

Síntesis y estudio de propiedades estructurales y magnéticas de ferritas $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0-0,9$)

Synthesis and study of structural and magnetic properties of $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0-0,9$)

Pamela Yajaira Reyes-Rodríguez¹, Dora Alicia Cortés-Hernández¹, José Concepción Escobedo-Bocado¹, José Manuel Almanza-Robles¹, Javier Sánchez¹, Laura Elena De León-Prado¹, Juan Méndez-Nonell², Gilberto Francisco Hurtado-López³

¹Cinvestav-Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica, 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, CP 25900, Saltillo, Coahuila, México.

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Ave. Miguel de Cervantes #120, Complejo Industrial Chihuahua, CP 31109, Chihuahua, México.

³ Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo #140, CP 25294, Saltillo, Coahuila, México.

e-mail: pamela2244_4@hotmail.com

RESUMEN

Actualmente las nanopartículas magnéticas a base de óxido de hierro son utilizadas en diversas aplicaciones en las áreas de ciencia y tecnología, principalmente por sus propiedades magnéticas. Asimismo, estos materiales son utilizados en aplicaciones biomédicas tales como en la obtención de imágenes por resonancia magnética, hipertermia magnética, liberación de fármacos, etc. En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de ferritas de Mg y Zn con composición química $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0-0,9$) mediante el método de descomposición térmica (DT). Se utilizaron acetilacetatos metálicos (Mg, Zn y Fe) como reactivos y ácido oleico/feniléter como medio de reacción. Los materiales obtenidos se caracterizaron utilizando las técnicas de difracción de rayos X (DRX), magnetometría de muestra vibrante (MMV), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) y microscopía electrónica de transmisión (MET). Los patrones de difracción de rayos X de los materiales obtenidos muestran la formación de una única fase cristalina con estructura de espinela inversa correspondiente a una ferrita de magnesio (JCPDS 88-1935). Las propiedades magnéticas, tales como magnetización de saturación (M_s), magnetización remanente (M_r) y campo coercitivo (H_c) de las ferritas Mg-Zn fueron evaluadas mediante MMV. Se encontró que la M_s aumenta a medida que se incrementa el contenido de Zn^{2+} alcanzando valores de 20,22 a 40,30 emu/g, dicho cambio se atribuye a la variación de la distribución de los cationes presentes en la estructura de espinela. Mediante FT-IR y MET se determinó que las partículas sintetizadas poseen un recubrimiento superficial de ácido oleico, una morfología cercana a la esférica y un tamaño de partícula inferior a los 10 nm. De estos resultados se confirma la viabilidad de la incorporación de iones Zn dentro de la estructura cristalina de $MgFe_2O_4$ utilizando el método de DT, obteniéndose ferritas potencialmente utilizables en aéreas biomédicas.

Palabras clave: Ferritas, Descomposición térmica, Ácido oleico, Propiedades magnéticas.

ABSTRACT

Nowadays, iron oxide based magnetic nanoparticles are used in several science and technology applications due to their magnetic properties. Likewise, these materials are used in biomedical applications such as contrast agents for magnetic resonance imaging, magnetic hyperthermia, targeted drug delivery, etc. In this work, the synthesis and characterization of Mg, Zn-containing ferrites with the chemical formula of $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (0-0,9) were performed. Synthesis was carried out by thermal decomposition method (DT) using metal acetylacetonates (Mg, Zn and Fe) as reactants and oleic acid/phenyl-ether as reaction medium. The obtaining materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetometry (VSM), Fourier trans-

form infrared spectroscopy (FT-IR) and transmission electron microscopy (TEM). The X-ray diffraction patterns of the materials obtained exhibited the formation a single crystalline phase with an inverse spinel structure that corresponds to a magnesium ferrite (JCPDS 88-1935). Magnetic properties of obtained ferrites, such as saturation magnetization (M_s), remanent magnetization (M_r) and coercive field (H_c) were also evaluated by VSM. M_s increased as Zn^{2+} content was increased, reaching values within 20,22 to 40,03 emu/g, this increase was attributed to the variation of the cations distribution in the spinel structure. FT-IR and TEM results demonstrated that the synthesized nanoparticles have an oleic acid coating, an average size below 10 nm and morphology close to the spherical. According to these results it is possible to incorporate Zn^{2+} into a crystalline structure of $MgFe_2O_4$, by this particular DT method, obtaining ferrites potentially viable for biomedical applications.

Keywords: Ferrites, Thermal decomposition, Oleic acid, Magnetic properties.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales a base de óxido de hierro, tales como magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) son de gran interés debido a su biocompatibilidad y alta estabilidad química en condiciones fisiológicas, las cuales las hacen ideales para su aplicación en áreas biomédicas [1-3]. Para este fin, estos materiales deben poseer un tamaño de partícula nanométrico (30-50 nm), un comportamiento superparamagnético y la capacidad de dispersarse en condiciones fisiológicas, entre otras [3]. Sin embargo, una de las principales limitaciones del uso de estos materiales en condiciones biológicas es la capacidad de aglomeración que presentan debido a fuertes interacciones magnéticas dipolo-dipolo en la superficie de las nanopartículas. Para tratar de disminuir la repulsión electrostática entre las partículas se ha recurrido a la utilización de recubrimientos superficiales, entre los que se encuentran agentes tensoactivos, surfactantes, polímeros, liposomas, etc., [4,5].

El ácido oleico (AO) ha sido ampliamente utilizado para la estabilización de nanopartículas magnéticas (NPMs) debido a que forma una densa monocapa protectora en la superficie de las NPMs mediante la unión química del ácido carboxílico y el óxido de hierro. Uno de los métodos de síntesis que ha resultado ser altamente eficaz para la obtención de NPMs recubiertas con AO es el de descomposición térmica (DT) [2,6]. Este método consiste en la descomposición de precursores organometálicos en forma de acetilacetonatos, acetatos, oleatos, etc., en presencia de un disolvente con alto punto de ebullición (dibencileter, fenil éter, etc.) y un agente protector (AO) [7,8]. En el presente trabajo se presenta la síntesis y caracterización de NPMs de Fe-Mg-Zn mediante el método DT y utilizando AO como agente protector, con el objetivo de estudiar el efecto del ion Zn^{2+} sobre la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de la ferrita de magnesio ($MgFe_2O_4$).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En un matraz de 3 bocas de 250 mL de capacidad se colocó una mezcla de 2 mL de AO y 55 mL de feniléter, además de cantidades estequiométricas de los siguientes precursores metálicos en forma de acetilacetonatos: $Fe(C_5H_7O_2)_3$, $Mg(C_5H_7O_2)_2$ y $Zn(C_5H_7O_2)_2$, con una relación molar de 2:1 (Fe:Mg-Zn). Posteriormente, el matraz se adaptó a un sistema a reflujo y la mezcla de reacción se calentó a 250 °C por un tiempo de 60 minutos para promover la formación del material. El producto obtenido se lavó en repetidas ocasiones con etanol y se dejó secar a temperatura ambiente para su caracterización, mediante DRX (X'pert, Philips 3040), mediante la cual se determinó la estructura cristalina, el parámetro de red y el tamaño de cristalita. La evaluación de las propiedades magnéticas (M_s , M_r y H_c) se realizó mediante la técnica de MMV (Quantum Design, 6000) a una intensidad de campo magnético constante de 12 kOe a temperatura ambiente. Las muestras seleccionadas se caracterizaron por FT-IR (Nicolet Gemini, 550C) y MET-EDS (Titan 80-300) para la determinación de tamaño, morfología y composición química.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se presentan los patrones de DRX de las muestras sintetizadas ($x= 0, 0,2, 0,4, 0,6$ y $0,8$ de Zn^{2+}). La identificación del material se realizó en base a la carta JCPDS 88-1935, la cual corresponde a una ferrita de $MgFe_2O_4$. El parámetro de red (a) para cada una de las muestras fue calculado a partir de la técnica de DRX (Tabla 1), utilizando el espacio interplanar (d) y los planos hkl del pico de difracción más intenso [9]. De estos resultados se puede observar que el valor de a presenta un comportamiento no lineal y se encuentra en el rango de 8,384 a 8,415 Å. Esta variación puede ser atribuida al reemplazo de iones Mg^{2+} (0,66 Å) por iones Zn^{2+} (0,82 Å) con diferente tamaño de radio iónico y a la redistribución de los iones Fe^{3+} (0,67 Å) en los sitios intersticiales de la estructura de la espinela [9-12].

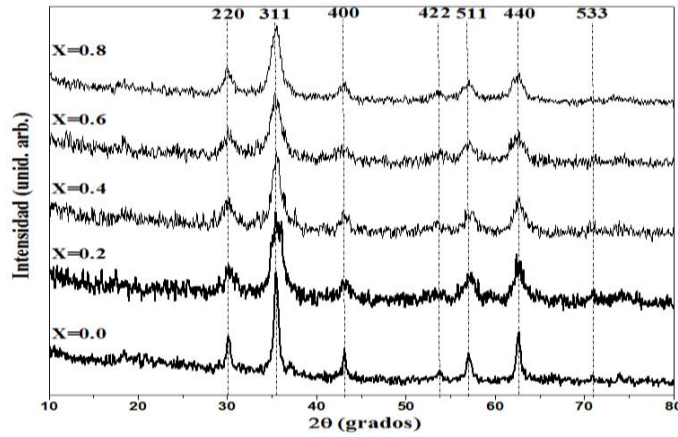


Figura 1: Patrones de DRX de las ferritas $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4, 0,6$ y $0,8$ de Zn^{2+}).

Los parámetros magnéticos (M_s , M_r y H_c) y el tamaño de cristalita (D , calculado mediante la ecuación de Scherrer [13]) son presentados en la Tabla 1, en donde se puede observar que los valores de D y a y los parámetros magnéticos varían con el grado de sustitución catiónico. Un incremento en los valores de M_s fue alcanzado por las muestras cuando x aumentó desde 0 y hasta 0,3 de Zn^{2+} (20,22-40,30 emu/g) para posteriormente disminuir a partir de $x \geq 0,4$. Se sabe que la magnetización de saturación que puede ser alcanzada por las NPMs depende directamente de la diferencia entre los momentos magnéticos netos de las sub-redes A (sitios tetraédricos) y B (sitios octaédricos) de la espinela [12,14] y que para el caso de las ferritas Fe-Mg-Zn este valor dependerá de la presencia de los iones Fe^{3+} en ambas sub-redes y de su constante reordenamiento debido a la presencia de los iones no-magnéticos (Mg^{2+} y Zn^{2+}) [14, 15]. Adicionalmente se ha reportado que el catión Zn^{2+} tiene preferencia a ocupar sitios A y a migrar a sitios B cuando $x \geq 0,4$, promoviendo que los iones Fe^{3+} cambien su posición y el momento magnético neto varíe [16], lo cual explica la variación en los valores de M_s reportados en este trabajo. En la figura 2(a) se presentan los ciclos de histéresis de las ferritas sintetizadas que presentaron los más altos valores de M_s ($Mg_{0,9}Zn_{0,1}Fe_2O_4$ y $Mg_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$), en donde se puede observar que presentan un comportamiento ferrimagnético y valores de M_r y H_c adecuados para su posible aplicación en áreas médicas.

Tabla 1: Propiedades magnéticas, tamaño de cristalita (D) y parámetro de red (a) de las ferritas $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0-0,9$ de Zn^{2+}).

MUESTRA (x)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	D (nm)	a (Å)
$Mg_{1,0}Zn_0Fe_2O_4$	20,22	2,20	87	13	8,384
$Mg_{0,9}Zn_{0,1}Fe_2O_4$	37,67	0,71	20	8	8,384
$Mg_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$	35,01	0,23	20	6	8,346
$Mg_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$	40,30	0,73	18	7	8,374
$Mg_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$	34,41	0	0	10	8,374
$Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	33,44	1,33	40	8	8,390
$Mg_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$	25,98	0,26	14	9	8,386
$Mg_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$	30,31	0,04	22	7	8,415
$Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	29,05	1,40	70	6	8,403
$Mg_{0,1}Zn_{0,9}Fe_2O_4$	28,72	0,42	28	8	8,403

En la figura 2(b) se presentan los espectros de FT-IR de las muestras seleccionadas con la finalidad de confirmar la formación del óxido magnético y la presencia de un recubrimiento superficial de AO en la superficie de las NPMs. A partir de estos espectros fue posible identificar bandas de absorción que corresponden a

los estiramientos simétricos y asimétricos de los enlaces CH₂ (2922 y 2840 cm⁻¹), del grupo funcional COO⁻ (1536 y 1391 cm⁻¹) y de los enlaces C-O (1017 cm⁻¹) característicos de moléculas de AO unidas químicamente a la superficie de las partículas en forma de carboxilato [2,17]. La formación del óxido magnético puede ser confirmada tomando en cuenta una banda de absorción en aproximadamente 546 cm⁻¹ y que corresponde al estiramiento del enlace Metal-Oxígeno (Fe-O, Mg-O y Zn-O) de los complejos octaédricos y tetraédricos de la espinela [18].

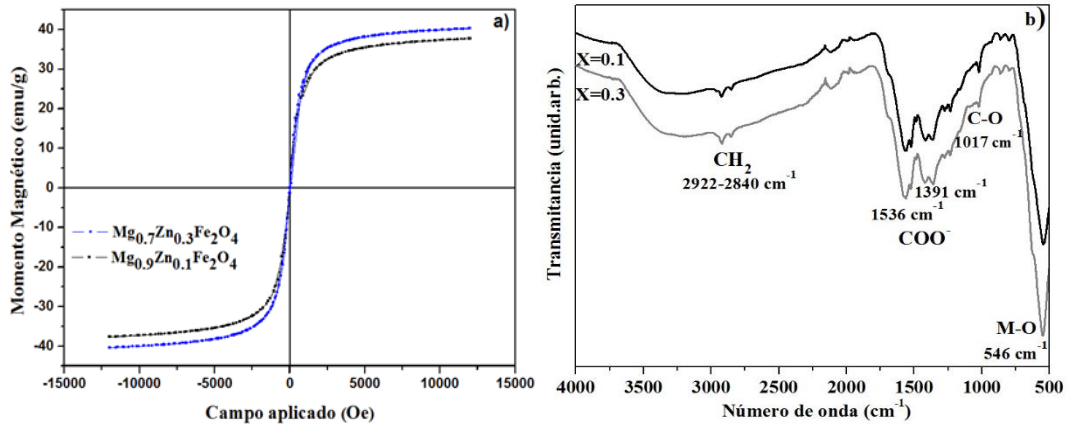


Figura 2: Curvas de histéresis (a) y espectros de FT-IR (b) de las ferritas Mg_{0.9}Zn_{0.1}Fe₂O₄ y Mg_{0.7}Zn_{0.3}Fe₂O₄.

La figura 3 muestra la imagen de MET, el espectro EDS correspondiente, la distribución de tamaño de partícula y el patrón de difracción de electrones (SAED, por sus siglas en inglés) de las ferritas Mg_{0.9}Zn_{0.1}Fe₂O₄ (a) y Mg_{0.7}Zn_{0.3}Fe₂O₄ (b). Los materiales presentan una morfología cercana a la esférica y están compuestos por Fe, Zn, Mg y O.

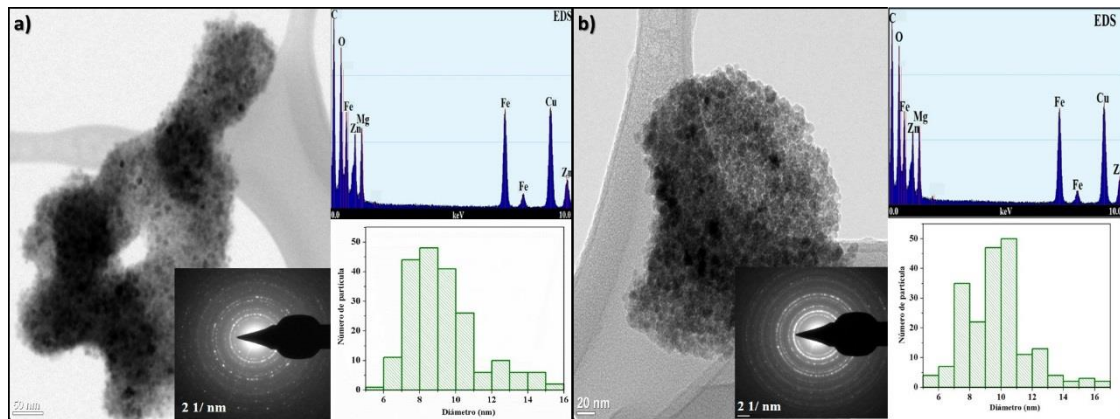


Figura 3: Imágenes de MET, espectro de EDS y distribución de tamaño de partícula de las ferritas Mg_{0.9}Zn_{0.1}Fe₂O₄ (a) y Mg_{0.7}Zn_{0.3}Fe₂O₄ (b).

4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados previamente mostrados se encontró que es posible sustituir cationes de Mg²⁺ por cationes de Zn²⁺ dentro de la ferrita de magnesio utilizando el método de descomposición térmica. Se determinó que las propiedades magnéticas y el parámetro de red de las muestras sintetizadas varían debido al efecto de incorporar cationes de Zn²⁺ con un tamaño de radio iónico mayor que el de Mg²⁺. Las muestras con x= 0.1 y 0.3 de Zn²⁺ presentaron la estructura cristalina y las propiedades magnéticas adecuadas para su potencial aplicación en áreas biomédicas y mediante las técnicas de MET y FT-IR se encontró que estas muestras poseen un recubrimiento superficial de AO, un tamaño promedio de 10 nmy una morfología cercana a la esférica.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] GHOSH, R., PRADHAN, L., DEVI, Y. P., *et al.*, “Induction heating studies of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles capped with oleic acid and polyethylene glycol for hyperthermia”, *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, pp. 13388-13398, Aug. 2011.
- [2] JADHAV N. V., PRASSAD A. I., KUMAR A., *et al.*, “Synthesis of oleic acid functionalized Fe₃O₄ magnetic nanoparticles and studying their interaction with tumor cells for potential hyperthermia applications”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 108, pp. 158-168, Aug. 2013.
- [3] GUARDIA, P., BATLLE-BRUGAL, B., ROCA, A. G., *et al.*, “Surfactant effects in magnetite nanoparticles of controlled size”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 316, pp. e756-e759, Sep. 2007.
- [4] TOMITAKA, A., KOSHI, T., HATSUGAI, S., *et al.*, “Magnetic characterization of surface-coated magnetic nanoparticles for biomedical application”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 323, pp. 1398-1403, May. 2011.
- [5] YANG, K., PENG, H., WEN, Y., *et al.*, “Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles”, *Applied Surface Science*, v. 256, pp. 3093-3097, Mar. 2010.
- [6] PATIL, R. M., SHETE, P. B., THORAT, N. D., *et al.*, “Non-aqueous to aqueous phase transfer of oleic acid coated iron oxide nanoparticles for hyperthermia application”, *RSC Advances*, v. 4, pp. 4515-4522, Nov. 2014.
- [7] LI, Z., CHEN, H., BAO, H., *et al.*, “One-pot reaction to synthesize water-soluble magnetite nanocrystals”, *Chemistry of Materials*, v. 16, pp. 1391-1393, Mar. 2004.
- [8] ZHANG L., HE R., GU H., “Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles”, *Applied Surface Science*, v. 253, pp. 2611-2617, Dec. 2006.
- [9] RAHMAN, S., NADEEM, K., ANIS-UR-REHMAN, M., *et al.*, “Structural and magnetic properties of ZnMg-ferrite nanoparticles prepared using the co-precipitation method”, *Ceramics International*, v. 39, pp. 5235-5239, Jul. 2013.
- [10] MOHAMMED K. A., AL-RAWAS A. D., GISMELSED A. M., *et al.*, “Infrared and structural studies of Mg_{1-x}Zn_xFe₂O₄”, *Physica B: Condensed Matter*, v. 407, pp. 795-804, Feb. 2012.
- [11] KHOT S. S., SHINDE N. S., LADGAONKAR B. P., *et al.*, “Magnetic and structural properties of magnesium zinc ferrites synthesized at different temperature”, *Advances in Applied Science Research*, v. 2, pp. 460-471, Aug. 2011.
- [12] HAQUE, M. M., HUNQ, M., HAKIM, M. A., “Effect of Zn²⁺ substitution on the magnetic properties of Mg_{1-x}Zn_xFe₂O₄ ferrites”, *Physica B: Condensed Matter*, v. 404, pp. 3915-3921, Nov. 2009.
- [13] CULLITY B. D., STOCK S. R., *Elements of X-ray Diffraction*, 3ed., New York, Prentice Hall, 2001.
- [14] HAJARPOUR, S., HONARBAKHSH, A., GHEISARI, K., “Structural evolution and magnetic properties of nanocrystalline magnesium-zinc soft ferrites synthesized by glycine-nitrate combustion process”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 363, pp. 21-25, Aug. 2014.
- [15] PEDZICH A., BUCKO M. M., KROLIKOWSKI M., *et al.*, “Microstructure and properties of Mg-Zn ferrite as a result of sintering temperature”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, pp. 1053-1056, Aug. 2004.
- [16] MAZEN S. A., MANSOUR S. F., ZAKI H. M., “Some physical and magnetic properties of Mg-Zn ferrite”, *Crystal Research and Technology*, v. 38, pp. 471-478, Jun. 2003.
- [17] WU N., FU L., SU M., *et al.*, “Interaction of fatty acid monolayers with cobalt nanoparticles”, *Nano Letters*, v. 4, pp. 383-386, Jan. 2004.
- [18] BLOEMEN M., BRULLOT W., LUONG T. T., *et al.*, “Improved functionalization of oleic acid-coated iron oxide nanoparticles for biomedical applications”, *Journal of Nanoparticles Research*, v. 14, pp. 1100-1105, Sep. 2012.