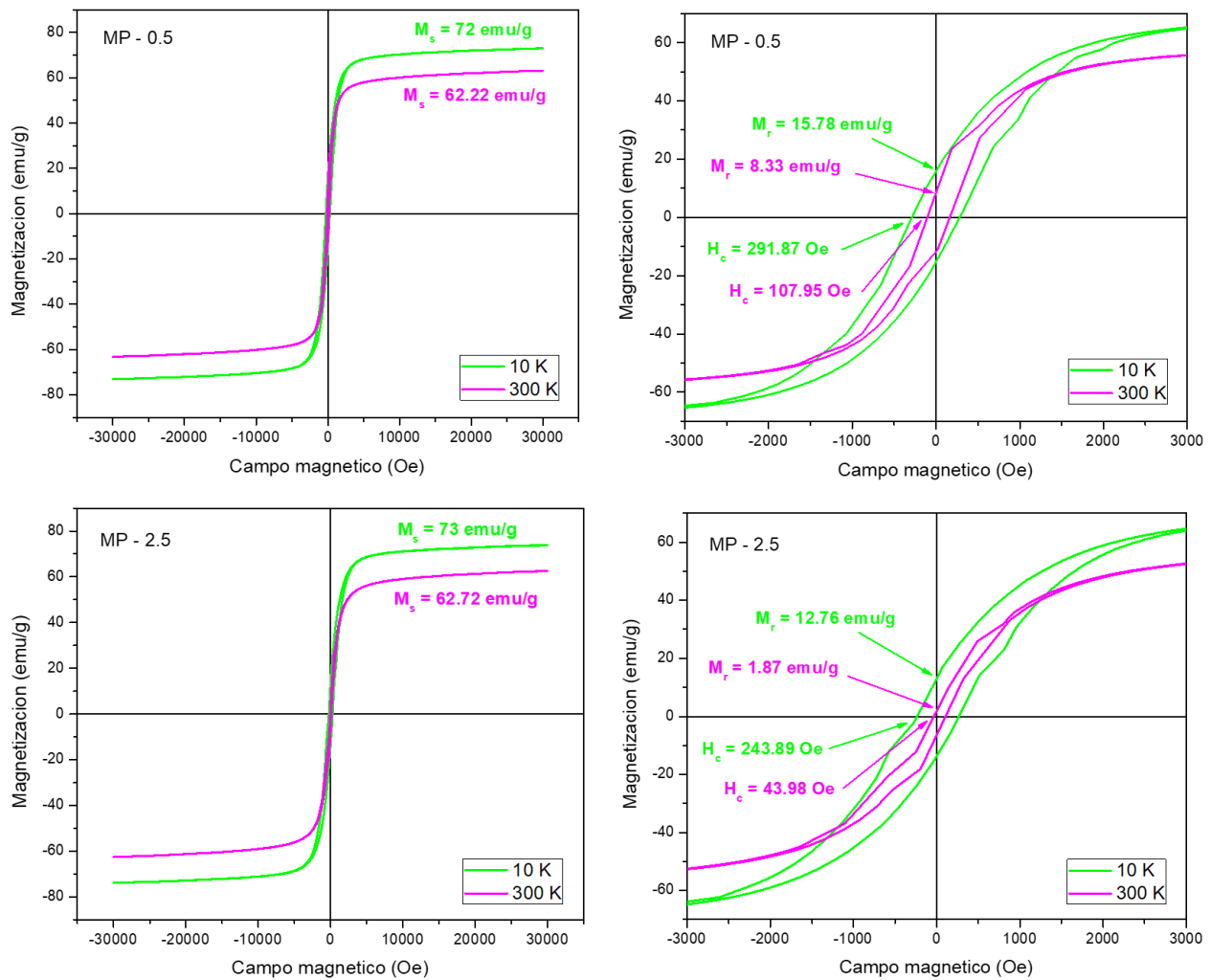


Figura 29 Curvas MH de los compósitos MP-0.5 y MP-2.5 (izquierda) y un aumento en el centro de los ciclos de histéresis respectivos (derecha).

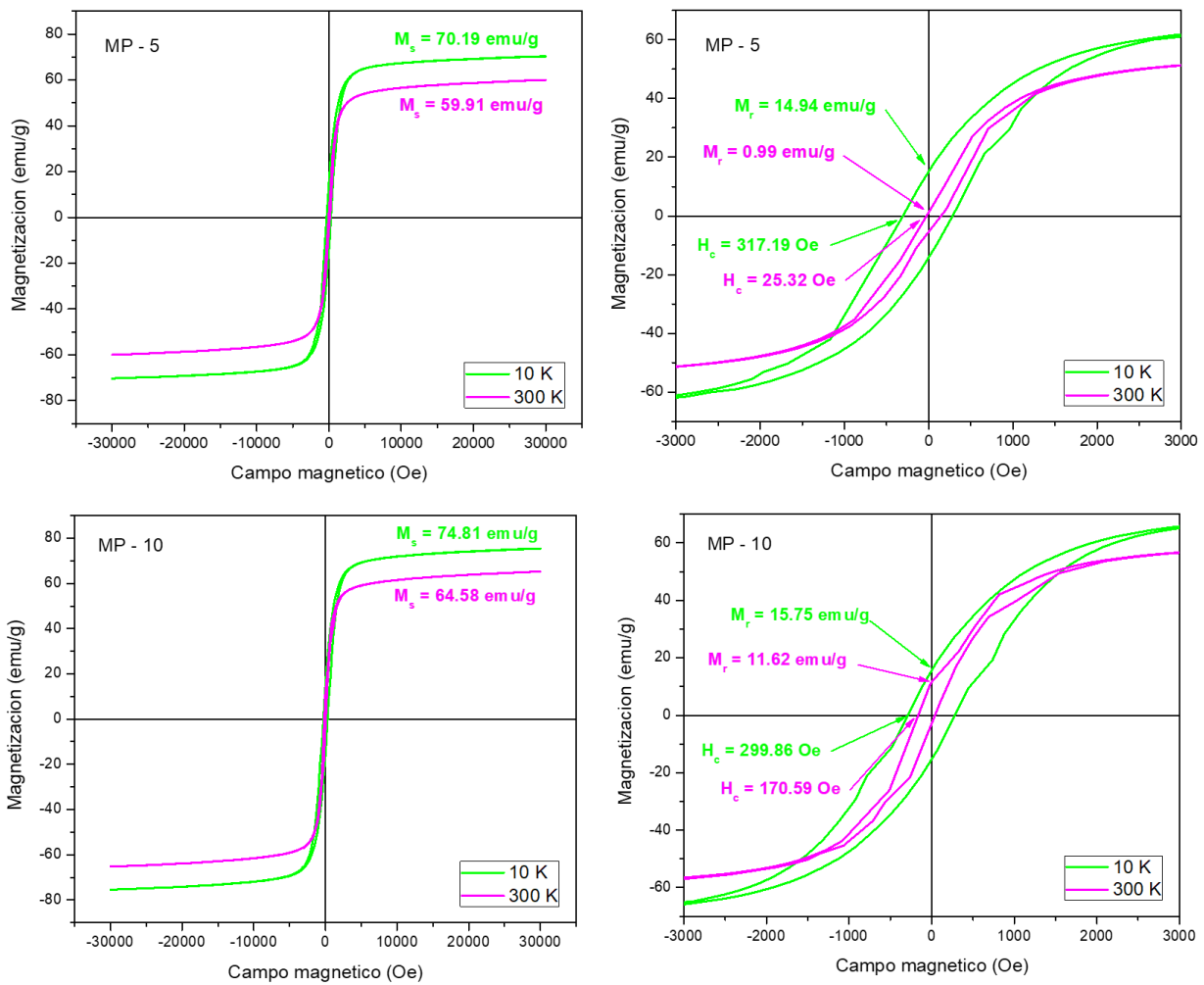


Figura 30 Curvas MH de los compósitos MP-5 y MP-10 (izquierda) y un aumento en el centro de los ciclos de histéresis respectivos (derecha).

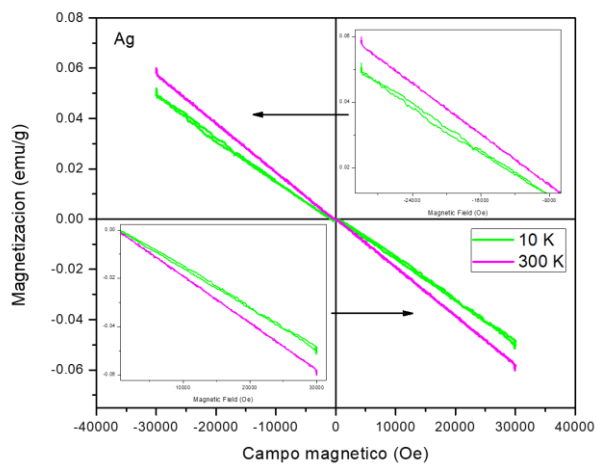


Figura 31 Curva MH de las nanopartículas de Ag obtenidas por poliol: TEG.

Las curvas MH de los compósitos MP-X se ven prácticamente inalteradas ante el cambio en la concentración de partículas de Ag, los valores de M_s no están muy alejados de los 92 emu/g reportados para la magnetita en bulto [9, 22]. En todos los casos los campos coercitivos tienden a ser pequeños en la temperatura de 300 K sin aparentemente llegar a ser cero, lo que puede deberse a lo ya descrito, la mayoría de las nanopartículas de magnetita tienden a aglomerarse debido a la presencia de plata limitando el comportamiento superparamagnético, que sin embargo sí se presenta en las curvas FC-ZFC producto de las nanopartículas que no están aglomeradas alrededor de la plata (ver Fig. 32). Finalmente, la curva MH de la plata pura, es una curva característica de un material diamagnético débil.

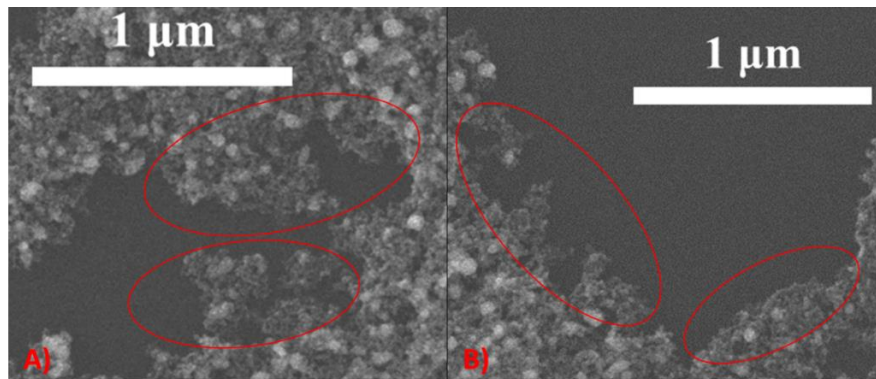


Figura 32 Imágenes SEM de la muestra MP: TEG. En ambas micrografías es posible notar zonas donde hay menor o nula concentración de partículas de Ag, estas zonas con Fe_3O_4 con baja aglomeración y/o sin estar unidas a centros de Ag son señaladas en óvalos rojos.

En resumen, la Fig. 33 muestra todas las curvas FC-ZFC para los compósitos MP-X. Es evidente que las diferentes concentraciones de plata no sólo varían las temperaturas de bloqueo, además, al aumentar la concentración de plata tiende a desaparecer la transición superparamagnética como producto de la aglomeración de partículas de magnetita, así como también por el carácter diamagnético de la plata.

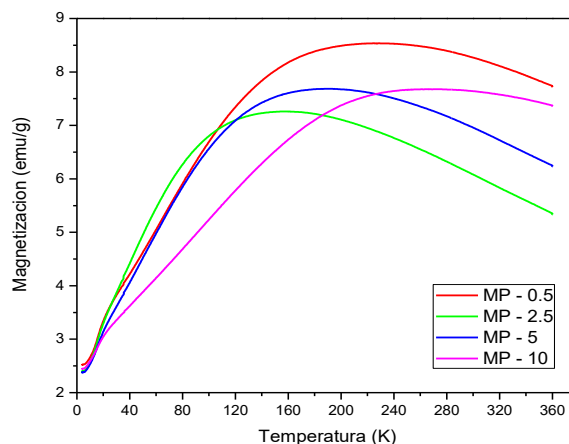


Figura 33 Curvas ZFC de los compósitos MP-X.

4 CONCLUSIONES

4.1 Conclusión General

El proceso de síntesis de compósitos de Fe_3O_4 -Ag por el método poliol, usando trietilenglicol como medio de reacción, es factible para la obtención de nanopartículas compósitas de magnetita con plata en tamaños nanométricos (~57.55 nm), que presentan una magnetización de saturación de 54 y 47.28 emu/g a 10 y 300 K respectivamente, pero que puede variar con la concentración de plata en el compósito debido a su naturaleza diamagnética y a que la plata genera agregados de magnetita a su alrededor. El método de crecimiento en un medio poliol (TEG) además de sencillo de realizar, es altamente reproducible y produce partículas con tamaños y morfologías uniformes, aunque el estado superparamagnético se ve afectado por la concentración de las partículas de plata, incluso a bajas concentraciones.

4.2 Conclusiones particulares

- » Si bien, usar como centro de nucleación nanopartículas de Ag de tamaños menores a 50 nm es una alternativa efectiva, también favorece en igual medida la aglomeración de nanopartículas de magnetita a su alrededor, generando agregados de nanopartículas de magnetita que afectan el fenómeno de superparamagnetismo al no presentar una temperatura de bloqueo clara en el análisis con las curvas ZFC-FC. Sin embargo, sí se observan curvas de histéresis MH con campos coercitivos, H_c , iguales a cero, producto de las nanopartículas de Fe_3O_4 dispersas fuera de los cúmulos alrededor de las nanopartículas de plata.
- » El uso de trietilenglicol genera partículas nanométricas, uniformes y es un proceso altamente reproducible, por lo que se utilizó para formar nanopartículas de Ag, Fe_3O_4 y los compósitos.
- » La formación de los compósitos Fe_3O_4 -Ag por el método poliol resultó mejor usando la plata como semilla para crecer magnetita y no magnetita para crecer plata. En este último caso se formaba un óxido de ferrita de plata mezclado con la magnetita.
- » La cantidad de plata en el compósito Fe_3O_4 -Ag afecta las propiedades magnéticas, no sólo por el carácter diamagnético de la plata, sino principalmente por la aglomeración de nanopartículas de magnetita que provoca una alta interacción entre los momentos magnéticos de las nanopartículas de Fe_3O_4 que incluso genera que en ciertos rangos de temperatura las curvas FC y ZFC se crucen.
- » Las aparentes contradicciones en los resultados obtenidos de las curvas FC-ZFC, donde se observa una transición superparamagnética-ferrimagnética, y las curvas de histéresis HM abonan en la discusión de los últimos años de si son suficientes las curvas FC-ZFC para determinar una temperatura de bloqueo y por lo tanto un estado superparamagnético. En este trabajo se observó que a pesar de que la plata aglomera nanopartículas de magnetita a su alrededor, quedan otras dispersas. Esto puede explicar por qué en las curvas FC-ZFC se observa la transición al estado superparamagnético, pero en las curvas HM este estado parece estar limitado al aglomerarse rápidamente estas partículas dispersas generando una alta interacción entre estas.

» La perspectiva de trabajo a futuro es principalmente seguir trabajando con las concentraciones de plata en la formación de compósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ y estudiar las propiedades magnéticas para tener mayor certeza de lo que ocurre, además de poder generar una mejor dispersión (con partículas de Jano) que puedan ser aplicadas en biomedicina.

5 REFERENCIAS

- [1] F. C. Adams, C. Barbante. “Nanoscience, nanotechnology and spectrometry”. *Spectrochim. Acta B*, vol. 86, pp. 3 – 13, 2013.
- [2] Y. Zhao, H. Xiao, X. He. *Big data analysis of nanoscience bibliometrics, patent, and funding data (2000-2019)*. 1st edition, Elsevier, 2021.
- [3] T.-D. Ngo. “Introduction to composite materials”. InTech Open, 2020.
- [4] A. H. Oh, H.-Y. Park, Y.-G. Jung, S.-C. Choi, G. S. An. “Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles of various size via the polyol method”. *Ceram. Int.*, vol. 46, pp. 10723 – 10728, 2020.
- [5] P. Shi, H. Zhang, H. Sun, Y. Lv, S. Li, S. Liang, G. Wang. “Microstructure evolution and SERS performance of self-formed Ag nanoparticles/Ag-27.9 at% Co-8.9 at% Zr alloy films”. *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 20, pp 1255 – 1265, 2022.
- [6] A. Grigoreva, E. Kolobova, E. Pakrieva, P. Mäki-Arvela, S. Kuznetsova, S. A. C. Carabineiro, N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, D. Y. Murzin. “Liquid-phase oxidation of betullin over supported Ag NPs catalyst: Kinetic regulaties, catalyst deactivation and reactivation”. *Mol. Catal.*, vol. 528, pp. 112461, 2022.
- [7] Z. Mei, D. Gao, D. Hu, H. Zhou, T. ma, L. Huang, X. Liu, R. Zheng, H. Zheng, P. zhao, J. Zhou, Z. Sheng. “Activatable NIR-II photoacoustic imaging and photochemical synergistic 37therapy of MRSA infections using miniature Au/Ag nanorods”. *Biomat.*, vol. 251, pp. 120092, 2020.
- [8] F. Jiang, W. Zhu, C. Zhao, Y. Li, P. Wei, T. Wan, H. Ye, S. Pan, F. Ren. “A strong wear-and corrosion-resistant, and antibacterial Co-30 at.% Cr-5 at.% Ag ternary alloy for medical implants”. *Mat. Des.*, vol. 184, pp. 108190, 2019.
- [9] K. N. Koo, A. F. Ismail, M. H. D. Othman, M. A. Rahman, T. Z. Sheng. “Preparation and characterization of superparamagnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles: A short review”. *Mal. J. Fund. Appl. Sci.*, vol. 15, pp. 23 – 31, 2019.
- [10] V. Cazzagon, E. Giubilato, L. Pizzol, C. Ravagli, S. Doumett, G. Baldi, M. Blosi, A. Brunelli, C. Fito, F. Huertas, A. Marcomini, E. Semenzin, A. Zabeo, I. Zanoni, D. Hristozov. “Accopational risk of nano-biomaterials: Assessment of nano-enabled magnetite contrast agent using the BIORIMA Decision Support System”. *Nanoimpact.*, vol. 25, pp. 100373, 2022.

- [11] S. A. Maboundi, S. A. Shojaosadati, F. Aliakbari, A. Arpanei. “Theranostic magnetite cluster@silica@albumin double-shell particles as suitable carriers for water-insoluble drugs and enhanced T2 MR imaging contrast agents”. *Mat. Sci. Eng. C.*, vol. 99, pp. 1485 – 1492, 2019.
- [12] A. F. R. Rodriguez, C. C. dos Santos, K. Lüdtke-Buzug, A. C. Bakenecker, Y. O. Chaves, L. A. M. Mariúba, J. V. Brandt, B. E. Amantea, R. C. de Santana, R. F. C. Marques, M. Jafelicci Jr, M. A. Morales. “Evaluation of antiplasmodial activity and cytotoxicity assays of amino acids functionalized magnetite nanoparticles: Hyperthermia and flow cytometry applications”. *Mat. Sci. Eng. C.*, vol. 125, 2021.
- [13] J.-Z. Sun, Y.-C. Sun, L. Sun. “Synthesis of surface modified Fe₃O₄ super paramagnetic nanoparticles for ultrasound examination and magnetic resonance imaging for cancer treatment”. *J. Photochem. Photobiol. B*, vol. 197, 2019.
- [14] K. Momma, F. Izumi. “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data.”. *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, pp. 1272 – 1276, 2011.
- [15] Bragg, W. H. *The Structure of Magnetite and the Spinel*. Nature, London, 1915.
- [16] B. M. Moskowitz. *2. Classes of Magnetic Materials*. Institute for Rock Magnetism, University of Minnesota [online]. Available on: <https://cse.umn.edu/irm/2-classes-magnetic-materials>.
- [17] A. P. Guimarães. *Principles of nanomagnetism*. 1st edition, Springer, 2009.
- [18] J. Coey. *Magnetism and magnetic materials*. 1st edition, Cambridge University Press, 2010.
- [19] U. A. *Hysteresis*. Encyclopaedia Britannica [online]. Available on: <https://www.britannica.com/science/hysteresis>.
- [20] Marghussian, V. *Magnetic Properties of Nano-Glass Ceramics*. *Nano-Glass Ceramics*, pp. 181–223, 2015.
- [21] Sechovský, V. *Magnetism in Solids: General Introduction*. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 5018 – 5032, 2001.
- [22] M. Getzlaff. *Fundamentals of magnetism*. 1st edition, Springer, 2008.
- [23] U. A. *Ley de Curie – Weiss [online]*. Available on: https://hmong.es/wiki/Curie-Weiss_law.
- [24] D. Jiles. *Introduction to magnetism and magnetic materials*. 1st edition, Spriger, 1991.
- [25] [8] A. H. Oh, H.-Y. Park, Y.-G. Jung, S.-C. Choi, G. S. An. “Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles of various size via the polyol method”. *Ceram. Int.*, vol. 46, pp. 10723 – 10728, 2020.
- [26] T. E. P. Alves, C. Kolodziej, C. Burda, A. Franco Jr. “Effect of particle shape and size on the morphology and optical properties of zinc oxide synthesized by the polyol method”. *Mat. & Des.*, vol. 146, pp. 125 – 133, 2018.
- [27] E. V. G. Ramirez, S. A. S. Hernandez, J. J. M. Rodríguez, G. Díaz, M. I. A. Carrasco, J. A. R. Esqueda. “Nonlocality in Ag nanocubes: dependence on the concentration and incident wavelength”. *Mater. Res. Express*, vol. 6, pp. 125006, 2019.

- [28] T. N. Trung, V. K. Arepalli, R. Gudala, E.-T. Kim. “Polyol synthesis of ultrathin and high-aspect-ratio Ag nanowires for transparent conductive films”. *Mat. Lett.*, vol. 194, pp. 66 – 69, 2017.
- [29] Z. Yi, X. Xu, X. Tan, L. Liu, W. Zhang, Y. Yi, J. Luo, W. Yao, Y. yi, T. Duan, Y. Tang. “Microwave-assisted polyol method rapid synthesis of high quality and yield Ag nanowires”. *Surf. Coat. Tech.*, vol. 327, pp. 118 – 125, 2017.
- [30] F. A. Cardona, N. G. M. Aguilar, J. O. Estevez, U. Pal, M. A. M. Rojas, U. S. Kuri. “Variations in magnetic properties caused by size dispersión and particle aggregation on CoFe_2O_4 ”. *Spring. Nat. Appl. Sci.*, vol. 412, pp. 101007, 2019.
- [31] S. A. S. Hernández, “Nanoestructuras de plata: Propiedades ópticas de nanocubos y estudio del efecto plasmónico en las propiedades catalíticas de partículas soportadas en SiO_2 ” Tesis de doctorado. Instituto de Física, UNAM, CDMX., 2018.
- [32] F. A. Cardona. “Síntesis controlada de nanopartículas magnético-luminiscentes de Fe_3O_4 - $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ por descomposición térmica”. Tesis de maestría. Instituto de Física LRT, BUAP, Puebla, Mex., 2019.
- [33] A. H. Oh, H.-Y. Park, Y.-G. Jung, S.-C. Choi, G. S. An. “Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles of various size via the polyol method”. *Ceram. Inter.*, vol. 46, pp. 10723 – 10728, 2020.
- [34] D. Maity, P. Chandrasekharan, C.-T. Yang, K.-H. Chuang, B. Shuter, J.-M. Xue, J. Ding, S.-S. Feng. “Facile synthesis of water-stable magnetite nanoparticles for clinical MRI and magnetic hyperthermia applications”. *Nanomed.*, vol. 5, pp. 1571 – 1584, 2010.
- [35] Deng, R., Liang, F., Qu, X., Wang, Q., Zhu, J., & Yang, Z. “Diblock Copolymer Based Janus Nanoparticles”. *Macromol.*, vol. 48, pp. 750 – 755, 2015.
- [36] I. J. Bruvera, P. M. Zélis, M. P. Catalatayud, G. F. Goya, F. H. Sánchez, “Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: the good, the bad, and the ugly”. *J. Appl. Phys.*, vol. 118, pp. 184304, 2015.
- [37] U. S. Kuri, J. O. Estevez, N. R. S. González, U. Pal, “Large magnetostriction in chemically fabricated CoFe_2O_4 nanoparticles and its temperature dependence”. *J. Mag. Mag. Mat.*, vol. 460, pp. 141-145, 2018.
- [38] B. C. Zhao, Y. Q. Ma, W. H. Song, Y. P. Sun, “Magnetization steps in the phase separated manganite $\text{La}_{0.275}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ ”, *Phys. Let. A.*, vol. 354, pp. 472-476, 2006.
- [39] R. W. Chantrell, N. S. Walmsley, “Theoretical studies of the field-cooled and zero-field cooled magnetization of interacting fine particles”, *J. Appl. Phys.*, vol 85, pp. 4340, 1999.

Parte de los resultados de esta tesis fueron presentados en el congreso:



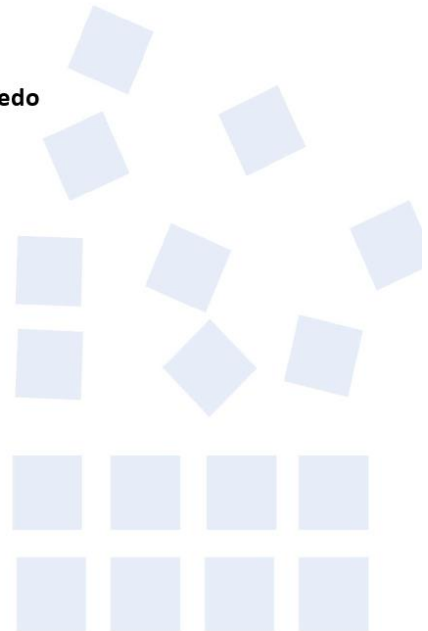
August 2022

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Jesús Rodríguez Mera, Ulises Salazar Kuri, Sergio Alberto Sabinas Hernández* presented the contribution: **FABRICATION OF $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ag$ NANOPARTICLES. IN SEARCHING FOR THE BEST SYNTHESIS METHOD** as Poster modality, in the *A5. Nano-Alloys: Theory, Synthesis & Characterization* Symposium at the **XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials** held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2022.

Sincerely,

Patricia del Carmen Zambrano Robledo
President



6 ANEXO 1

6.1 Ruta 1: Formación de compósitos Fe_3O_4 -Ag usando nanopartículas de Fe_3O_4 como semillas para crecer Ag

Para cumplir con el objetivo de este trabajo de fabricar compósitos Fe_3O_4 -Ag se hicieron diferentes intentos, el primero fue usar nanopartículas de magnetita como semilla y dispersarlas en el medio de reacción para la síntesis de las nanopartículas de plata. Se usaron nanopartículas de Fe_3O_4 obtenidas por poliol: EG para introducirlas en el medio de reacción de la Ag poliol: EG y formar partículas híbridas de forma definida. A continuación, se presentan los resultados.

6.1.1 Difracción de rayos-X

La Fig. 34 muestra el patrón de difracción de los compósitos obtenidos. Se observan picos asociados a la magnetita, plata, y también a una fase asociada a un óxido de AgFeO_2 (Ficha PDF: 00-021-1080). Esto indica que se está formando una fase no deseada por lo que el uso de esta ruta de síntesis para la formación de compósitos Fe_3O_4 -Ag no es recomendable.

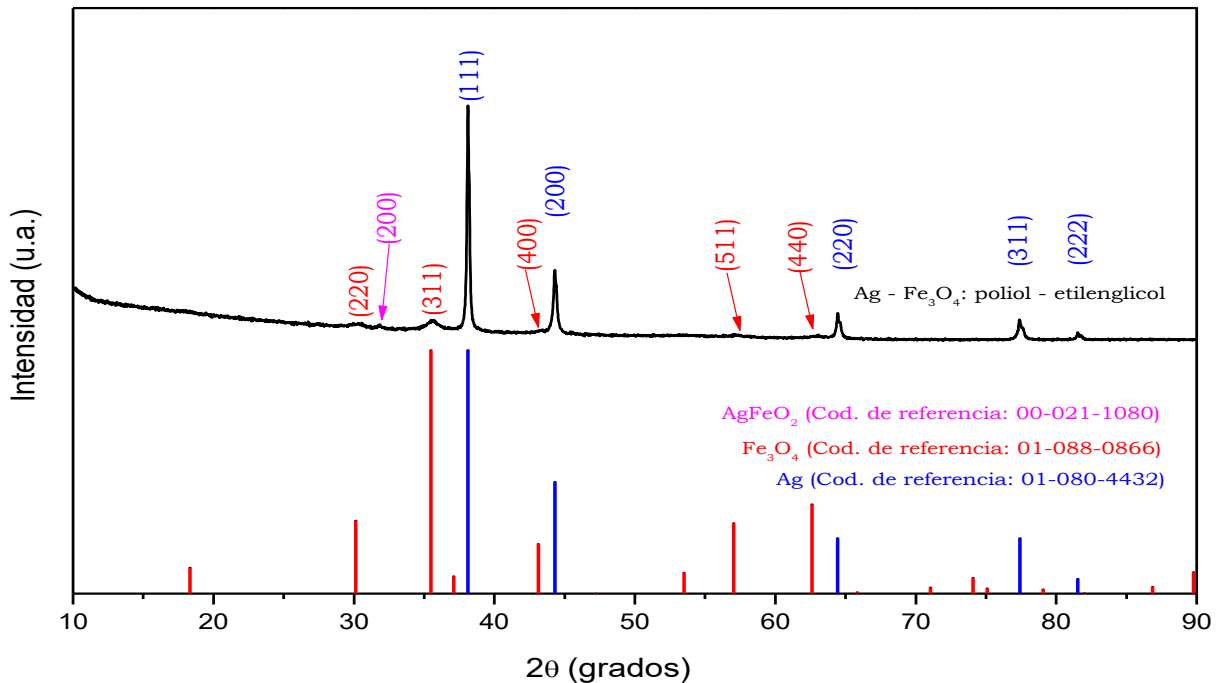


Figura 34 Patrón de difracción de rayos X de las muestras de los compósitos de Fe_3O_4 -Ag usando las semillas de Fe_3O_4 introducidas en el medio de reacción de la plata.

6.1.2 SEM

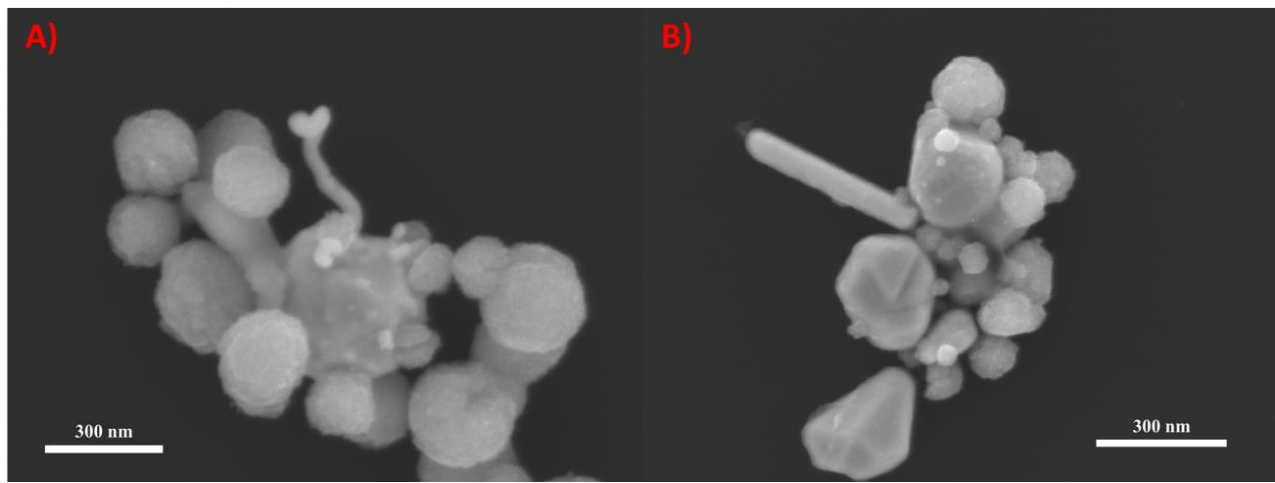


Figura 35 Imágenes SEM de los compósitos formados siguiendo la ruta 1.

La Fig. 35 muestra las micrografías SEM tomadas en diferentes regiones para los compósitos fabricados siguiendo la ruta 1. Las partículas formadas no poseen una morfología uniforme, es posible observar esferas, semi poliedros, barras, partículas amorfas e incluso pequeños filamentos (Fig. 35A); los tamaños, incluso entre morfologías del mismo tipo, varían bastante y no existe un contraste definido entre las partículas que permita diferenciar en un análisis sencillo si pertenecen a diferentes materiales lo cual se debe probablemente a que se formó un óxido de plata y hierro.

Las caracterizaciones magnéticas no procedieron para esta ruta de síntesis ya que no se tienen resultados satisfactorios, la existencia de un óxido de hierro-plata y las morfologías diversas fueron prueba concluyente para no proseguir por este camino.



BUAP

Oficio No. IF-SACAD010/2023

Asunto: Oficio de modalidad de titulación.

MTRO. RICARDO VALDERRAMA VALDEZ

Director de Administración Escolar
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Presente

El que suscribe, Director del Instituto de Física "Ing. Luis Rivera Terrazas", le informo que **JESÚS RODRÍGUEZ MERA**, matrícula: **220470497**, presentará y defenderá su examen de grado de **MAESTRÍA EN CIENCIAS (EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)** en la **MODALIDAD DE PRESENTACION DE TESIS**, cuyo título es: **"SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS COMPÓSITAS MAGNETO-METÁLICAS DE Fe₃O₄-Ag POR EL MÉTODO POLIOL"**, que se llevará a cabo el día **lunes 30 de enero de 2023 a las 16:00 horas**, en el auditorio de este Instituto. El Jurado Examinador estará integrado por:

Dr. Umapada Pal.	Presidente
Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez.	Secretario
Dra. Minerva González Melchor.	Vocal
Dr. Ulises Salazar Kuri.	Vocal

Sin otro asunto que el particular, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"
Puebla, Pue., a 18 de enero de 2023

DR. FELIPE PÉREZ RODRÍGUEZ
DIRECTOR



DR*FPR/DRA*MBR/LAE*mhr

Instituto de Física
"Luis Rivera Terrazas"

Av. San Claudio esq. 18 Sur, Edif. IF1,
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel
Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00 Ext. 5610, 5611, 2008