



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**Síntesis de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) y su  
recubrimiento usando carbonización de glucosa  
mediante un proceso solvotérmico**

Tesis que presenta

**Jorge Valentín Cabrera Salazar**

Para obtener el grado de

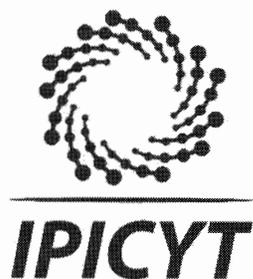
**Maestro en Nanociencias y Materiales**

**Codirectores de la Tesis:**

**Dr. Román López Sandoval**

**Dra. Marisol Reyes Reyes**

San Luis Potosí, S.L.P., julio de 2017



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "***Síntesis de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) y su recubrimiento usando carbonización de glucosa mediante un proceso solvotérmico***" presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Jorge Valentín Cabrera Salazar** y aprobada el **trece de julio de dos mil diecisiete** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

**Dr. Román López Sandoval**  
Codirector de la tesis

**Dr. Marisol Reyes Reyes**  
Codirectora de la tesis

**Dr. Sergio Díaz Castañón**  
Miembro del Comité Tutorial

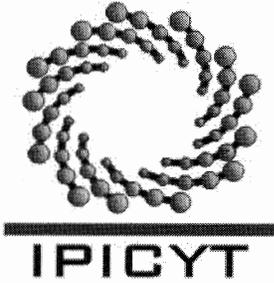
**Dr. Armando Encinas Oropesa**  
Miembro del Comité Tutorial



## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Dispositivos Electrónicos Orgánicos para la Electrónica y el Almacenamiento de Energía de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección del Dr. Román López Sandoval y la Dra. Marisol Reyes Reyes.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro 590423) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 026 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 13 días del mes de julio del año 2017, se reunió a las 10:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Sergio Díaz Castañón</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Román López Sandoval</b>	<b>Secretario</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. José Antonio Ávila Niño</b>	<b>Sinodal externo</b>	<b>IICO-UASLP</b>
<b>Dra. Marisol Reyes Reyes</b>	<b>Sinodal externo</b>	<b>IICO-UASLP</b>

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó el C.

**Jorge Valentín Cabrera Salazar**

sobre la Tesis intitulada:

*Síntesis de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  (magnetita) y su recubrimiento usando carbonización de glucosa mediante un proceso solvotérmico*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. Román López Sandoval**  
**Dra. Marisol Reyes Reyes (IICO-UASLP)**

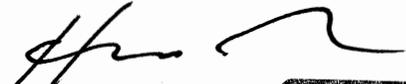
El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLO**

Dándose por terminado el acto a las 11:10 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 13 días del mes de julio de 2017.

  
**Dra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

  
**Dr. Horacio Flores Zúñiga**  
Secretario Académico



## Agradecimientos

Agradezco al Dr. Román López Sandoval por el acceso al equipo y materiales de su laboratorio en el IPICYT.

Agradezco a la Dra. Marisol Reyes Reyes por el acceso al equipo y materiales de su laboratorio en el IICO.

Quiero agradecer al IPICYT por el acceso a las instalaciones para el desarrollo del presente proyecto de tesis, a la División de Materiales Avanzados, así como al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), por el acceso a los equipos de caracterización, en particular a sus técnicos M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto, M. en C. Ana Iris Peña Maldonado, Dra. Mariela Bravo Sánchez,, Dra. Gladis Judith Labrada Delgado y Dr. Héctor Gabriel Silva Loera. Así mismo, quiero agradecer a la División de Ciencias Ambientales por el acceso al Laboratorio de análisis instrumental, en particular a la técnico M. en C. Dulce Isela de Fátima Partida Gutiérrez por su apoyo en las caracterizaciones.

Agradezco a CONACYT por la beca de maestría otorgada para manutención, con número de registro 590423.

Igualmente quiero agradecer a mis sinodales y a mi asesor de tesis, por sus aportaciones y consejos para el mejoramiento de mi trabajo: Dra. Marisol Reyes Reyes, Dr. Sergio Díaz Castañón, Dr. Armando Encinas Oropesa y Dr. Román López Sandoval.

# Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	lii
Acta de examen	iv
Agradecimientos	v
Resumen	viii
Abstract	ix
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Nanoestructuras	1
1.1.1 Clasificación	1
1.2 Óxidos de metales de transición: óxidos de hierro	4
1.2.1 Métodos de preparación	6
1.2.1.1 Métodos en fase gaseosa	6
1.2.1.2 Métodos en fase líquida	7
1.2.1.3 Métodos de dos fases (microemulsiones)	8
1.2.1.4 Métodos sol-gel	8
1.2.1.5 Métodos hidrotérmicos de alta presión	9
1.3 Magnetita	10
1.3.1 Propiedades físicas y térmicas	11
1.3.2 Propiedades electrónicas, magnéticas y eléctricas	11
1.3.3 Aplicaciones de la magnetita	12
1.3.3.1 Pigmentos	13
1.3.3.2 Aplicaciones ambientales	13
1.3.3.3 Ferrofluidos	14
1.3.3.4 Catalizadores	14
1.3.3.5 Dispositivos de Almacenamiento de Energía	15
1.4 Protección / estabilización de las nanopartículas magnéticas	19
1.4.1 Pasivación superficial por oxidación leve	20
1.4.2 Polímeros	21
1.4.3 Metales preciosos	21
1.4.4 Sílice	21
1.4.5 Carbono	22
1.4.6 Dispersión en matrices huéspedes	23
CAPITULO 2: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	24
2.1. Difracción de Rayos X	24
2.2 Espectroscopia Raman	25
2.3. Microscopía electrónica de barrido	27
2.4. Microscopía electrónica de transmisión	29
2.5 Análisis termogravimétrico	31
2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	32
2.7 Espectroscopía infrarroja	34
2.8 Isotermas de adsorción-desorción	35

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
3.1 Reactivos	38
3.1.1 Síntesis de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	38
3.1.2 Reacción solvotérmica de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ con una fuente de carbono.	38
3.2 Metodología de síntesis de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y reacción solvotérmica con una fuente de carbono	38
3.3 Resultados y discusión.	41
3.3.1 Difracción de rayos X	41
3.3.2 Espectroscopia Raman	44
3.3.3 Microscopia electrónica de barrido	47
3.3.4 Microscopia electrónica de transmisión	48
3.3.5 Análisis termogravimétrico	49
3.3.6 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X	51
3.3.7 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	54
3.3.8 Isotherma de adsorción-desorción	55
Conclusión	57
Referencias	58

## Resumen

### Síntesis de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (magnetita) y su recubrimiento usando carbonización de glucosa mediante un proceso solvotérmico

#### ESTABILIDAD, COPRECIPITACIÓN.

En comparación con otros óxidos de metales de transición tales como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{RuO}_2$  o  $\text{SnO}$ , los cristales de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) son materiales muy atractivos para diversas aplicaciones tecnológicas debido a su bajo costo, alta conductividad eléctrica y benignidad ambiental. El recubrimiento con carbono, por otro lado, es uno de los métodos más usados para mantener la estabilidad fisicoquímica de nanopartículas. En el caso del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , el recubrimiento carbonoso ayuda a mantener su estabilidad química y protegerla de la oxidación en condiciones ambientales, en medios ácidos o básicos, sin alterar sus diversas propiedades. También desempeña un papel importante en la mejora de la conductividad electrónica de materiales para electrodos anódicos y sirve como una barrera protectora para liberar eficazmente la expansión de volumen de los materiales activos durante el proceso de carga-descarga en dispositivos de almacenamiento de energía.

En nuestro trabajo se sintetizaron nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por el método de coprecipitación, el cual tiene la ventaja de producir gran cantidad de material en un corto periodo (minutos), el control del tamaño y la forma es relativamente bueno, y una fácil recuperación del mismo por medio de lavados con agua y etanol. A partir de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se realizó su recubrimiento con capas de carbono mediante un proceso solvotérmico, a temperatura relativamente alta y a alta presiones. Además de ser una vía húmeda verde amigable con el ambiente, en este proceso mejoramos la estabilidad química en condiciones ambientales de las partículas de magnetita. Las diversas caracterizaciones mostraron que las nanopartículas fueron recubiertas de carbono y que una buena conductividad fue obtenida, lo que abre la ruta para su posible aplicación en supercapacitores y batería de iones de Li.

## Abstract

### Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles (magnetite) and their coating using glucose carbonization by a solvothermic process

STABILITY, CO-PRECIPIATION.

Compared to other transition metal oxides such as Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, RuO<sub>2</sub> or SnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetite) crystals are very attractive materials for various technological applications due to their low cost, high electrical conductivity and environmental benignity. Coating with carbon, on the other hand, is one of the most widely used methods to maintain the physicochemical stability of nanoparticles. In the case of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, the carbonaceous coating helps maintain its chemical stability and protect it from oxidation under environmental conditions, in acidic or basic media, without altering its various properties. It also plays an important role in improving the electronic conductivity of materials for anode electrodes and serves as a protective barrier to effectively release the volume expansion of the active materials during the charge-discharge process in energy storage devices.

In our work, nanoparticles of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were synthesized by the co-precipitation method, which has the advantage of producing a large amount of material in a short period (minutes), control of size and shape is relatively good, and easy recovery by washing with water and ethanol. From the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, it was coated with carbon layers by a solvothermic process, at a relatively high temperature and at high pressures. In addition to being an environmentally friendly green humid way, in this process we improve the chemical stability under environmental conditions of the magnetite particles. The various characterizations showed that the nanoparticles were carbon coated and that a good conductivity was obtained, which opens the way for its possible application in supercapacitors and Li-ion battery.

# CAPITULO 1: INTRODUCCION

## 1.1 Nanoestructuras

En los últimos años la nanociencia y la nanotecnología han tenido un desarrollo acelerado debido a que con ellas es posible la creación de materiales con propiedades únicas y diferentes a los materiales conocidos. Las propiedades únicas de estos materiales provienen de efectos de confinamiento cuántico debido a la gran cantidad de átomos superficiales con respecto a los átomos en el volumen. Para que estos efectos de confinamiento cuántico tengan lugar y, en consecuencia, estos materiales muestren propiedades distintas con respecto a las propiedades de los materiales en el bulto, al menos una de las dimensiones del material debe encontrarse en el rango nanométrico. Las palabras nanociencia y nanotecnología engloban las ciencias y técnicas que se aplican en esta escala.

El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman (premio Nobel de Física 1965), quién es considerado el padre de la "nanociencia y nanotecnología", quién en 1959 propuso fabricar materiales en base a un reordenamiento de átomos y moléculas. Para que un arreglo de átomos formando una estructura pueda llamarse nanoestructura está de debe tener un tamaño intermedio entre las estructuras moleculares y microscópicas (escala de 1 – 100 nm). Estas nanoestructuras se forman mediante la incorporación o la estructuración del material. Generalmente, los materiales nanoestructurados experimentan efectos cuánticos que no son tan obvios en estructuras de mayor tamaño y tienen por tanto propiedades únicas o nuevas [1, 2].

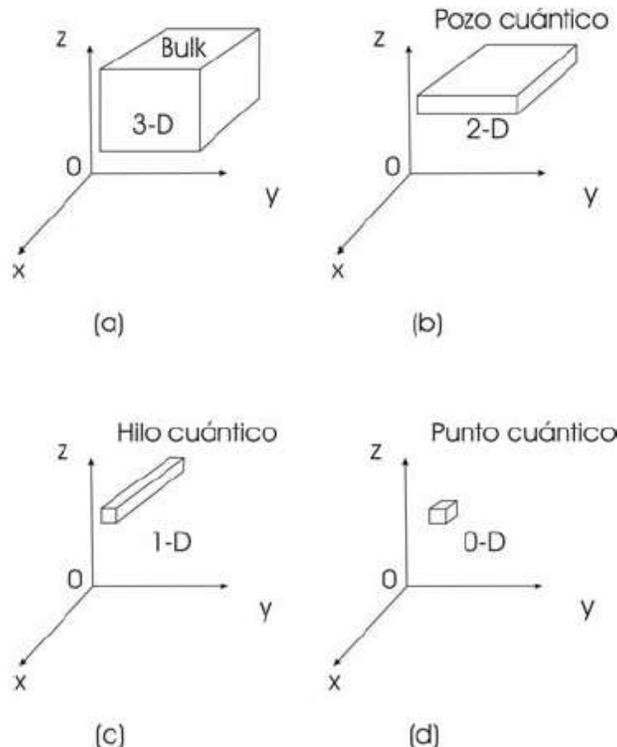
### 1.1.1 Clasificación

Hay diferentes tipos de materiales nanoestructurados. Según el número de dimensiones a esta escala que estos presenten se pueden agrupar en cuatro tipos básicos:

- Materiales cero dimensional (0D), restringidos en las tres dimensiones, son agrupaciones pequeñas de átomos, menores a 10 nm, entre los cuales podemos mencionar los fullerenos y aquellos conocidos como “puntos cuánticos” (Figura 1.1d).
- Materiales unidimensionales (1D), los cuales presentan dimensiones nanométricas en 2 de las dimensiones mientras que en la otra presentan una longitud variable, como son los nanotubos, fibras y barras. Llamados “hilos cuánticos” (Figura 1.1c).
- Materiales bidimensionales (2D), los cuales presentan dimensiones nanométricas en una de las dimensiones y en las otras dos muestran áreas

variables pero de espesor menor a 100 nm, como las películas delgadas y las hojas de grafeno ya sea de monocapa o de pocas capas. Son los llamados “pozos cuánticos” (Figura 1.1b).

- Materiales tridimensionales (3D), en la que los sólidos tridimensionales están formados por unidades nanométricas tales como las fulleritas que son cristales conformados con moléculas de  $C_{60}$  (Figura 1.1a).



**Figura 1.1** Esquema del avance en la miniaturización de escala de los materiales. Material en (a) volumen, (b) capa delgada, (c) hilo cuántico y (d) punto cuántico [2].

También se pueden clasificar en grupos donde comparten ciertas características o elemento base en común:

- **Basados en carbono:** Son moléculas, materiales 1D, materiales 2D, cristales 3D compuestos principalmente de carbono; organizada intencionadamente en una forma específica o forma tal como una esfera hueca, elipsoide, tubo, o una película delgada. Estos poseen flexibilidad, estabilidad mecánica, conductividad, propiedades ópticas y térmicas únicas. Mientras que los nanomateriales a base de carbono contienen sólo carbono, formas modificadas de los nanomateriales a base de carbono pueden contener grupos de superficie con átomos que no son de carbono,

o podrían ser diseñadas para rodear o encapsular un átomo que no es carbono, tal como a un metal [3, 4].

- **Basados en metales/óxidos metálicos:** Son partículas en la nanoescala, los cuales son generalmente esféricos compuestas total o parcialmente de uno o más metales; que poseen propiedades ópticas, térmicas, magnéticas, conductivas, y oxidativas/reductoras únicas [3].
- **Puntos cuánticos:** Son semiconductores nanocristalinos (generalmente complejos metálicos, seleniuros, o sulfuros) con propiedades ópticas y eléctricas únicas. Tienen un núcleo reactivo que es esta rodeado por una cascara de sílice o una monocapa de ZnS que lo protege de la oxidación y aumenta el rendimiento de fotoluminiscencia [3, 5, 6].
- **Metales de valencia cero:** Como el hierro a nanoescala. Se hacen típicamente por reducción de soluciones de sales metálicas. Sus propiedades físicas pueden ser controladas variando el tipo de reductor y las condiciones de reducción [3, 7].
- **Dendrímeros:** Son polímeros de tamaño nanométrico contruidos a partir de unidades ramificadas. La superficie de un dendrímero tiene numerosos extremos de cadena, que proporcionan cavidades internas para otras moléculas y que poseen la funcionalidad de superficie única [4, 8].
- **Compuestos:** Combinan nanopartículas con otras nanopartículas o con materiales de mayor tamaño. Las propiedades únicas de estos diversos tipos de nanomateriales producidos intencionalmente les dan nuevas características eléctricas, magnéticas, térmicas, etc. [4, 9].

Para la obtención de materiales nanoestructuras básicamente existen 3 rutas de métodos de síntesis: físicos, químicos y biológicos.

- a) Los métodos físicos son procesos en los que no hay transformaciones químicas, normalmente se comienza con el material del cual se quieren obtener las nanopartículas, básicamente por reducción de tamaño.
- b) Los métodos químicos conllevan reacciones químicas; interacción de reactivos bajo condiciones específicas para la formación de nanopartículas, reacción de oxidación – reducción, etc.
- c) Los métodos biológicos son aquellos que emplean algunos organismos vivos, como los hongos o alguna tipo de bacteria específica.

## 1.2 Óxidos de metales de transición: óxidos de hierro

Los óxidos de metales de transición son un tipo de óxidos los cuales están formados por uno o dos metales de transición más oxígeno. La fórmula de los óxidos metálicos es del tipo  $X_2O_n$  (donde X es el elemento o elementos metálicos y O es el oxígeno), se formulan utilizando la valencia del oxígeno -2. Debido a que el Fe es un metal de transición, forma distintos óxidos metálicos.

Los óxidos de hierro son compuestos naturales comunes y también pueden sintetizarse fácilmente en el laboratorio. Están presentes en casi todos los compartimentos del sistema global: la atmósfera, la pedosfera, la biosfera, la hidrosfera y la litosfera y participan en múltiples interrelaciones entre estos compartimentos. Hay 16 óxidos de hierro, incluyendo óxidos, hidróxidos y óxido-hidróxidos. Tienen la composición básica de Fe junto con O y/o OH, pero difieren en la valencia del hierro y, en general, en su estructura cristalina [10].

La consecuencia lógica de esta amplia distribución de los óxidos de Fe es que muchas disciplinas científicas diferentes tienen interés en los óxidos de Fe. Naturalmente, esto ha dado lugar a una comunicación e interacción interdisciplinaria fructífera (Figura 1.2).



**Figura 1.2** La naturaleza multidisciplinaria de la investigación sobre los óxidos de hierro [10].

De los óxidos de hierro la magnetita, maghemita y hematita, son probablemente los más comunes; son óxidos muy abundantes en la naturaleza y se encuentran también como productos de los procesos de corrosión de estructuras ferrosas. Algunas de sus propiedades físicas y magnéticas se resumen en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1** Propiedades físicas y magnéticas de los óxidos de hierro [10].

Propiedad	Óxido		
	Hematita	Magnetita	Maghemita
<b>Formula molecular</b>	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	5.26	5.18	4.87
<b>Punto de fusión (°C)</b>	1350	1583-1597	-
<b>Dureza</b>	6.5	5.5	5
<b>Color</b>	Roja	Negra	Marrón
<b>Tipo de magnetismo</b>	Antiferromagnético	Ferromagnético	Ferrimagnético
<b>Temp. de Curie (K)</b>	956	850	820-986
<b>M<sub>s</sub> a 300 K (A·m<sup>2</sup>/Kg)</b>	0.3	92-100	60-80
<b>Sistema cristalográfico</b>	Romboédrico	Cubico	Cubico
<b>Tipo estructural</b>	Corindón	Espinela inversa	Espinela defectuosa
<b>Grupo espacial</b>	R3c	Fd3m	P4 <sub>3</sub> 32

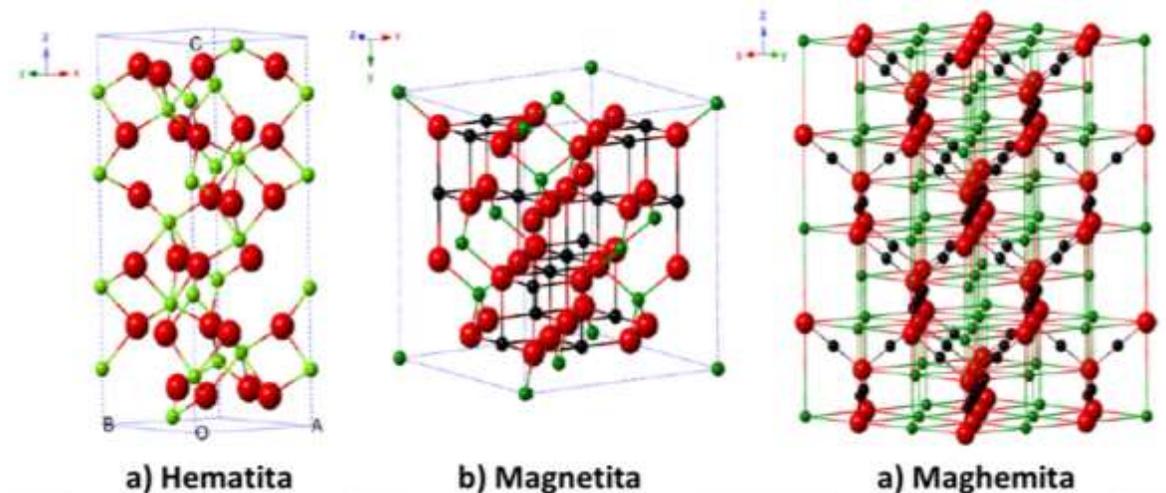
La hematita es el óxido de hierro más antiguo conocido y está muy extendida en rocas y suelos. También es conocido como óxido férrico. Las hematitas son de color rojo sangre, si está finamente dividida, y negra o gris moteada, si se encuentra en forma de cristal en bruto [10]. Es extremadamente estable en condiciones ambientales, y a menudo es el producto final de la transformación, debido a procesos térmicos y/o fisicoquímicos, de otros óxidos de hierro. Es antiferromagnética pero puede volverse paramagnética al calentarse por encima de su temperatura de Curie (956 K, i.e. 683 C).

La magnetita es de color negro y también se conoce como óxido de hierro negro u óxido ferroso-diférrico. Exhibe el magnetismo más intenso de cualquier óxido de metal de transición [10, 11]. En presencia de aire y temperatura ambiente, la magnetita o sus capas superficiales se oxidan fácilmente a maghemita. También ha sido bien establecido en la literatura que la transformación de la magnetita a hematita es un fenómeno muy común en la naturaleza, el cual se denomina martitización [12]. Cuando la magnetita es tratada a temperaturas mayores, en el rango de 370 – 600 °C, la magnetita es transformada en hematita [13].

La maghemita se produce en los suelos como un producto de desgaste de la magnetita, o como producto del calentamiento de otros óxidos de hierro. Es metaestable con respecto a la hematita, y forma soluciones sólidas continuas con magnetita [14]. La maghemita tiene una estructura de espinela inversa y puede ser

visto como una forma de magnetita deficiente de hierro o, dicho de otra forma magnetita oxidada.

La estructura cristalina de los tres óxidos de hierro puede describirse en términos de planos llenos de aniones de oxígeno con cationes de hierro en sitios intersticiales octaédricos o tetraédricos (Figura 1.3).



**Figura 1.3** Estructura cristalina de hematita, magnetita y maghemita (las esferas negras son Fe<sup>2+</sup>, las esferas verdes son Fe<sup>3+</sup> y las esferas rojas son O<sup>2-</sup>).

## 1.2.1 Métodos de preparación

### 1.2.1.1 Métodos en fase gaseosa

Los métodos en fase gaseosa para preparar nanomateriales dependen de la descomposición térmica (pirólisis), deposición de vapor químico (CVD, *Chemical Vapor Deposition*), desproporción u otras reacciones para precipitar productos sólidos de la fase gaseosa.

El método CVD para la síntesis de nanopartículas magnéticas es muy atractivo porque la síntesis es realizada en un solo paso. Además, presenta otras ventajas importantes sobre otros métodos tales como el costo, la velocidad de la reacción y la adaptabilidad. En el proceso de CVD, un flujo de un gas portador con precursores es suministrado continuamente por un sistema de suministro de gas a una cámara de reacción mantenida bajo una atmósfera controlada, en general, a alta temperatura (> 800 °C) [15]. El proceso CVD se ha empleado para depositar óxido de hierro por reacción de un haluro, tal como tricloruro de hierro, con agua a 800 – 1000 °C [15]. El uso de metalorgánicos como precursores, tal como el ferroceno (en el proceso MOCVD, *Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) permite que las reacciones de síntesis se lleven a cabo a temperaturas algo más bajas (300 – 800 °C) y a presiones que varían de menos de 1 Torr a la ambiente

[15]. En 2006, Park *et al.* [16] depositaron películas delgadas de magnetita utilizando dihidruro de Fe (II) del complejo  $\text{H}_2\text{Fe}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4$  a 300 °C en oxígeno.

La pirólisis láser consiste en calentar una mezcla de gases (portador y precursor) con un láser de  $\text{CO}_2$  de onda continua para iniciar y mantener la reacción química hasta que se alcanza una concentración crítica de núcleos en la zona de reacción y se produce la nucleación homogénea de las partículas [17]. Nanopartículas de óxido de hierro bien cristalizadas y uniformes, incluyendo nanopartículas de hematita y maghemita, se han obtenido en una etapa usando pirólisis láser [18,19]. El pentacarbonilo de hierro se utiliza comúnmente como precursor en este método y el etileno se utiliza como gas portador, ya que el etileno no absorbe la radiación a la longitud de onda del láser [20].

Básicamente los métodos en fase gaseosa son capaces de sintetizar productos de alta calidad y pureza, pero los rendimientos suelen ser muy bajos. Las variables de operación deben controlarse con precisión y en general, las condiciones de operación son a altas temperaturas o a presiones bajas, esto elevando los costos de producción. También los equipos y precursores suelen ser caros.

#### 1.2.1.2 *Métodos en fase líquida*

Los métodos en fase líquida son generalmente muy baratos y ofrecen los mejores rendimientos en cantidad de los productos sintetizados, así como la facilidad de tratamiento de superficie [11]. La mayoría de las nanopartículas sintetizadas por dichos métodos han sido usando el método de coprecipitación a partir de soluciones acuosas, aunque también pueden usarse otros disolventes líquidos. Se han obtenido partículas esféricas de magnetita por la reacción de una sal de Fe(II), una base y un oxidante medio (iones de nitrato) en soluciones acuosas [21]. Las mezclas estequiométricas de hidróxidos ferrosos y férricos se pueden hacer reaccionar en medios acuosos para producir partículas esféricas homogéneas de magnetita o maghemita [17, 20]. La fase y el tamaño de las partículas dependen en general de las concentraciones estequiométricas y del pH de la solución [22, 23]. Debido a la gran relación superficie-área a volumen, las nanopartículas formadas por coprecipitación en fase líquida tienden a aglomerarse en solución con el fin de reducir su energía superficial [24]. Además, si las partículas sintetizadas son magnéticas y sin ninguna modificación superficial, estas tienden a aglomerarse debido a las interacciones magnéticas entre ellas. La suspensión de nanopartículas se puede estabilizar mediante la adición de tensoactivos aniónicos como agentes dispersantes [25]. La estabilización también puede lograrse recubriendo las superficies de las partículas con proteínas [26], almidones [27], detergentes no iónicos [28] o polielectrólitos [29].

Por otro lado, nanopartículas de óxido de hierro monodispersas y monocristalinas de alta calidad pueden producirse mediante la descomposición solvotérmica de precursores organometálicos, como el acetilacetato de hierro [30], en

disolventes orgánicos que contienen tensoactivos estabilizantes como el ácido oleico [31] y el ácido estérico [11]. El método de descomposición solvotérmico consiste en la preparación de una solución con los reactivos conteniendo el metal de transición y calentar solución durante algunas horas a una temperatura menor de la temperatura de ebullición del disolvente orgánico. Este método ha sido eficiente para la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro, sin embargo, el uso de disolventes y tensoactivos tóxicos puede ser negativo para la modificación superficial o la biocompatibilidad del producto [11].

#### 1.2.1.3 *Métodos de dos fases (microemulsiones)*

Las microemulsiones agua en aceite consisten en gotitas de agua nanométricas dispersadas en una fase oleosa y estabilizadas por moléculas tensoactivas en la interfase agua/aceite. Las microemulsiones han sido utilizadas para obtener nanopartículas de óxido de hierro [32, 33]. El tamaño de las gotitas de la microemulsión se determina por la relación agua-surfactante; dentro de ella se lleva la reacción y el precipitado se limita al interior de las gotitas, limitando así el tamaño y la forma de la partícula formada [33]. Aunque el tamaño final de las nanopartículas también puede estar influenciado por factores tales como la concentración de reactivos, especialmente la concentración de surfactante, y la flexibilidad de la película de surfactante. Yang *et al.* [34] han sintetizado nanopartículas de sílice esféricas que contienen magnetita ultrafina dopadas con proteínas a través de microemulsiones micelares inversas.

Las desventajas significativas de los métodos de microemulsión son la dificultad en su escalamiento a nivel industrial y los efectos adversos de los tensoactivos residuales sobre las propiedades de las partículas.

#### 1.2.1.4 *Métodos Sol-gel*

Los métodos sol-gel se refieren generalmente a la hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos o precursores de alcóxido, dando lugar a dispersiones de partículas de óxido en una solución. El "sol" se seca o "gelifica" por eliminación del disolvente o por reacción química. El disolvente utilizado es generalmente agua, pero los precursores también pueden ser hidrolizados por un ácido o una base. En el caso de nanocompuestos obtenidos a partir de geles, los parámetros estructurales y la porosidad del material se determinan por la velocidad de hidrólisis y condensación de los precursores de gel y también por otras reacciones de oxidación-reducción que se producen durante la gelificación y las posteriores etapas de tratamiento térmico.

Compuestos aerogel de óxido de hierro-sílice han sido preparados por el método sol-gel [35] y resultaron ser de 2 a 3 órdenes de magnitud más reactivos que el óxido de hierro convencional [36]. El aumento de la reactividad se atribuyó a la

gran área superficial de las nanopartículas de óxido de hierro embebidas en el aerogel de sílice [37]. El método sol-gel también se ha utilizado para sintetizar películas finas de maghemita [38], óxidos de hierro con zinc [39] nanocompuestos de óxido de hierro y alúmina [40].

Las desventajas de los métodos sol-gel incluyen la contaminación de los subproductos de las reacciones, así como la necesidad de post-tratamiento de los productos sintetizados.

#### 1.2.1.5 Métodos hidrotérmicos de alta presión

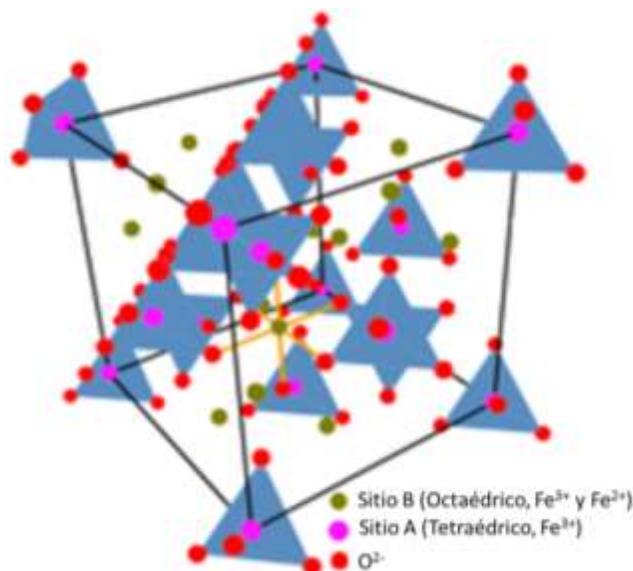
Los métodos hidrotérmicos de alta presión se basan en la capacidad del agua a elevadas presiones y altas temperaturas ( $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) para hidrolizar y deshidratar las sales metálicas. Las temperaturas elevadas favorecen las altas tasas de deshidratación, al igual que la alta difusividad de los reactivos en el agua bajo estas condiciones experimentales [41, 42]. La muy baja solubilidad de los hidróxidos y óxidos metálicos resultantes en el agua en estas condiciones generan supersaturaciones [36, 43], de modo que se obtienen cristales muy finos. En esta metodología, se pueden controlar parámetros tales como presión, temperatura, tiempo de reacción y precursores para mantener altas tasas de nucleación y controlar el crecimiento y morfología de las nanoestructuras sintetizadas [44]. El proceso de síntesis de las nanoestructuras es ambientalmente benigno y versátil, ya que no implica ningún tipo de disolventes orgánicos o procesos de post-tratamientos tal como la calcinación. Como resultado, los procesos hidrotérmicos de alta presión han sido ampliamente investigados y usados para la síntesis de óxidos metálicos [45-47].

El método hidrotérmico se ha empleado con éxito en reactores de flujo continuo. Una de las metodologías usadas en los procesos de reactores con flujo continuo es el calentamiento rápido de las soluciones que fluyen por contacto con agua supercrítica y tiempos de residencia de 5 – 30 s en el reactor para controlar el crecimiento de las nanoestructuras sintetizadas [36]. Otra técnica de flujo continuo fue desarrollada por Adschiri *et al.* [48] empleando el mezclado rápido e íntimo de la corriente de agua con la solución precursora en un mezclador en forma de T. Se alcanzaron altas tasas de sobresaturación en el mezclador en forma de T debido a la baja solubilidad de los hidróxidos metálicos en el agua supercrítica. La técnica hidrotérmica continua ofrece muchas oportunidades para controlar el tamaño de partícula y la morfología manteniendo, los tiempos de residencia en el reactor pequeños y los procesos de mezcla eficientes. También esta metodología es fácil de escalar a nivel industrial. Sin embargo, la ingeniería de las superficies de las partículas no puede realizarse in situ y requiere etapas adicionales posteriores al procesamiento.

### 1.3 MAGNETITA

La utilización de imanes como dispositivos de navegación se extiende desde el siglo VIII b. C en China. Sin embargo, los imanes naturales, han sido utilizados como dispositivos de adivinación desde 200 a. C. [49]. Los organismos naturales, tales como aquellos conocidos como bacterias magnetotácticas, han estado utilizando partículas magnéticas nanométricas (30 – 100 nm) durante millones de años para orientarse y migrar a lo largo de los campos geomagnéticos hacia hábitats más favorables [50]. Las partículas magnéticas utilizadas tanto por los marinos chinos así como por los organismos magnetotácticos están químicamente compuestas por  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , es decir magnetita. El término "magnetita" deriva del distrito de Magnesia en Asia Menor, donde se descubrieron grandes yacimientos de magnetita.

La magnetita contiene tanto especies de hierro ferroso (reducido,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  o  $\text{Fe}^{2+}$ ) y férrico (oxidado  $\text{Fe}^{\text{III}}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ ), es decir la magnetita es una mezcla de óxido de hierro ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ). Este compuesto magnético natural contiene claramente muchas propiedades interesantes y un gran potencial para diversas aplicaciones. La magnetita pertenece al grupo de las espinelas. Las espinelas son un tipo de mineral con una fórmula general  $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ , que se estructuran en el sistema cristalino cúbico, siendo A y B iones metálicos. Los iones de oxígeno de la estructura cristalina de las espinelas forman una red (FCC), mientras que el catión A generalmente bivalente ocupa sitios tetraédricos mientras que el catión B, el cual es normalmente es trivalente, ocupa sitios octaédricos. A y B también pueden ser el mismo metal con diferentes valencias, es decir niveles de oxidación, como el caso de la magnetita ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ ). Aunque, en concreto, la magnetita es una espinela inversa debido a que el catión bivalente  $\text{Fe}^{2+}$  se encuentra en los sitios octaédricos, mientras el catión trivalente  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentra en los sitios tetraédricos y octaédricos (Figura 1.4).



**Figura 1.4** Celda unitaria de la magnetita [51].

### 1.3.1 Propiedades físicas y térmicas

Los cristales en la microescala de magnetita natural así como la sintetizada exhiben brillo metálico y un color negro opaco. La densidad de la magnetita está establecida en  $5.18 \text{ g/cm}^3$ . A temperatura ambiente, las partículas de magnetita presentan una dureza de 5.5 en la escala de dureza de Mosh [10]. La energía libre de Gibbs estándar para la formación de magnetita es  $-1012.6 \text{ kJ/mol}$ . Por lo tanto, la formación de magnetita es termodinámicamente favorable [10]. Además, la entalpía y entropía estándar de formación de la magnetita son  $-1115.7 \text{ kJ/mol}$  y  $146.1 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$ , respectivamente [10, 52]. Los puntos de fusión y ebullición de magnetita se encuentran en  $1590$  y  $2623 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Los calores de fusión, descomposición y vaporización son  $138.16$ ,  $605.0$  y  $298.0 \text{ kJ/mol}$  (a  $2623 \text{ }^\circ\text{C}$ ), respectivamente [10, 52].

### 1.3.2 Propiedades electrónicas, magnéticas y eléctricas

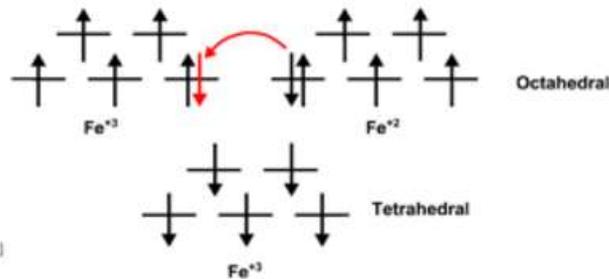
La configuración electrónica del óxido férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ , mientras que la del óxido ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$  [10]. Para los óxidos de hierro, los electrones de la capa 3d son los que determinan sus propiedades electrónicas y magnéticas, de aquí que los orbitales con estos electrones tengan un mayor interés para entender las propiedades físicas, químicas, electrónicas y magnéticas. En su nivel electrónico de energía más bajo el  $\text{Fe}^{3+}$  tiene sus 5 electrones *d* desapareados mientras que el  $\text{Fe}^{2+}$  tiene 2 electrones *d* apareados y 4 desapareados. En relación a su estructura cristalina, los dos lugares en la red cristalina con cationes diferentes en la magnetita, es decir la tetraédrica ocupada por  $\text{Fe}^{3+}$  y la octaédrica ocupada por  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  forman la base para dos subredes magnéticas interpuestas.

La estructura cristalina de espinela inversa de la magnetita da como resultado el hecho de que la energía de estabilización de campo cristalino (CFSE, *Crystal Field Stabilization Energy*) [53] del catión  $\text{Fe}^{2+}$  es mayor para la coordinación octaédrica que para la coordinación tetraédrica. Así que los átomos  $\text{Fe}^{2+}$  ocupan preferentemente los lugares octaédricos. Para el catión  $\text{Fe}^{3+}$  el CFSE es cero para ambas coordinaciones, de forma que este ión no tiene preferencia alguna por el tipo de coordinación.

En lo que concierne a sus propiedades magnéticas, la temperatura de Curie de la magnetita se encuentra en  $850 \text{ K}$  (i.e.  $577 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Por debajo de la temperatura de Curie, es decir antes de que el sistema sufra una transición de su fase magnética a una paramagnética, la magnetización total de la magnetita está dada por la diferencia en las magnetizaciones de los cationes de hierro en las dos posiciones cristalinas. Donde el momento magnético de spin de los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  se anula entre sí tanto en los sitios tetraédricos como en los octaédricos, debido a que entre ellos son antiferromagnéticos, y en consecuencia no contribuyen a la magnetización efectiva del sólido. En cambio todos los cationes de  $\text{Fe}^{2+}$  tienen sus momentos magnéticos alineados en la misma dirección y, en consecuencia, son

ferromagnéticos implicando que su momento total es el responsable de la magnetización neta del material. Tal comportamiento combinado de sitios en una subred con un momento magnético total cero y otra subred con un momento magnético total ferromagnético es denominado comportamiento ferrimagnético [10].

Los electrones localizados en los sitios del hierro pueden saltar entre los iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , localizados en los sitios octaédricos a temperatura ambiente (Figura 1.5) impartiendo algunas propiedades metálicas a la magnetita [54]. Así mismo, la transferencia y el salto de electrones en los sitios octaédricos entre el  $\text{Fe}^{2+}$  y el  $\text{Fe}^{3+}$ , es el responsable de la conductividad eléctrica del material [54].



**Figura 1.5** Representación esquemática de la de los orbitales 5d en la coordinación octaédrica así como en la tetraédrica.

Para que un compuesto tenga un comportamiento semiconductor, la característica principal es que la separación energética entre la banda de valencia y la banda de conducción (el llamado "band gap") deba ser menor a 5 eV. La magnetita es un semiconductor tanto de tipo *n* y *p*. Un semiconductor tipo *n* es aquel donde el sistema, en este caso la magnetita, es dopado con un material donador de electrones mientras un semiconductor es del tipo *p* cuando este es dopado con un material aceptor de electrones. La magnetita presenta un band gap pequeño (~ 0.1 eV), por lo tanto la magnetita tiene la resistividad más baja de cualquier óxido, puesto que no se requiere de mucha energía para pasar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. La conductividad electrónica se encuentra entre  $10^2 - 10^3$  S/cm [10], lo cual implica una alta conductividad y, en consecuencia, su posible aplicación como electrodos en dispositivos electrónicos.

### 1.3.3 Aplicaciones de la magnetita

Las propiedades magnéticas de la magnetita se han explotado en una amplia gama de aplicaciones, incluyendo sellos magnéticos, tintas, catalizadores y ferrofluidos, así como en agentes de contraste para la formación de imágenes en resonancia magnética y como en los agentes terapéuticos para el tratamiento del cáncer, donde estas pueden ser transportadas exactamente al punto donde se encuentra el tumor por medio de campos magnéticos y de aquí aplicarse campos

magnéticos oscilantes para inducir un calentamiento localizado para la destrucción de tumores malignos (técnica conocida como hipertermia magnética). También las nanopartículas de magnetita se pueden usar eficazmente para la eliminación de contaminantes ambientales, debido a sus propiedades reducción/oxidación (redox), la aplicación de fármacos donde estas pueden funcionalizarse por medios de agentes de biocompatibilización para el transporte de medicamento, y usando sus propiedades magnéticas pueden transportarse al lugar exacto donde el fármaco es requerido, suministrando la cantidad exacta requerida por el paciente. Finalmente, las nanopartículas de magnetita también pueden ser usadas para el almacenamiento de energía, ya sea como electrodo en baterías de iones de Li o en supercondensadores (supercapacitores). El avance en los procedimientos de síntesis de magnetita y su estabilización en disolventes hace posible que estas nanopartículas de magnetita de tamaño uniforme puedan ser embebidas en diversos tipos de matrices. Estos resultados han inspirado claramente la imaginación y han hecho posible la aplicación de la magnetita en diversos campos del conocimiento humano.

#### 1.3.3.1 Pigmentos

Las tres formas de óxido de hierro magnético discutidas previamente, la hematita, maghemita y la magnetita, se utilizan comúnmente en pigmentos sintéticos en pinturas, cerámica y porcelana [10]. Ellos poseen una serie de atributos deseables para este tipo de aplicaciones, ya que muestran una gama de colores con tonos puros y alta resistencia a la tinción, es decir preservan sus colores originales. También son extremadamente estables y altamente resistentes a sustancias ácidas así como a sustancias alcalinas. Los pigmentos a base de magnetita son negros [36], lo cual es esperado donde este material al ser sintetizado presenta un color negro con brillo metálico, debido a su band gap pequeño que le permite absorber toda la radiación electromagnética de la luz visible. Adicionalmente, los pigmentos fabricados con partículas de magnetita también se utilizan en dispositivos de reconocimiento de caracteres en tinta magnética mientras que partículas de magnetita superparamagnéticas, es decir aquellas con tamaños menores a 10 nm, se utilizan en la metalografía para detectar fallos en los motores [10].

#### 1.3.3.2 Aplicaciones ambientales

La magnetita a escala nanométrica proporciona adsorción de iones metálicos, separación magnética de alto gradiente (HGMS, *high gradient magnetic separation*) o ambos, dependiendo de las características del flujo de desechos [55]. Por estas razones, existe un gran potencial para el empleo de nanopartículas de magnetita para el tratamiento y recuperación de diversos flujos de desechos altamente contaminados [56]. Por ejemplo, un empleo de las nanopartículas de magnetita ha sido hacia las necesidades tradicionales de coagulación de desechos y contaminantes en las plantas de tratamiento de aguas. Básicamente,

las nanopartículas de magnetita actúan como agentes de siembra magnéticos, formando finalmente flóculos magnéticamente activos con otras partículas suspendidas (sólidos en suspensión, bacterias, plancton) [57]. Las nanopartículas de magnetita presentes en estos flóculos pueden recuperarse, separarse y reutilizarse eficazmente. Los estudios de investigación demuestran la recuperación práctica y la reutilización de las partículas de magnetita en las operaciones de coagulación, más del 95 % de partículas magnéticas son recuperadas posteriormente a partir del lodo [57].

### *1.3.3.3 Ferrofluidos*

Los ferrofluidos son suspensiones coloidales que contienen partículas de magnetita en la nanoescala [10]. Un ferrofluido no tiene un momento magnético neto excepto cuando está bajo la influencia de un campo aplicado. Por lo tanto, un imán externo puede atrapar el fluido en un lugar específico para actuar como sello. El uso de magnetita en ferrofluidos fue propuesto originalmente para sellos de alto rendimiento en aplicaciones espaciales. Actualmente se emplean en el sellado de unidades de disco de computadora, y en ambientes ruidosos, en lugar de los sellos convencionales [58].

El uso de nanopartículas de magnetita se ha usado en resonancia magnética como agentes de contraste molecular y de imágenes de células [11, 17, 20, 27], como vehículos en administración de fármacos dirigidos a puntos específicos del cuerpo humano [59-61], así como en la hipertermia magnética [20, 58, 60]. Estas aplicaciones requieren partículas que exhiben un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente, es decir partículas de magnetita con tamaños menores a 10 nm. La magnetización remanente, es decir aquella que presenta el material a pesar de no exista un campo magnético externo, podría conducir a la aglomeración de estas partículas, y esto debe evitarse obviamente dentro del cuerpo para prevenir el bloqueo de los vasos sanguíneos. Además se requieren partículas estables en el agua a pH neutro y condiciones fisiológicas [11, 20, 58]. Esta limitación puede ser superada a través del revestimiento biocompatible de nanopartículas de magnetita [17].

### *1.3.3.4 Catalizadores*

La magnetita se ha utilizado como catalizador para una serie de reacciones químicas importantes desde el punto de vista industrial [10, 39]. Por ejemplo, en la síntesis del amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) usando el proceso de Haber, en la reacción de desplazamiento gas-agua a alta temperatura para la producción de gas hidrogeno y en la desulfuración de gas natural. Otras reacciones incluyen la deshidrogenación de etilbenceno a estireno, la síntesis de Fishere Tropsch para hidrocarburos, la oxidación de alcoholes y la fabricación a gran escala de butadieno.

La magnetita es un semiconductor con gap de banda pequeño y puede catalizar reacciones de oxidación/reducción [10]. Los compuestos magnetita/carbono han resultado útiles para reducir la cantidad de  $N_2$  indeseable en el aceite combustible [62]. Debido a sus propiedades anfotéricas, es decir que puede comportarse como ácido o base dependiendo de las condiciones experimentales, pueden usarse como catalizadores ácidos/básicos. Para ser usado como catalizadores estos deben estar como polvo o bien como un sólido poroso con una proporción grande de área superficial con respecto al volumen. En general, la magnetita es dispersada sobre un material que sirve de soporte, los cuales pueden ser  $SiO_2$ ,  $MgO$  o  $Al_2O_3$  y aditivos tales como  $K_2O$  y  $CaO$  son adicionados para promover las reacciones químicas. En general, estos aditivos sirven para incrementar el área superficial del catalizador incrementando de esta forma su actividad catalítica. Además, ellos incrementan la resistencia del catalizador para evitar la degradación de su actividad catalítica ya sea debido al envenenamiento de su superficie o su desactivación debido a la temperatura que puede inducir reacciones superficiales de los sitios activos.

Algo que es importante para que un material funcione como un buen catalizador es la propiedad de selectividad, la cual es la habilidad del catalizador de incrementar la velocidad de formación del producto deseado. De esta forma se incrementa la eficiencia en la producción, puesto que en general, en toda reacción química hay múltiples procesos compitiendo. En las mayoría de las reacciones donde un óxido metálico, tal como la magnetita, es usado, el catalizador real es el metal. Sin embargo, a menudo, tanto el óxido metálico como el metal pueden catalizar la reacción, pero la actividad y la selectividad del metal siempre es mucho más grande debido a que este puede donar y aceptar electrones con un costo mínimo en su energía de estabilidad estructural. Otro problema que existe para el óxido metálico es que este puede ser reducido a un estado intermedio con su consecuente pérdida de actividad y selectividad catalítica. Debido a esto, los óxidos metálicos usados como catalizadores son frecuentemente prerreducidos, es decir, convertido a metal por un pretratamiento térmico/reducción, antes de su uso. Finalmente, diversos estudios en la literatura muestran un gran incremento en el número de procesos de reacciones químicas en la cual óxidos metálicos como la magnetita están siendo usados como catalizadores.

#### *1.3.3.5 Dispositivos de Almacenamiento de Energía*

El cambio climático y el continuo decrecimiento de combustibles fósiles requiere que nuestra sociedad empiece a considerar fuentes de energía renovables proveniente del sol, usando por ejemplo las celdas solares, o provenientes del viento, usando los aerogeneradores [63]. Sin embargo, el sol no brilla todo el día y el viento es un fenómeno que depende de diversas condiciones ambientales y como queremos tener la libertad de utilizar esa energía cuando no estemos bajo esas condiciones. Por otro lado, el manejar nuestros vehículos eléctricos al menos con unas cuantas horas más de autonomía. Por estas razones, los sistemas de almacenamiento de energía cada vez más juegan un rol importante en nuestras

vidas. Cuando se habla de almacenamiento de energía en dispositivos electroquímicos, se incluyen de forma general las baterías y los supercondensadores [63, 64]. Aunque las baterías presentan actualmente mucha más densidad de energía, es decir, pueden almacenar más energía que los supercondensadores, su densidad de potencia (la cantidad de energía que pueden suministrar por segundo por unidad de área) y el número de ciclos de carga-descarga que pueden soportar es considerablemente menor.

Una batería está compuesta de un conjunto de celdas electroquímicas que se encuentran conectadas ya sea en serie o en paralelo para suministrar la energía demanda o el voltaje dependiendo de lo que sea requerido. Cada celda electroquímica está conformada de un electrodo positivo y un electrodo negativo en los cuales ocurren reacciones químicas llamadas reacciones farádicas, las cuales son separadas para evitar cortocircuitos por una solución electrolítica conteniendo una sal disociada, la cual hace posible la transferencia del material activo que es el responsable de la generación de la energía eléctrica. Una vez que los dos electrodos son conectados externamente entre ellos, las reacciones químicas que ocurren en ambos electrodos permiten un flujo de electrones desde el ánodo hacia el cátodo el cual puede ser usado para energizar diversos dispositivos electrónicos o cualquier otro dispositivo que requiera de energía eléctrica para realizar una determinada actividad, por ejemplo un motor eléctrico. Una de las baterías más importantes en nuestra forma de vida actual son las baterías de iones de Li recargables, las cuales son componentes claves en nuestras laptops, dispositivos de telecomunicación y entretenimiento usados en nuestra vida cotidiana. Una de las motivaciones principales para usar baterías basadas en iones de Li está fundada en el hecho de que el Li el metal más electropositivo ( $\sim -3.04$  V vs el electrodo de hidrogeno estándar) así como que este es el metal más liviano, de esta forma es posible diseñar sistemas livianos de almacenamiento energético con alta densidad de energía [64].

Cualquiera que sea la tecnología considerada, los parámetros definiendo la eficiencia de una batería tales como el potencial de la celda, su capacidad y su densidad de energía están relacionados a las propiedades intrínsecas de los materiales que forman los electrodos, tanto el cátodo como el ánodo. El número de ciclos así como el tiempo de vida de la batería son dependiente de la naturaleza de la interfase entre el electrodo y el electrolito mientras el hecho de que la batería sea segura, es decir que no vaya a incendiarse, depende de la estabilidad de los materiales conformando los electrodos y las interfases. Comparada con tecnologías bien establecidas tal como el de las baterías de plomo-ácido o Ni-Cd, las baterías recargables de iones de Li aún pueden ser mejoradas. Tales mejoras deberían de provenir de cambios realizados en la química de la batería y en el diseño de la celda. Para lograr estas metas, diversos materiales tales como los óxidos metálicos han sido estudiados. Estos materiales dan origen a procesos de conversión reversibles resumidos en la siguiente semireacción [65]:



donde M es un metal de transición y X = O, S, F o P. Esta reacción en el electrodo involucra dos o más electrones por el metal 3d comparado con un electrón en los electrodos comerciales en el mercado actualmente. Sin embargo, en este tipo de electrodo existen diversos problemas que deben ser resueltos antes de una posible aplicación tecnológica. Entre ellos, es necesario (i) disminuir el potencial de remoción/aceptación del electrodo versus  $Li^+/Li^0$  tal que ellos lleguen ser adecuados como alternativas a los electrodos de carbón; (ii) mejorar la cinética de la reacción de conversión (i.e. disminuir la histéresis en los procesos de carga y descarga); (iii) obtener una mejor eficiencia energética de estos electrodos.

Ha sido mostrado que estos óxidos de metales de transición tienen propiedades deseables para su uso como electrodos en baterías recargables de iones de Li tales como una alta capacidad de almacenamiento teórica (~500 – 1000 mAh/g, comparado con ~372 mAh/g del grafito convencional), el cual está basado sobre nuevos mecanismos de conversión, lo cual lo hacen un material para el ánodo prometedor para baterías de iones de Li con alta eficiencia [66]. Sin embargo, muchos de los óxidos de transición sufren del problema de una pobre conducción electrónica y por lo tanto es necesario mezclarlo con materiales con buena conductividad electrónica, lo cual puede generar nuevas limitaciones. Hay muy pocos óxidos de metales de transición con altas conductividades electrónicas, entre ellos la magnetita y el óxido de rutenio ( $RuO_2$ ). Debido a que la magnetita tiene muchas ventajas con respecto al óxido de rutenio, tal como un bajo costo y es benigna desde el punto de vista ambiental, una gran cantidad de trabajos se han enfocado en el uso de la magnetita como el ánodo de baterías de iones de Li. Otro reto al usar óxidos de metales de transición como el material para el ánodo es su pobre eficiencia en el número de ciclos carga/descarga de las baterías, lo cual es debido a que no pueden mantener su integridad. Ha sido mostrado que este problema puede ser parcialmente resuelto cuando son usados materiales nanoestructurados para la fabricación de estos electrodos debido a que estos materiales pueden acomodar de forma más adecuada los iones de Li sin sufrir mucho daño en su integridad en los procesos de inserción/extracción de los iones de Li comparado con materiales en la escala micrométrica. Sin embargo, la alta área superficial de los electrodos fabricados con materiales nanoestructurados incrementan el riesgo de reacciones secundarias las cuales involucran la descomposición del electrolito entre el electrodo y electrolito, lo cuales inducen un alto grado de irreversibilidad en las reacciones de cargado y descargado, así como una pobre cantidad en el número de ciclos y la formación de una película interfacial gruesa electrolito-sólido sobre la superficie del electrodo, la cual consume una gran parte de los iones de Li suministrado por los cátodos. Además, esta capa sólida interfacial formada durante la aceptación del Li puede desaparecer completamente, catalizada completamente por el metal de transición durante la extracción del Li en el proceso de descarga, lo cual da origen a un gran decrecimiento y problemas de seguridad puesto que la batería puede incendiarse [66]. Por lo tanto, es necesario realizar modificaciones superficiales en los óxidos de los metales de transición, en particular en la magnetita.

El recubrimiento de carbono es una de las técnicas más usadas para la modificación de la superficie debido a que este puede incrementar la conductividad electrónica de los materiales usados como electrodos, lo cual resulta en una eficiencia mejorada. De hecho material de carbono son muy estables al ser usados como ánodos en batería de iones de Li debido a sus pequeños cambios en volumen durante la inserción/extracción de los iones de litio durante los ciclos de carga/descarga. Además la película sólida interfacial es estable, lo que asegura una buena eficiencia en estas baterías cuando la magnetita es usada como ánodo. Además, el recubrimiento de carbono sirve como barrera protectora del electrodo recubierto protegiendo el material activo y manteniendo su alta capacidad de almacenamiento de energía [66]. Esto ha sido la motivación principal de nuestro trabajo. Obtener una gran cantidad de magnetita por medio del método de coprecipitación. Después mediante un proceso de carbonización, recubrirla con capas de carbono, que estas preserven sus rasgos fisicoquímicos y estructurales, para su posible uso como electrodos en batería de iones de Li o de algún otro dispositivo como los supercondensadores.

Las baterías de iones de Li fueron introducidas por Sony en los 60. Estas baterías son costosas, pero son lo mejor que existe en el mercado en términos de eficiencias con densidades en energía que pueden alcanzar 189 Wh/kg. Sin embargo baterías de iones de Li sufren de que su suministro de energía eléctrica es lenta hacia los dispositivos que la demandan, también su cargado es lento. Sin embargo, sistemas de almacenamiento de energía que sean rápidos y con alta potencia de energía son necesarios para un número de aplicaciones tales como en los vehículos eléctricos y tal rol ha sido dado a los capacitores electroquímicos (supercondensadores) [63].

Los supercondensadores son dispositivos capaces de almacenar grandes cantidades de energía eléctrica en forma de cargas electrostáticas y cederla rápidamente en el momento necesario. Ellos pueden ser cargados y descargados en segundos; como consecuencia su densidad de energía (alrededor 5 Wh/kg) es mucho más bajo que en las baterías, pero puede suministrar altas potencias o ser cargado en altas potencias (alrededor 10 kWh/kg) en tiempos muy cortos (unos cuantos segundos). Los supercapacitores juegan un rol importante en complementar o reemplazar las baterías en el campo de almacenamiento de energía, tales como las subestaciones de energía para un suministro de energía eléctrica ininterrumpible en lugares como los hospitales. Los supercapacitores están llegando a ser tan importante en nuestra vida que ellos están siendo usados en las salidas de emergencia de los aviones, de esta manera demostrando que ellos son adecuados en términos de eficiencias, seguridad y confiabilidad.

Diversos tipos de supercondensadores pueden ser distinguidos, dependiendo sobre el mecanismo de almacenamiento de carga así como los materiales que son usados para su fabricación. Los condensadores de doble capa eléctrica (EDLC, *Electric Double-Layer Capacitors*) almacenan grandes cantidades de energía eléctrica en forma de cargas electrostáticas, y los dispositivos más comunes son aquellos basados en materiales de carbón activado. Un segundo grupo son

conocidos como los pseudocondensadores, los cuales almacenan carga mediante procesos faradáicos de transferencia de carga que tienen lugar en la interfase electrodo-electrolito [67]. El hecho de que la carga no se acumule únicamente de manera electrostática hace que, en lugar del término capacitancia, se emplee el de pseudocapacitancia. Estos procesos electroquímicos faradáicos incluyen la transferencia de electrones en la superficie del electrodo. De manera similar a la carga y descarga de baterías, la carga transferida en estas reacciones depende del voltaje de las especies que sufren la oxidación-reducción [68], por lo que estos procesos pueden dar lugar a pseudocondensadores con mayores capacitancias y densidades de energía que los EDLCs. Dentro de los materiales utilizados como electrodos en pseudocondensadores se distinguen mayoritariamente dos tipos: óxidos metálicos y polímeros conductores. Los óxidos metálicos presentan bajas conductividades eléctricas pero son capaces de proporcionar valores altos de capacitancia. El más extensamente investigado ha sido el  $\text{RuO}_2$  [69, 70] por ser el que, hasta ahora, ha dado mejores resultados. No obstante, este óxido posee una gran limitación, ya que tiene un precio muy elevado y al mismo tiempo es muy tóxico. Entre los óxidos metálicos de transición,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  es uno de los materiales de electrodos más prometedores debido a su bajo costo y bajo impacto ambiental. También tiene una capacidad de almacenamiento teórica de Li relativamente alta [71], lo que sugiere que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  puede ofrecer alta capacidad de pseudo carga a través de la reacción redox. Todos estos óxidos metálicos operan en electrolito acuoso, (pues sólo sufren la reacción redox en presencia de protones), lo cual limita el voltaje de operación y con ello la energía [72].

Los supercondensadores llenan el vacío existente entre las baterías, condensadores de estados sólidos convencionales y condensadores electrolíticos. Ellos almacenan ciento o miles de veces más carga eléctrica (desde decenas hasta cientos de faradios por gramos) que los condensadores electrolíticos, debido a que ellos tienen una área superficial mucho más grandes ( $1000 - 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) accesible para el almacenamiento de la carga eléctrica. Sin embargo, ellos tienen una densidad de energía más baja que las baterías, y esto limita el tiempo de descarga a menos de un minuto (es decir la energía eléctrica suministrada), mientras que muchas aplicaciones necesitan mucho más tiempo [63]. El impresionante crecimiento en eficiencia de los supercondensadores ha sido debido al descubrimiento de nuevos materiales usados como electrodos, implicando que es necesario continuar la investigación para usar electrodos optimizados.

#### **1.4 Protección / estabilización de las nanopartículas magnéticas**

A pesar de que se han desarrollado diferentes rutas en la síntesis de nanopartículas magnéticas, un factor importante para su utilización en las diversas aplicaciones tecnológicas es que estas sean capaces de mantener su estabilidad durante un largo periodo de tiempo sin aglomeración, precipitación u descomposición. Los metales de transición puros como el Fe, Co y Ni y sus

derivados, son muy inestable hacia la oxidación en el aire y su susceptibilidad a oxidación es mayor cuando más pequeñas son las partículas [73]. Estos metales son muy interesantes debido a factores tales como que son muy abundantes en la naturaleza y que presentan propiedades fisicoquímicas, eléctricas y magnéticas muy interesantes para su aplicación tecnológica. Algunas veces es necesario, para diversas aplicaciones, sintetizarlos en su forma oxidada y que estas se preserven durante muchos ciclos de uso, pero en otras para obtener la máxima eficiencia es necesario tener el metal en su forma más pura. Por lo tanto, es necesario implementar estrategias de protección para mantener la estabilidad química y estructural de las nanopartículas sintetizadas contra la degradación durante o después de la síntesis, así como cuando esta sea usada en diversas aplicaciones tecnológicas. El método más accesible es la del revestimiento, originando una estructura núcleo-envoltura, es decir, la nanopartícula de interés, que en nuestro caso es la magnetita, como núcleo recubierta por una cascara aisladora del medio ambiente.

Las estrategias de revestimiento aplicadas pueden ser desde recubrimiento con polímeros [74], metales preciosos (tales como Ag [75] Au [76] ), sílice [77], carbono [78], u óxidos, que pueden ser creados por oxidación suave de la capa externa de las nanopartículas, o depositados adicionalmente, como  $Y_2O_3$  [79]. Como alternativa, las nanopartículas magnéticas también pueden incrustarse en una matriz densa, típicamente en polímero, sílice o carbono, para formar compuestos, lo que también minimiza la aglomeración y la oxidación. Sin embargo, no se distribuyen homogéneamente. En contraste, los nanocristales protegidos individualmente son libremente dispersables y estables en una variedad de medios debido a la cubierta protectora que los rodea [80]. Cabe destacar que en muchos casos las cáscaras protectoras no sólo estabilizan las nanopartículas, sino que también pueden usarse para una funcionalización adicional, por ejemplo con otras nanopartículas o diversos ligandos, dependiendo de la aplicación deseada.

#### **1.4.1 Pasivación superficial por oxidación leve**

La pasivación es un método muy sencillo para proteger las partículas magnéticas, induciendo una oxidación controlada sobre un núcleo de metal puro. Esta oxidación se puede conseguir por diversos métodos y en algunos casos se realiza de forma natural, tal como en el aluminio, donde este se oxida por el simple hecho de estar expuesto al aire dando origen a una capa de alúmina menor a 4 nm. Bönnemann *et al.* [81] desarrollaron un método de oxidación suave, utilizando aire sintético para oxidar suavemente las nanopartículas de cobalto sintetizadas para formar una capa externa de CoO estable que puede estabilizar las nanopartículas de cobalto contra la oxidación adicional. El control de la capa de óxido tiene un tremendo impacto en los sistemas “exchange-biased” [82], en los que es deseable un espesor bien definido del núcleo ferromagnético y de la capa antiferromagnética. Este es un método de fácil control de espesor de la capa protectora pero solo es aplicable al metal puro o sus aleaciones.

### **1.4.2 Polímeros**

Los polímeros han sido empleados para pasivar la superficie de las nanopartículas magnéticas, para evitar su aglomeración debida a sus fuertes interacciones superficiales o debida a sus interacciones magnéticas. Los polímeros se pueden anclar químicamente o adsorberse físicamente para formar una capa simple o doble [83,84], que crea fuerzas repulsivas (electrostáticas o estéricas) para equilibrar las fuerzas de atracción magnéticas y de Van der Waals actuando sobre las nanopartículas, estabilizándose en suspensión. Los polímeros que contienen grupos funcionales, tales como ácidos carboxílicos, fosfatos y sulfatos, pueden unirse a la superficie de magnetita [10]. El ejemplo más conocido para tales sistemas son los ferrofluidos que fueron inventados por Papell en 1965 [85].

A pesar de que las nanopartículas magnéticas pueden ser recubiertas con polímeros biocompatibles, las nanopartículas magnéticas metálicas recubiertas por capas simples o dobles de polímero, no son estables al aire y son lixiviadas fácilmente por una solución ácida [86], resultando en la pérdida de su magnetización. Otro inconveniente es la estabilidad intrínseca relativamente baja del revestimiento polimérico a temperatura altas, problema que incluso se ve potenciado por una posible acción catalítica de los núcleos metálicos.

### **1.4.3 Metales preciosos**

Los metales preciosos como la plata y el oro pueden depositarse en nanopartículas magnéticas a través de reacciones en microemulsión [87,88], transmetalación redox [89,90], u otros métodos, para proteger los núcleos contra la oxidación. El oro parece ser un revestimiento ideal debido a su baja reactividad. Sin embargo, se ha encontrado complicaciones en el recubrimiento directo de partículas magnéticas debido a la diferente naturaleza de las dos superficies [91] aunque, existen procesos de revestimiento pero son extensos con usos de muchos reactivos y condiciones especiales. El revestimiento de oro de partículas magnéticas es interesante para aplicaciones catalíticas y ópticas.

### **1.4.4 Sílice**

El método Stöber y los procesos sol-gel son las opciones principales para el recubrimiento de nanopartículas magnéticas con sílice [92]. El espesor del revestimiento puede ajustarse variando la concentración de amonio y la relación de tetraetoxisilano (TEOS) en agua. Aunque se ha logrado un gran progreso en el campo, la síntesis de capas uniformes de sílice con espesor controlado a escala nanométrica sigue siendo difícil. Como alternativa, también se ha utilizado el método de la microemulsión [93]. Otro problema que aunque el revestimiento con sílice de nanopartículas de óxido magnético es un proceso bastante controlable, está bien establecido en la literatura que el revestimiento directo de metales es complicado por la falta de grupos OH del tetraetoxisilano. Adicionalmente el hierro

y cobalto se oxidan fácilmente en presencia de oxígeno disuelto, por lo cual, hay que hacer la superficie "vitrofilica" (glasslike) [94]. La sílice es hidrófila haciendo que las nanopartículas sean redispersables en agua, por lo mismo se funcionalizan fácilmente. Los revestimientos de sílice son estables en soluciones acidas, pero no en alcalinas, y pueden contener poros por donde puede difundirse el oxígeno y otras especies.

#### **1.4.5 Carbono**

Los materiales a base de carbono tienen muchas ventajas sobre los polímeros o la sílice, como una estabilidad química y térmica más alta, además de su biocompatibilidad. Justo después del descubrimiento de los fullerenos de carbono, se descubrió que un metal puede ser encapsulado en carbono y que nanocristales de carburo metálico pueden ser generados por el proceso de síntesis de descarga de arco de Krätschmer [95]. Desde entonces, muchos estudios han demostrado que en la presencia de nanopartículas metálicas (Co, Fe, Ni, Cr, Au, etc.) se forman estructuras de carbono grafitizadas, tales como nanotubos de carbono y cebollas de carbono, bajo descarga de arco, ablación con láser e irradiación con electrones [96-99], las cuales cuentan con un núcleo metálico. En la literatura se han reportado síntesis de nanopartículas revestidas con carbono por pirolisis directa de estearato de hierro a 900°C bajo una atmósfera de argón [100]. Sin embargo, las nanopartículas producidas por este método muestran una amplia distribución de tamaños así como de las capas de carbono. Lo mismo ocurre en el caso de la síntesis de nanotubos de carbono, donde los materiales metálicos provienen de organometálicos, tal como el ferroceno, usados como los catalizadores para la síntesis de estas nanoestructuras de carbono. Las nanopartículas metálicas sintetizadas en este tipo de experimento son un subproducto de la reacción, donde el interés de la investigación se enfoca en la síntesis de estos nanotubos, los cuales muestran propiedades eléctricas muy interesantes como una muy alta conductividad y muy buenas propiedades mecánicas. Sin embargo al ser caracterizadas, estas nanopartículas metálicas encapsuladas mostraron características magnéticas, químicas y electrónicas muy interesantes, lo que origina toda una línea de investigación para tratar de fabricar nanoalambres magnéticos encapsulados dentro de los nanotubos de carbono [101, 102]. El tamaño y la forma de las nanopartículas metálicas encapsuladas por los nanotubos de carbono, sin embargo, no está bien controlado, por esto es necesario buscar otras metodologías para tener nanopartículas con poca dispersión en su tamaño recubiertas con capas de carbono. Esto fue una de nuestras motivaciones para usar métodos de coprecipitación para sintetizar las nanopartículas de magnetita y recubrirlas con un post tratamiento con capas de carbono.

El interés de los diversos grupos de investigación de recubrir las nanopartículas, ya sean metálicas u óxidos metálicos, con capas de carbono es que el recubrimiento hace al material estable contra la oxidación del aire y la erosión por ácidos y bases fuertes [103, 104], sin la consecuente degradación de sus

propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas [105]. A menudo se obtiene nanopartículas revestidas de carbono en forma de aglomerados, debido a la falta de métodos sintéticos eficaces y un bajo grado de comprensión del mecanismo de formación. La síntesis de nanopartículas dispersables, recubiertas con carbono en forma aislada es actualmente uno de los desafíos en este campo.

#### **1.4.6 Dispersión en matrices huéspedes**

Las nanopartículas magnéticas dispersadas en matrices huéspedes pueden sintetizarse en una variedad de estados diferentes:

- 1) Pueden dispersarse en una matriz continua.
- 2) Pueden estar presentes dispersas en un recubrimiento sobre otras partículas más grandes (por ejemplo, partículas núcleo-envoltura preparadas por métodos capa por capa).
- 3) Pueden formar aglomerados de nanopartículas individuales que están conectadas a través de sus envolturas protectoras.

En las secciones anteriores hemos discutido principalmente las diversas estrategias de recubrimiento para proteger las nanopartículas magnéticas contra la oxidación o erosión en ambientes ácidos o básicos. En la mayoría de los casos discutidos, las nanopartículas magnéticas recubiertas están dispersadas en forma homogénea en la solución. Sin embargo, como se ha discutido para los carbonos, a veces es muy difícil evitar la aglomeración de las partículas. Por lo tanto, para algunas aplicaciones este problema podría convertirse en una ventaja, si las partículas aisladas no son obligatorias: una forma relativamente fácil de protección es incrustar directamente las nanopartículas magnéticas en una matriz huésped para estabilizar estas partículas contra la oxidación. En este caso, las nanopartículas magnéticas embebidas se distribuyen aleatoriamente en una matriz huésped coherente. Sin embargo, tales nanopartículas tienen buena estabilidad y conservan las propiedades magnéticas deseadas.

## CAPÍTULO 2: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

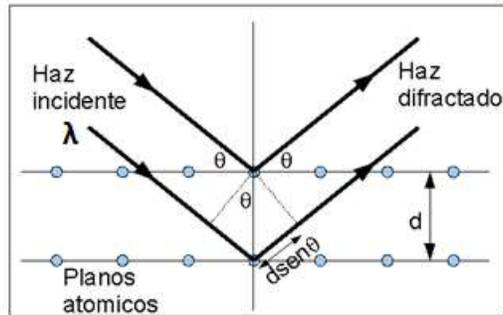
En el presente capítulo se describe los principios fundamentales de las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de los materiales sintetizados en este trabajo de tesis, así como las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo las caracterizaciones.

### 2.1. Difracción de Rayos X [106-109]

La difracción de rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*) es una técnica de caracterización no destructiva. Es utilizada para determinar el ordenamiento atómico (cristalinidad) y las fases presentes de una muestra, además de identificar transformaciones de fase y pérdida de cristalinidad en los materiales. La información que puede ser obtenida mediante esta técnica son análisis tanto cualitativos como cuantitativos. Mediante la medición de los ángulos y la intensidad de esos rayos difractados se obtiene un difractograma experimental el cual indica la estructura cristalina de dicho material. Existe una biblioteca muy extensa de diversos materiales que se utilizan para identificar si existe una mezcla de fases.

La difracción de rayos X se basa en la interferencia constructiva de un haz de rayos X difractado por una muestra cristalina. Los rayos X son generados mediante un dispositivo conocido como tubo de rayos X que consiste en un cátodo con un filamento de Tungsteno (W) que emite los electrones que son acelerados mediante una diferencia de potencial aplicado. El haz de electrones incide sobre un blanco metálico, denominado ánodo que comúnmente es de cobre (Cu) o molibdeno (Mo), los cuales pueden emitir rayos X de longitudes de onda de 1.54 y 0.71 Å, respectivamente.

Si los rayos X se encuentran con un arreglo periódico de átomos (cristalino), las ondas dispersadas por cada átomo se sumarán en ciertas direcciones y se cancelarán en otras. La Figura 2.1 muestra las difracciones de rayos X de una estructura cristalina; la longitud de onda de las ondas incidentes, el espaciado interplanar, y el ángulo de incidencia de las ondas de rayos X se denotan por  $\lambda$ ,  $d_{(hkl)}$ , y  $\theta$ , respectivamente. Si la diferencia en el camino óptico de las ondas difractadas llega a ser de un múltiplo entero de su longitud de onda, entonces se satisface la conocida ley de Bragg (ecuación 2.1), y las ondas difractadas no sólo interfieren entre ellas, sino que se intensifican unas con otras.



**Figura 2.1.** Esquema representativo de la difracción de rayos X de una estructura cristalina.

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

En esta fórmula,  $n$  indica el orden de difracción. La ley de Bragg fue introducida por el físico William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913; ha sido una de las leyes más significativas para la interpretación de datos de difracción y determinar tipos de estructuras cristalinas.

La interferencia de rayos X ha sido una evidencia directa de la estructura atómica periódica de los cristales. Si los átomos en un cristal están arreglados regularmente a largo alcance, el patrón de difracción contendrá picos finos de interferencia, mismos que se verán modificados si varían la composición. En caso contrario, si los átomos tienen un arreglo a corto alcance, el patrón de difracción contendrá picos anchos de interferencia. Por lo tanto, los patrones de difracción nos permiten hacer deducciones acerca de la estructura cristalina, el tamaño de cristal y la composición de un material.

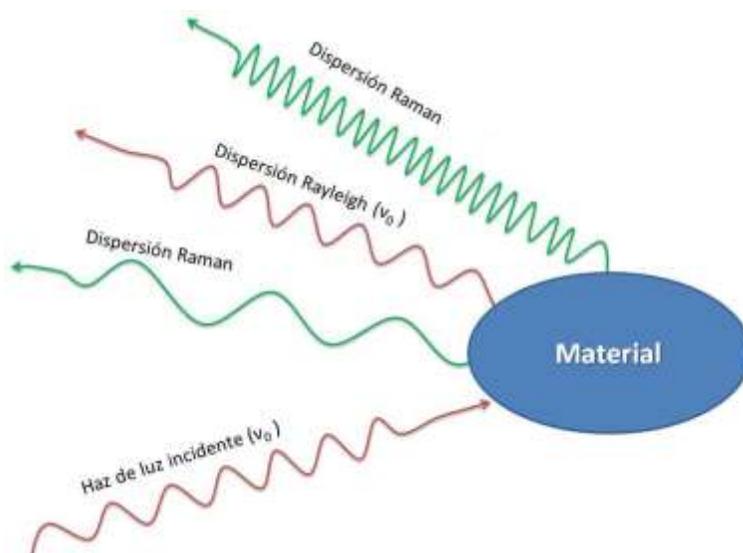
Para la caracterización de los materiales se empleó un difractómetro de rayos X SmartLab RIGAKU, con una longitud de onda  $1.54 \text{ \AA}$  (Cu,  $K_{\alpha}$ ), en un intervalo de rango de  $10 - 70^{\circ}$ . Todas las muestras se midieron en polvo, utilizando portamuestras de base silicio o acrílico.

## 2.2 Espectroscopia Raman [106, 110, 111]

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva basada en la dispersión inelástica de un haz de luz monocromático por la materia y permite estudiar gases, líquidos y sólidos. Junto con la absorción de infrarrojo (IR), la dispersión Raman se usa para obtener información sobre la estructura y propiedades de las moléculas que conforman un material. La dispersión Raman, ocasionada por la radiación incidente, resulta de las transiciones inducidas en átomos y moléculas que componen el medio dispersor. Las transiciones pueden ser rotacionales, vibracionales, electrónicas o una combinación, aunque en la mayoría de los casos de análisis de sólidos, las transiciones observadas son vibracionales.

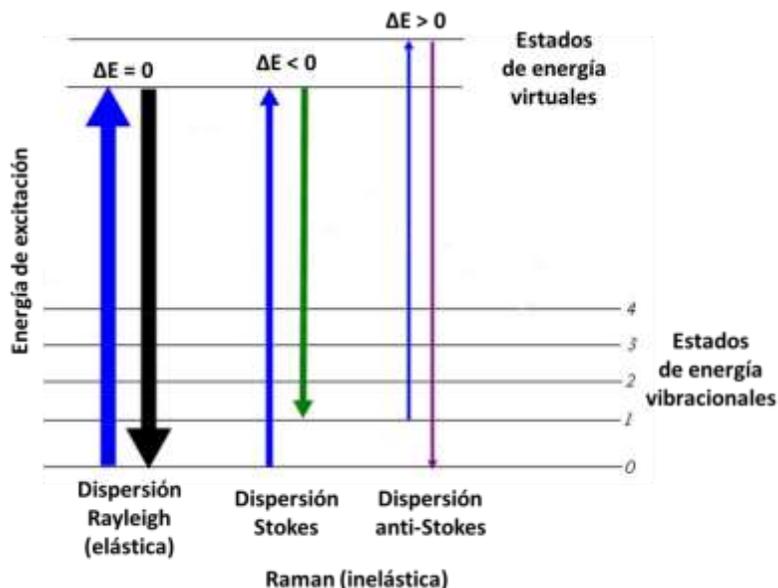
El fenómeno de dispersión inelástica de luz fue postulado por primera vez por Smekal en 1923 y fue observado experimentalmente por primera vez por Raman y Krishnan en 1928. Desde entonces ha sido llamado espectroscopia Raman.

En un experimento Raman, la muestra es irradiada con radiación monocromática (un láser por ejemplo). La mayoría de la radiación será transmitida, una fracción pequeña será dispersada elásticamente (dispersión Rayleigh), y una fracción muy pequeña será dispersada inelásticamente (dispersión Raman) (Figura 2.2). La dispersión Raman es inherentemente un proceso débil, en el que sólo uno entre cada  $10^6 - 10^8$  fotones dispersados, sufre dispersión Raman. En la dispersión Raman, la luz interactúa con la molécula y distorsiona (polariza) la nube electrónica alrededor del núcleo para formar un estado de vida corta, llamado estado virtual. Este estado es no estable y el fotón es reirradiado rápidamente.



**Figura 2.2** Procesos de interacción de luz con la materia.

Este fenómeno de dispersión puede ser interpretado como que el fotón incidente lleva a la molécula a un nivel de energía superior no permitido (estado virtual), el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón donde la frecuencia del fotón emitido dependerá del salto energético realizado por la molécula. En el caso de que la molécula vuelva a un estado superior al de partida, los fotones emitidos tendrán menor energía que los del láser, estos fotones “tipo Stokes” representan dicha diferencia de energía la cual es conocida convencionalmente como corrimiento o desplazamiento Raman. Por otro lado, también se puede presentar el efecto “anti-Stokes”, en el que la molécula puede volver a un estado energético menor que el estado de partida, en ese caso los fotones emitidos tienen más energía que los del láser (Figura 2.3). A pesar de que las regiones Stokes y Anti-stokes son simétricas, generalmente solo se muestran las líneas Stokes por ser más numerosas y por lo tanto más intensas.



**Figura 2.3** Transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

La espectroscopia Raman es bien conocida por la mínima preparación que se requiere para su manejo, comparado con la espectroscopia IR. Muchos materiales orgánicos e inorgánicos son analizados mediante espectroscopia Raman; en el caso de los sólidos son medidos en bulto, polvo y película y a temperatura ambiente. La mayoría de las mediciones son realizadas en bulto y polvo, los cuales pueden ser analizados directamente incidiendo el haz sobre la muestra. Los problemas más frecuentes en las mediciones Raman ocurren debido a la fluorescencia o quemando de las muestras. La fluorescencia puede ser derivada de impurezas, en algunos casos, el quemado se debe al exceso de tiempo de exposición de las muestra con el haz.

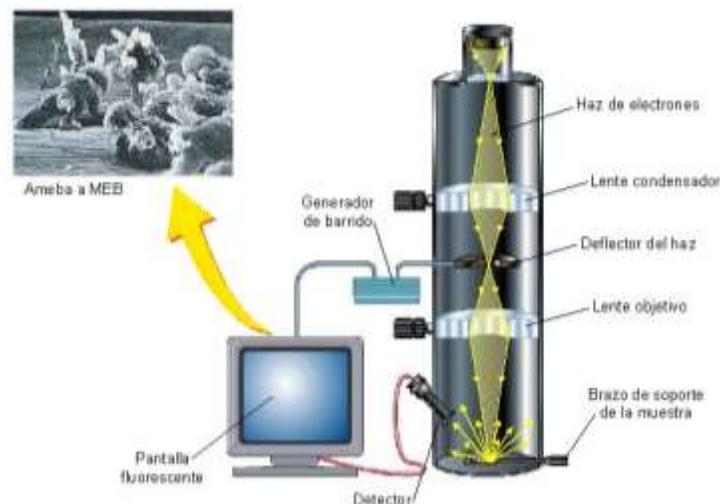
Para la caracterización de los materiales se empleó un espectrómetro micro-Raman marca Renishaw, utilizando como fuente de luz un láser de longitud de onda de 633 nm (rojo), en un rango de 200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ . La potencia del láser se modificó entre 0.5 y 5 mW. Todas las muestras se midieron en polvo, utilizando portamuestras de vidrio y cinta adhesiva de doble cara transparente.

### 2.3. Microscopía electrónica de barrido [112,113]

El microscopio electrónico de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscope*) es una herramienta que emplea un haz de enfocado de electrones de alta energía para escanear la superficie de una muestra y obtener características topográficas, morfológicas, distribución de fases y diferencias composicionales. El SEM forma imágenes de alta resolución, debido al alto rango de magnificaciones, y tiene una gran profundidad de campo, lo que permite enfocar una gran parte de la muestra.

El análisis se puede llevar a cabo en modos ambientales, y en bajo y alto vacío. En cuanto a la preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de los SEMs sólo requieren que éstas sean conductoras, y en dado caso que no lo sean se realiza un recubrimiento con un material conductor como oro o carbono.

El haz de electrones es una sonda enfocada de electrones acelerados a una energía moderadamente alta, el cual es posicionado sobre la muestra por campos electromagnéticos. Cuando el haz de electrones golpea la superficie, resultan interacciones con los átomos que se encuentran en la superficie de la muestra, emitiendo diferentes señales que incluyen electrones retrodispersados (BSE, *Back-Scattered Electrons*), electrones secundarios (SE, *Secondary Electrons*), rayos X característicos y electrones Auger; usando detectores especiales que normalmente no todos son presentados en un solo microscopio. En la Figura 2.4 tenemos un esquema básico de un microscopio electrónico de barrido.



**Figura 2.4** Esquema básico de un microscopio electrónico de barrido.

Los electrones retrodispersados son un haz de electrones que es reflejado de la muestra por dispersión elástica, la intensidad de la señal está fuertemente ligada con el número atómico ( $Z$ ) de la muestra; estos electrones junto con los rayos X característicos son usados para análisis químico. Los rayos X característicos son emitidos cuando el haz de electrones remueve electrones del interior de los átomos; los rayos X característicos son usados para identificar la composición y cantidad de abundancia de elementos en una muestra. Las técnicas utilizadas para la identificación de señales de rayos X son: espectroscopía dispersiva de longitud de onda y espectroscopía de energía dispersiva (EDS o EDXS, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*).

Los electrones secundarios se originados por la dispersión inelástica del haz primario causando la eyección de electrones enlazados débilmente en la muestra. Estos electrones son usados para producir imágenes topográficas de muy alta

resolución de la muestra ya que son generados de una región cercana al punto de contacto entre el haz de electrones.

En este trabajo se utilizó el microscopio electrónico de barrido FEI Dual Beam Helios Nanolab 600, para conocer un poco sobre las morfologías de las muestras. Las muestras de los materiales previamente diluidos en isopropanol se montaron en rejillas de soporte cobre - lacey carbon.

## 2.4. Microscopía electrónica de transmisión [112, 113]

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, *Transmission electron microscopy*) es un microscopio que utiliza un haz de electrones de alta energía producidos por una fuente emisora termoiónica (filamentos de W o LaB<sub>6</sub>) o de emisión de campo (FEG, *Field Emission Gun*), que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada y que la imagen se obtiene de los electrones que atraviesan la muestra en alto vacío. Cuando el material es alcanzado por el haz de electrones tienen lugar dos tipos de procesos: elásticos, donde los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía, e inelásticos, donde éstos ceden parte de su energía a los electrones internos del material. El condensado y enfoque del haz por medio de campos electromagnéticos permite focalizar los electrones dispersados para formar una imagen debido a un fenómeno de difracción equivalente al producido por los rayos X. En la Figura 2.5 tenemos un esquema de un TEM.



**Figura 2.5** Esquema básico de un Microscopio Electrónico de Transmisión

Los métodos de imagen en TEM utilizan la información contenida en las ondas de electrones que salen de la muestra para formar una imagen.

De la técnica de campo claro se obtienen micrografías en forma de positivo que poseen una resolución mayor que la del SEM. No se recomienda para objetos con secciones transversales al haz mayores a 1 micra o muy aglomerados.

De la técnica de contraste Z, se obtienen micrografías en forma de un negativo cuyas zonas más brillantes corresponden a una gran cantidad de materia (mayor densidad o mayor número atómico), que en principio se podría cuantificar. Esta técnica se recomienda para estudios de morfología o de estadística de las nanoestructuras.

La técnica de alta resolución (HRTEM, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) permite tener micrografías con resolución atómica (1.8 Å), siempre y cuando el material tenga zonas o bordes bien aislados y delgados (menores a los 50 nm de espesor) y que se encuentren bien orientados en un eje de zona "amplio". Las micrografías así obtenidas sirven para confirmar la estructura cristalina del objeto.

La difracción con electrones se puede realizar a monocristales que arrojan imágenes de patrones de puntos, o a policristales de donde se obtienen patrones de anillos, que analizando adecuadamente en los dos casos, sirven para confirmar la estructura cristalina del material.

La espectroscopía EDS o EDXS es por medio de puntos en donde se posiciona el haz de electrones, cuyo tamaño es menor a un nanómetro, o posicionando el haz sobre una zona de tamaño arbitrario, se adquieren espectros de emisión de Rayos X; con los que se puede hacer análisis elementales. Para tener precisión en la obtención de este tipo de Espectroscopía es necesario utilizar la técnica de Contraste Z.

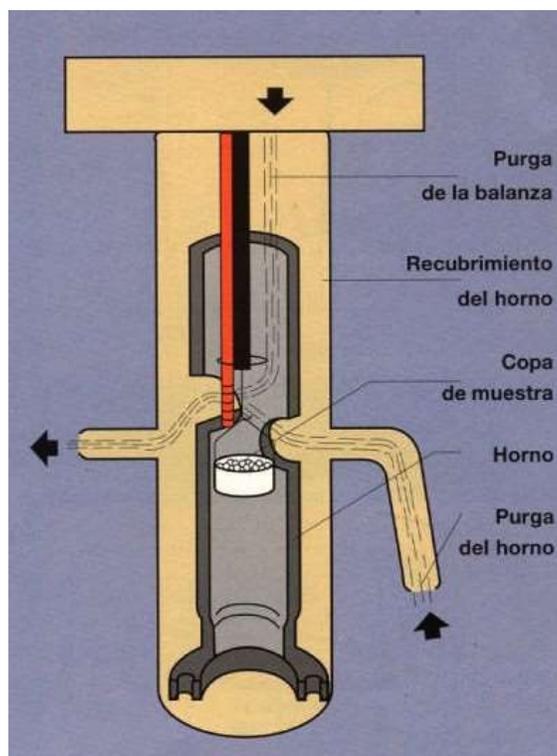
Espectroscopía por EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*). En esta técnica es posible identificar claramente elementos ligeros que no se pueden determinar por medio de la espectroscopía EDS, medir espesores e incluso, determinar algunas moléculas. Realizar esta técnica en una muestra, toma entre una y dos horas.

En este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de transmisión TECNAI F30 (300 kV) tipo FEG marca FEI, con el fin de observar la morfología de las muestras. Las muestras de los materiales previamente diluidos en agua se montaron en rejillas de soporte cobre - lacey carbon.

## 2.5 Análisis termogravimétrico [106, 107, 114]

El análisis termogravimétrico (TGA, *Thermal Gravimetric Analysis*) es una técnica en la que se determina la pérdida o ganancia de masa de un material en función de la temperatura y/o del tiempo en una determinada atmósfera controlada. Permite realizar medidas hasta temperaturas de 1500 °C. Esta técnica puede caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación.

Un equipo de TGA generalmente consiste en una microbalanza de alta precisión, un horno con un sensor y programador de temperatura, y un controlador de atmósfera (que sirve como gas de purga) que puede ser de aire, hidrógeno, CO<sub>2</sub> o algún gas inerte como nitrógeno, argón o helio dependiendo de la información y condiciones que se requieran. La Figura 2.6 muestra un esquema básico de un horno donde se realiza el TGA; donde la muestra se va calentando según una velocidad seleccionada (0 – 200 °C/min) y el gas de purga arrastra los vapores producidos.



**Figura 2.6** Esquema de un horno de análisis termogravimétrico.

La gráfica es una representación de la masa o porcentaje de cambio en función de temperatura o tiempo, llamado termograma, el cual suministra información sobre la estabilidad térmica de la muestra. La técnica no permite identificar compuestos en sí mismos, sino que mide la temperatura a la que una determinada masa se desprende. No obstante, si esta técnica se acopla a un espectrómetro de masas,

es posible determinar la naturaleza y cantidad de los gases desprendidos térmicamente en el material. Puesto que cada compuesto tiene un patrón de descomposición, éste puede utilizarse para relacionar los resultados con la composición química del material objeto de estudio.

A la par también se suele utilizar la primera derivada del TGA o termogravimetría derivada (DTG, *Derivative Thermogravimetry*), es una gráfica de la velocidad de cambio de la masa ( $dm/dt$ ), en función de la temperatura, y en los que los escalones se sustituyen por picos que delimitan áreas proporcionales a las alteraciones de masa sufridas por la muestra. La curva DTG presenta la información de una manera más intuitiva; permite conocer de forma rápida a que temperatura se produce una máxima ganancia o pérdida de masa y el área bajo la curva DTG es proporcional al cambio de masa producido.

Esta técnica fue aplicada para identificar la cantidad de carbono que contaban las muestras. Fue utilizado un analizador termogravimétrico marca Thermo Cahn modelo Versa Therm High Sensivity, con atmósfera de aire, en un intervalo de temperaturas de 25 – 700 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

## **2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X [115,116]**

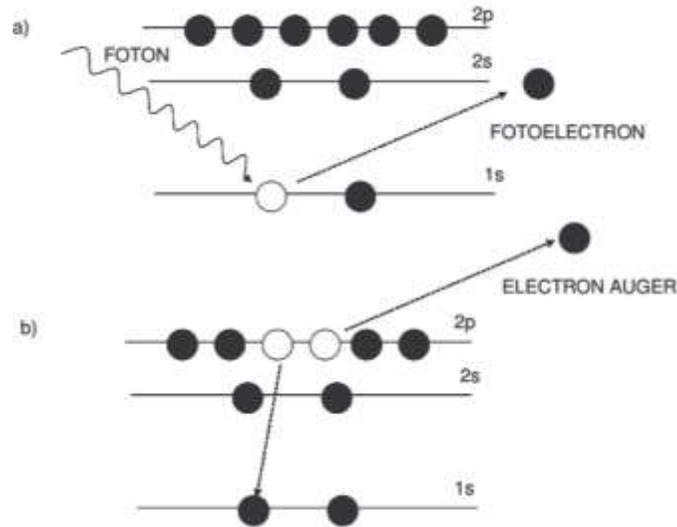
La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) es un método de caracterización de superficies que se lleva a cabo en condiciones de ultra alto vacío. La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras. La técnica XPS se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopias electrónicas, denominadas de este modo porque se miden electrones. El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie.

La superficie del sólido se puede definir como la capa atómica más externa. En la práctica, esta capa no es estable con el tiempo y sufre diversas reacciones físico químicas con la atmósfera que la rodea. Así, una superficie real consistiría en una capa de reacción contaminada, a menudo por óxidos, humedad y/o por una fina capa de material carbonoso llamado carbono adventicio o “adventitious carbon”, de un espesor inferior a 3 nm, con una rugosidad más o menos pronunciada. El campo de aplicación de las técnicas de análisis de superficies se limita a las capas más externas del sólido, lo que desde un punto de vista cuantitativo equivale a espesores entre 1 y 10 monocapas, es decir, los 10 primeros nm, esta capa relativamente estable a temperatura ambiente, constituye la “superficie práctica” de análisis.

La incidencia de un fotón de energía  $h\nu$  sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones (Figura 2.7a), su física básica se describe mediante la ecuación de Einstein (ecuación 2.2):

$$E_B = h\nu - KE \quad (2.2)$$

donde  $E_B$  es la energía de enlace del electrón en el átomo,  $h\nu$  es la energía de la fuente de rayos X, y  $KE$  es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS. Una vez se ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger) (Figura 2.7b).



**Figura 2.7** Diagrama del proceso fotoeléctrico.

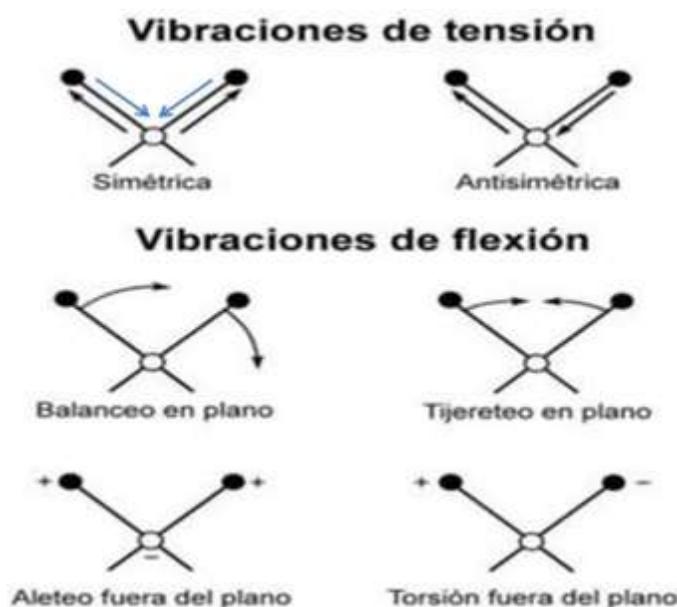
En un análisis de XPS se ha de realizar un amplio barrido del espectro, cubriendo un rango de unos 1000 eV, y posteriormente se ha de mirar con más detalle rangos más pequeños, de 10 a 30 eV. En los espectros XPS aparece representada en ordenadas intensidad o cuentas medidas frente a energía de enlace en abscisas, siendo esta última característica de cada elemento, de su estado de oxidación y de su coordinación. De tal forma que la energía de enlace de los niveles internos aumenta con el número atómico y disminuye al aumentar la densidad electrónica, es decir, en un átomo cuanto mayor sea su estado de oxidación, mayor será su energía de enlace.

El equipo utilizado para caracterizar e identificar especies químicas en la superficie de los materiales fue el espectrómetro de electrones fotoemitidos por rayos X PHI 5000 VersaProbe II, con haz de rayos X Al- $K_\alpha$  monocromático. Las muestras fueron montadas en polvo en una cinta doble cara de cobre.

## 2.7 Espectroscopía infrarroja [106,117]

La espectroscopía de infrarrojo (IR, *Infrared spectroscopy*) es una herramienta eficaz que permite identificar componentes conocidos (grupos funcionales) en una muestra desconocida mediante la comparación de espectros de IR, para estudiar la formación, sustitución o modificación de enlaces químicos. Esta técnica estudia la interacción de la radiación infrarroja con la materia; las bandas de absorción que aparecen en un espectro IR son producidas por la interacción de la radiación infrarroja con las vibraciones de los átomos o las rotaciones del sistema molecular. El conjunto de frecuencias a las que se producen estos procesos es propio de cada molécula ya que es muy sensible a diferencias en la estructura, se puede considerar como su huella digital de cada molécula. La correlación entre la posición de la banda infrarroja y la estructura química es lo que hace de la espectroscopia infrarroja una herramienta para el análisis químico y es útil para estudiar la estructura de compuestos químicos.

Las vibraciones localizadas se describen normalmente en términos de movimientos de *tensión* -"stretching"- que son de alargamiento y contracción, y de flexión -"bending"- que son de doblamiento, Figura 2.8.



**Figura 2.8** Modos de vibración para una molécula diatómica

Entre los distintos tipos de espectrómetros de infrarrojo desarrollados, el más utilizado es el *espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier* (FTIR, *Fourier transform infrared spectroscopy*), que no graba la intensidad espectral directamente como función de la longitud de onda, sino que utiliza un interferómetro en su lugar, lo que permite realizar la adquisición de datos de forma rápida y con una señal a ruido alta. Dependiendo de la naturaleza de la muestra,

se emplean técnicas de transmitancia, absorbancia o reflectancia, para la medición de la espectroscopía de infrarrojo.

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier marca Thermo Nicolet modelo 6700, operando en modo de transmitancia. El espectro FTIR se generó después de 128 barridos a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  en el rango de  $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ .

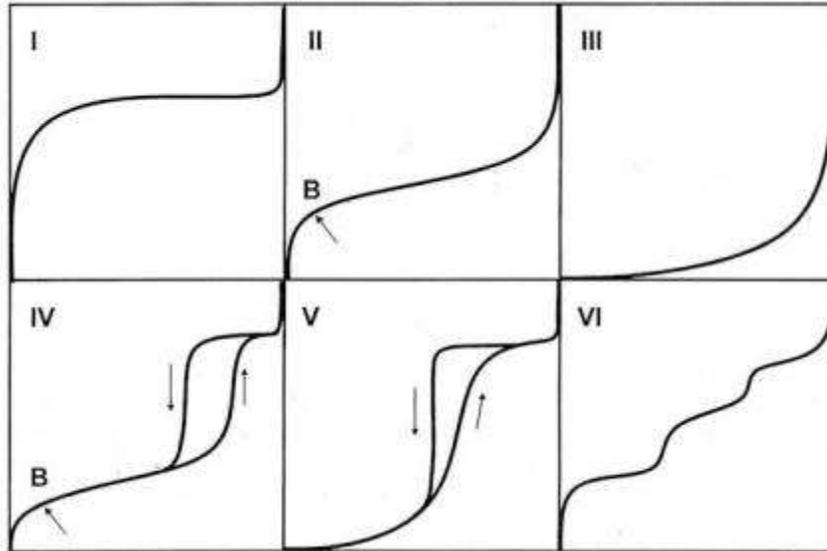
## **2.8 Isotermas de adsorción-desorción [118]**

La adsorción física de gases es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización textural de sólidos porosos de distinta naturaleza. Las isotermas de adsorción permiten determinar la superficie específica del sólido (adsorbente), así como obtener información acerca de la porosidad, es decir, volumen y tamaño de poros, accesible a la molécula de gas que se adsorbe (adsorbato). La adsorción física ocurre cuando el adsorbato se pone en contacto con la superficie del adsorbente desgasificado en un espacio cerrado a unas condiciones de temperatura y presión dadas. Las moléculas de adsorbato dan lugar a la formación de una multicapa como consecuencia de las fuerzas atractivas (tipo Van der Waals) que existen entre la superficie del sólido y el adsorbato. En un análisis de fisisorción, se va incrementando paulatinamente la presión en el sistema, de una forma controlada, hasta llegar a la presión de saturación del adsorbato. Dentro de los adsorbatos, el  $\text{N}_2$  es uno de los más utilizados.

La isoterma de adsorción representa la relación entre la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de sólido y la presión relativa de equilibrio, a una temperatura constante y conocida.

Habitualmente, las isotermas se expresan gráficamente como una curva en un diagrama XY, donde el eje de ordenadas representa la cantidad de gas adsorbido y el eje de abscisas la presión relativa de equilibrio ( $P/P_0$ ), que varía entre 0 y 1, donde  $P_0$  es la presión de saturación a la cual el gas se transforma en líquido a la temperatura de la isoterma.

La mayoría de las isotermas de adsorción pueden agruparse en los seis tipos que se muestran en la Figura 2.9. Según la IUPAC se definen tres tipos de poro atendiendo a su tamaño: macroporos ( $> 50\text{ nm}$ ), mesoporos ( $2 - 50\text{ nm}$ ) y microporos ( $< 2\text{ nm}$ ).



**Figura 2.9** Tipos de isothermas.

La isoterma tipo I es característica de los sólidos microporosos. Se reconoce por una rápida subida inicial, en la zona de bajas presiones, debida al llenado de microporos, y una larga plataforma pseudohorizontal o meseta en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido.

La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos. La pendiente ascendente de prácticamente la totalidad de la isoterma es debida a la adsorción en monocapa-multicapa sobre la superficie estable, externa del sólido, sin presencia de microporos ni mesoporos. El punto B determina el valor de la capacidad de monocapa, a partir de la cual es posible calcular la superficie específica.

La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, en sólidos no porosos. Es un tipo muy poco frecuente.

La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos en los cuales tiene lugar una condensación capilar. Se caracterizan por presentar un ciclo de histéresis debido a las propiedades de su red porosa.

La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el sólido en este caso es mesoporoso.

La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

A partir de la isoterma de adsorción se pueden determinar los parámetros texturales de un material tales como la superficie específica y la distribución del tamaño de poro.

La caracterización textural de los materiales se realizó mediante adsorción física de  $N_2$  en un analizador de área superficial y de tamaño de poro marca Micromeritics modelo ASAP 2020. Antes del análisis el equipo desgasifica el material a “vacío” y a temperatura durante 12 h para eliminar el agua adsorbida y gases presentes en la superficie de los materiales. El equipo se encarga de dar todos los resultados necesarios, calculados por distintas metodologías.

## CAPITULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En esta sección se detalla los materiales y métodos utilizados para la síntesis de óxido de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y la reacción hidrotérmica con una fuente de carbono, así como los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización descritas en la sección anterior y la discusión de los mismos.

### 3.1 Reactivos

#### 3.1.1 Síntesis de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

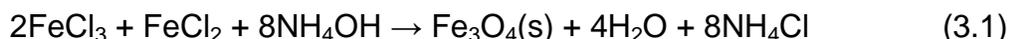
- Cloruro de hierro (II) tetrahidratado ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), grado ACS,  $\geq 99.0\%$ , CAS: 13478-10-9, Sigma Aldrich.  $M = 198.81 \text{ g/mol}$ .
- Cloruro de hierro (III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), grado ACS,  $\geq 98.0\%$ , CAS: 10025-77-1, Sigma Aldrich.  $M = 270.3 \text{ g/mol}$ .
- Solución de hidróxido de amonio ( $\text{H}_5\text{NO}$ ), grado ACS, 28-30% base  $\text{NH}_3$ , CAS: 1336-21-6 Sigma Aldrich.  $M = 35.04 \text{ g/mol}$ .
- Agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O DI}$ ).  $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ .

#### 3.1.2 Reacción solvotérmica de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ con una fuente de carbono.

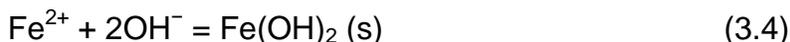
- Glucosa monohidratada ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), para microbiología,  $\geq 99.0\%$  CAS: 14431-43-7, Sigma Aldrich.  $M = 180.06 \text{ g/mol}$ .
- Alcohol etílico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) grado ACS, CAS: 64-175, Fermont.  $M = 46.07 \text{ g/mol}$ .
- Agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O DI}$ )  $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ .

### 3.2 Metodología de síntesis de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y reacción solvotérmica con una fuente de carbono.

La síntesis de magnetita se efectuó por el método de coprecipitación a temperatura ambiente en condiciones alcalinas [119-122], porque se obtiene mayor rendimiento, es escalable y el proceso de reacción se realiza en tiempos cortos. Se sintetizó magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), por precipitación usando iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  reaccionando en condiciones alcalinas usando una base fuerte para tener un pH  $>10$ , teniendo la siguiente reacción global:



El mecanismo de reacción para la formación de magnetita que se propone en la literatura es el siguiente [119,121]:



Dando una reacción general:



Primero se forma hidróxido férrico (3.2), el cual se descompone en oxihidróxido de hierro III (3.3), a la par se forma hidróxido ferroso (3.4). Estas reacciones son muy rápidas. Finalmente, se produce una reacción en estado sólido entre FeOOH y Fe(OH)<sub>2</sub>, que produce magnetita (3.5). En el caso particular de nuestros experimentos, el método de síntesis de la magnetita se realiza de la siguiente forma. Se prepara una solución Fe<sup>3+</sup> y Fe<sup>2+</sup> con la relación molar 2:1 porque es la estequiometría reportada para la magnetita. Posteriormente se prepara una solución de NH<sub>4</sub>OH con un pH > 10, manteniendo la estequiometría de la reacción, la cual se monta en un sistema cerrado con atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente con agitación magnética de forma moderada. Es importante que la reacción sea llevada a cabo en una atmósfera inerte, para evitar la oxidación no controlada de los iones Fe<sup>2+</sup> hacia Fe<sup>3+</sup>, lo cual implicaría una disminución en la pureza de las partículas sintetizadas y la posible formación de maghemita. Después de purgar el sistema por 10 min se introduce lentamente la solución de iones Fe en el sistema con la solución básica. Durante el proceso de reacción se va formando un precipitado oscuro, que al final de la reacción se recupera con lavados con agua DI y etanol, utilizando un imán para acelerar la precipitación. Al final se recupera un polvo negro con un brillo ligeramente metálico, secándolo en una parrilla eléctrica a una temperatura de 80 °C.

En un experimento típico de síntesis de magnetita se mezclaron FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O en una relación molar 2:1 en 10 ml de agua DI, con aproximadamente la cantidad correspondiente estequiométricamente de NH<sub>4</sub>OH en ml, en una solución total de 100 ml, reaccionando a temperatura ambiente en un sistema cerrado con atmósfera de nitrógeno. Detallando las relaciones en la Tabla 3.1:

**Tabla 3.1.** Relaciones máxicas y molares de los reactivos en la síntesis.

Muestra	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH
A1	270 mg 0.001 mol	100 mg 0.0005 mol	1 ml 0.0069 mol
A2	540 mg 0.002 mol	200 mg 0.001 mol	2 ml 0.0141 mol
A3	2720 mg 0.01 mol	1000 mg 0.005 mol	6 ml 0.043 mol

Después de recuperar el polvo negro, estas nanopartículas fueron caracterizadas por diversas técnicas experimentales para corroborar efectivamente que se trataba de magnetita. Una vez que las nanopartículas de magnetita fueron caracterizadas, se prosiguió a realizar la reacción hidrotérmica con la fuente de carbono. Generalmente, es muy difícil estudiar el mecanismo de reacción exacta en una autoclave sellada.

Existe la posibilidad de usar diversas fuentes de carbono, tales como alcoholes, hidrocarburos, polímeros, etc. para ser usados en procesos de carbonización con el respectivo recubrimiento carbonoso de estas nanopartículas. Sin embargo, ha sido mostrado que la glucosa o los sacáridos basados en glucosa son fuentes de carbono adecuada para el recubrimiento de partículas metálicas en estructuras core/shell. Por ejemplo, Luo *et al.* [123] reportaron que sólo los sacáridos basados en glucosa son favorables para la producción de microcables de plata recubiertos de carbono. Sun *et al.* [124], por otro lado, mostraron que los sacáridos no carbonizan a menos que la condición hidrotérmica supere una condición umbral, la cual ellos reportan a ser un tiempo > 2 h y una temperatura de aproximadamente 180 °C, que podría inducir una recristalización de los óxidos metálicos o diversos tipos de reacciones químicas. Sun *et al.* se basaron, para usar estos parámetros experimentales, en uno de sus trabajos previos [125] y además para proponer que los materiales carbonosos formados encapsularían las partículas de óxido de hierro con una envoltura delgada; la encapsulación de estas nanopartículas inorgánicas en la envoltura carbonosa podría lograrse en un proceso de "post-síntesis". Utilizando las ideas reportadas en estos trabajos [122,126-129], el sistema de partida para la encapsulación carbonosa de nuestras partículas fue el uso de una solución de glucosa para formar el recubrimiento en la magnetita en condiciones hidrotérmicas.

Se prepararon disoluciones de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y glucosa en agua DI y etanol. Todas éstas fueron disueltas en agua DI y etanol, la relación agua DI a etanol se fijó en 75:15 (% volumen), 20 ml en total, y se estableció la relación de magnetita respecto a los disolventes (agua DI + etanol) en 4 mg/ml, debido a que se recuperaba alrededor del 80% del material reaccionado y daba paso a tener la cantidad suficiente para su posterior caracterización, y a que la magnetita tiene muy baja solubilidad en agua y se buscaba también no saturar demasiado la solución. La relación del carbono de la glucosa a magnetita en peso (C/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) se estableció en 0.8 y 0.4 (Tabla 3.2); se establecieron esas relaciones para determinar la interacción de la glucosa respecto a la cantidad en la reacción y si es afectada por el tamaño de partícula esperado. Se llevaron a baño ultrasónico por 15 min. Posteriormente, se colocaron en la autoclave, y se introduce en la mufla a una temperatura de 180°C, arriba de la temperatura umbral y del punto de fusión de la glucosa (146 °C) facilitando la carbonización, por 12 horas. Se retira la autoclave y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se recupera usando lavados con agua DI y usando un imán para acelerar la precipitación. Finalmente se recupera en polvo el material negro con un brillo opaco, secándolo en una parrilla eléctrica a 80 °C.

**Tabla 3.2** Relaciones de C de la glucosa con la magnetita.

Muestra	Glucosa	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	C/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
<b>G1</b>	80 mg	80 mg (A1)	0.8
<b>G2</b>	80 mg	80 mg (A3)	0.4
<b>G3</b>	160 mg	80 mg (A3)	0.8

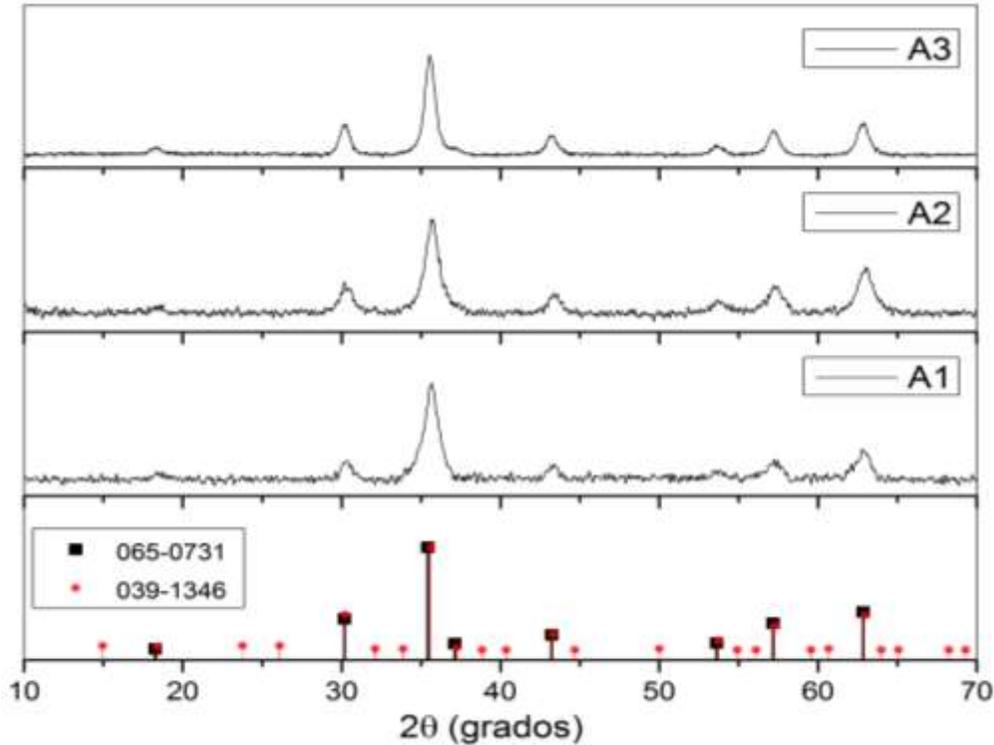
Como alternativa a la fuente de carbón mencionada previamente y para estudiar el efecto del uso de fuentes de carbón no basados en glucosa sobre las propiedades magnéticas y la encapsulación de las nanopartículas, hemos usado una mezcla etanol y etilenglicol (Et-EG) en relación 50:50 (en volumen). En este caso estamos usando el etanol como disolvente y el etilenglicol como la fuente de carbono. Las condiciones experimentales del proceso hidrotérmico fueron similares, es decir temperatura de 180°C y el proceso hidrotérmico fue realizado por 12 horas.

### 3.3 Resultados y discusión.

Los materiales de magnetita sintetizados por el método de coprecipitación y aquellos que fueron sujetos a una reacción hidrotérmica para su recubrimiento por capas de carbono fueron caracterizados mediante las técnicas de análisis estructural de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman para comparar y determinar variaciones importantes en ambos procesos. Para el análisis termogravimétrico (TGA) se tomó una muestra de referencia (A3) y en base a ella determinar si se considera un aumento considerable de carbono. Para las espectroscopias IR con transformada de Fourier (FTIR) y de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) se llevó a cabo el análisis de 2 muestras comparando el material de ambos procesos.

#### 3.3.1 Difracción de rayos X

La naturaleza cristalina de la fase se determinó por difracción de rayos X (Figura 3.1). Las partículas de maghemita (JCPDS nº 039-1346) tienen un patrón XRD similar al de la magnetita, pero se puede decir que todos los picos de difracción detectados indexan al de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cúbico fcc (JCPDS nº 065-0731) [128].



**Figura 3.1** Difractogramas de los materiales sintetizados por coprecitación.

Es bien establecido en la literatura que la magnetita es muy inestable hacia la oxidación en el aire y la susceptibilidad a la oxidación es mayor entre más pequeñas sean las partículas [73]. Auxiliándonos del software ORIGIN, realizamos el análisis de picos, con una  $R^2 > 0.99$ , para determinar de los difractogramas la anchura a media altura (FWHM, Full Width at Half Maximum), que abreviaremos como  $\beta$ , y el ángulo correspondiente al ángulo de Bragg ( $\theta$ ) para ser utilizados en la fórmula de Scherrer, que es utilizada para obtener un estimado de tamaño de partícula (ecuación 3.7):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.7)$$

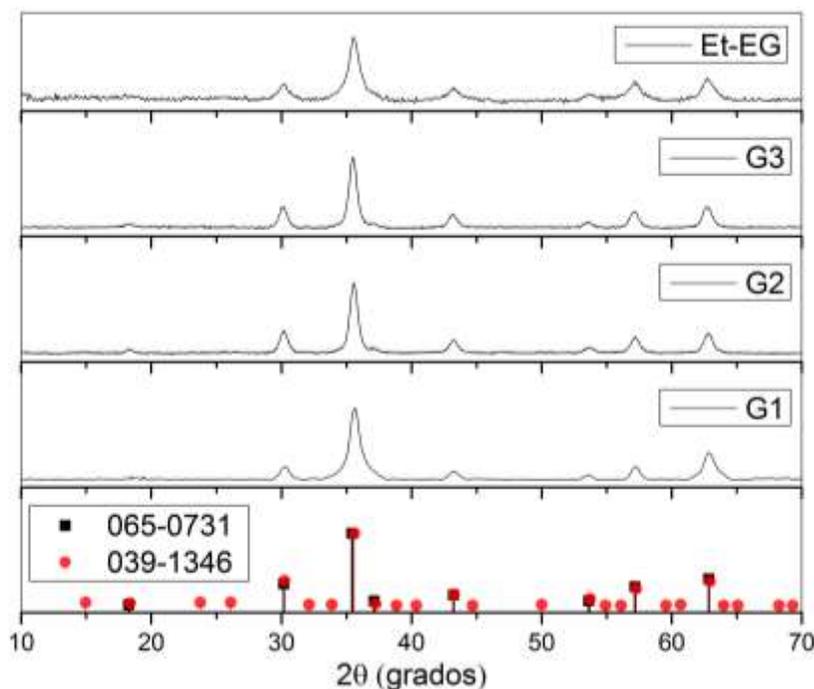
donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X (0.154 nm) y K es un parámetro de forma, el cual es 0.89 para la magnetita [119]. Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 3.3:

**Tabla 3.3** Valores obtenidos para el uso de la fórmula de Scherrer

Muestra	$2\theta$	$\Theta$	B	D (nm), K=0.89	D (nm), K=1
A1	35.67	17.835	1.10	13.52	15.19
A2	35.64	17.820	0.94	16.21	18.21
A3	35.59	17.795	0.74	21.49	24.15

Si nos centramos en el pico de mayor intensidad, aproximadamente  $35.5^\circ$  correspondiente al plano (311), la carta JCPDS n° 039-1346 lo reportan en  $35.6844^\circ$  y la carta JCPDS n° 065-0731 en  $35.4259^\circ$ ; conforme se espera un tamaño de partícula mayor es menos susceptible a oxidarse y el pico calculado se va corriendo hacia la izquierda. Aunado a esto, aquellos picos que corresponden a la maghemita no mostraron una intensidad discernible a simple ojo en los difractogramas de rayos X y, en consecuencia, podemos asumir que si la maghemita existe en la muestra sintetizada, esta corresponde a una cantidad muy pequeña del total de la muestra. Además, el material precipitado era de un color fuertemente negro, característico de la magnetita, y este interacciona fuertemente con un imán, indicando una naturaleza magnética.

Después del tratamiento hidrotérmico, el producto final puede ser identificado como magnetita (Figura 3.2), lo cual puede sospecharse por el cambio de la solución de color marrón, a una solución totalmente negra, jugando la glucosa el rol de un agente reductor [128], aunque no podemos decir lo mismo del etilenglicol. Nótese que, probablemente el color marrón de la solución proviene que durante el baño ultrasónico, algunas nanopartículas de magnetita son transformadas a maghemita o a hematita debido a la radiación ultrasónica, puesto que las nanopartículas provenientes del proceso de coprecipitación son totalmente negras. En consecuencia, el cambio de color no es determinante para esta aseveración, pero si el hecho de que los picos del difractograma XRD de las partículas A1 se definen muchísimo mejor después del tratamiento hidrotérmico tal como se aprecia en el difractograma G1. Realizando el mismo análisis que el anterior se presentan los valores en la Tabla 3.4.



**Figura 3.2** Difractogramas de los materiales después del tratamiento térmico.

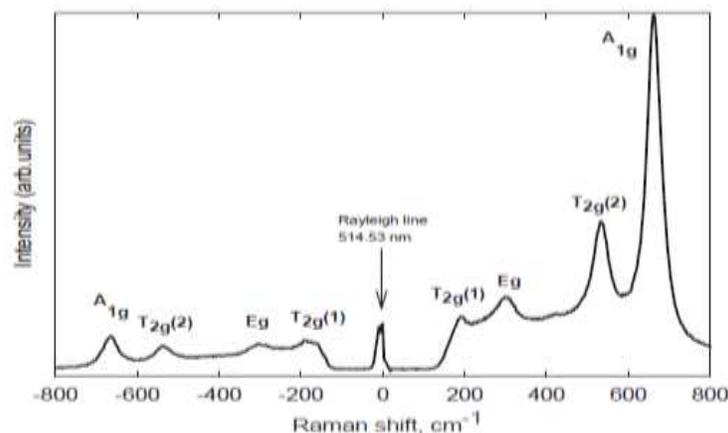
**Tabla 3.4** Valores obtenidos para el uso de la fórmula de Scherrer

Muestra	2 $\theta$	$\Theta$	B	D (nm), K=0.89	D (nm), K=1
<b>G1</b>	35.59	17.795	1.09	14.59	17.79
<b>G2</b>	35.55	17.775	0.72	22.90	25.73
<b>G3</b>	35.49	17.745	0.71	24.60	27.64
<b>Et-EG</b>	35.58	17.790	0.73	21.98	24.70

Después del tratamiento hidrotérmico se puede decir que se ajusta más a los picos de difracción de la magnetita. Los picos correspondientes al grafito no aparecen en los difractogramas, lo cual sugiere que el revestimiento de carbón se encuentra en una fase amorfa o bien el número de capas de carbono recubriendo las nanopartículas de óxidos son muy pocas, lo cual dificulta su identificación ya que su posible existencia es enmascarado por el ruido existente en el difractograma.

### 3.3.2 Espectroscopia Raman

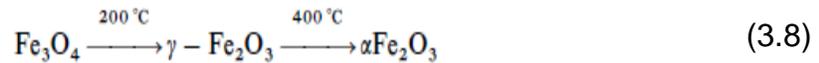
En condiciones ambientales, el espectro Raman de la magnetita muestra cuatro de las cinco bandas de fonones teóricamente predichas. Estas bandas Raman se encuentran a 668, 538, 306 y 193  $\text{cm}^{-1}$ , de modos con las simetrías  $A_{1g}$ ,  $T_{2g}(2)$ ,  $E_g$  y  $T_{2g}(1)$ , respectivamente, y son confirmadas por su presencia en el lado anti-Stoke del espectro (Figura 3.3) [130]. La banda a 668  $\text{cm}^{-1}$  en el lado de Stoke del espectro Raman es la más intensa y sirve como una huella fácilmente identificable de la presencia de magnetita.



**Figura 3.4** Espectro Raman de magnetita con asignación de simetría.

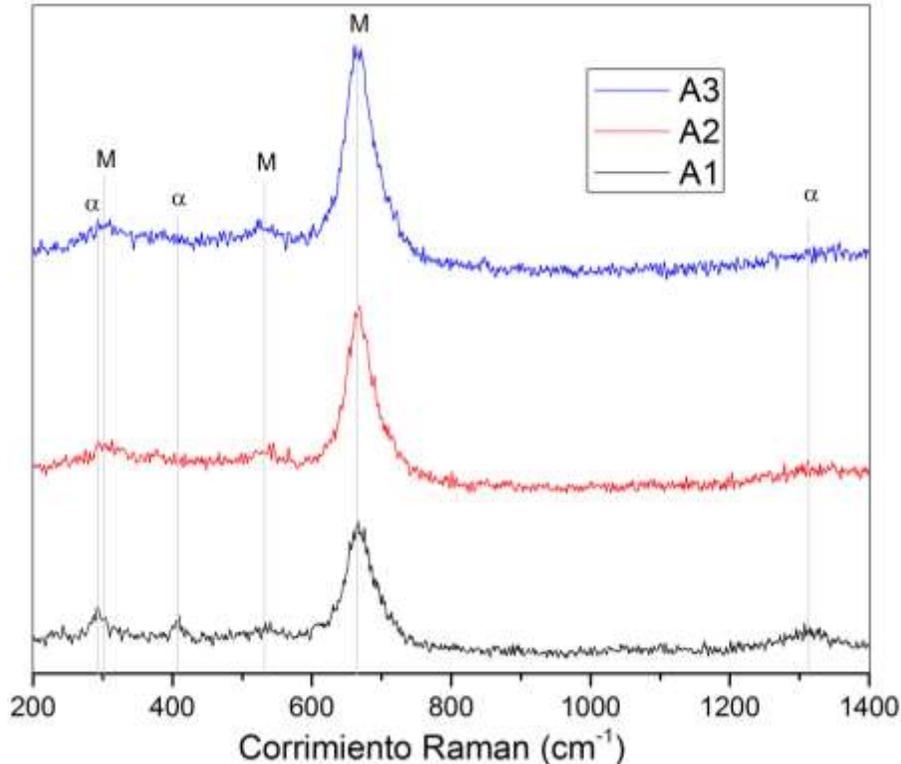
De Faria *et al.* [131] demostraron que la potencia láser moderada o el calentamiento es una consideración importante convirtiendo la magnetita en hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Se sabe que la magnetita experimenta las siguientes transiciones de fase con aumento de temperatura [132]:



También se conoce que la transformación de la magnetita en hematita es un fenómeno muy común en la naturaleza y se denomina martitización [12]. La dependencia de la formación de hematitas en la morfología de la magnetita también se observa para la maghemita que se transforma en hematita cuando se pulveriza en preparación para estudios de rayos X [133]. Estas pueden ser razones por las cuales las bandas reportadas para la magnetita son bastante variables y, por lo tanto, algunos de los datos Raman se le puede atribuir a fonones de hematita o de impurezas de maghemita a la fase de magnetita. Sin embargo, sólo el modo  $A_{1g}$  es claramente discernible y es la única banda que está de acuerdo en la literatura, pero su posición exacta varía entre  $661$  y  $676\text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, de la hematita se esperan siete líneas de fonón en el espectro Raman [134], es decir, dos modos  $A_{1g}$  ( $225$  y  $498\text{ cm}^{-1}$ ) y cinco modos  $E_g$  ( $247$ ,  $291$ ,  $412$  y  $613\text{ cm}^{-1}$ ). Owens *et al.* [135] para poder resolver en forma clara las bandas de  $293$  y  $299\text{ cm}^{-1}$  tuvieron que realizar sus caracterizaciones Raman a  $100\text{ K}$  o menos. Sin embargo, a temperatura ambiente la banda de  $299\text{ cm}^{-1}$  se puede observar como un hombro del pico de  $293\text{ cm}^{-1}$  mucho más fuerte. Además, la hematita es un material antiferromagnético [136] y el movimiento de giro colectivo puede excitarse en lo que se llama magnón. La característica intensa a  $1321\text{ cm}^{-1}$  se asigna a una dispersión de dos magnones que surge de la interacción de dos magnones creados en sitios de spin estrecho antiparalelos [135]. La maghemita tiene una estructura de espinela inversa y puede ser visto como una forma de magnetita deficiente de hierro o, dicho de otra forma magnetita oxidada. De espectros fonónicos teóricos provenientes de partículas de maghemita se han identificado las bandas a  $350$ ,  $512$ ,  $664$ ,  $726$  y  $1330\text{ cm}^{-1}$  [137,138]. De Faria *et al.* [131] presentan un espectro de maghemita con tres picos amplios a  $350$ ,  $500$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ . Dos picos adicionales a  $1320$  y  $1560\text{ cm}^{-1}$  no fueron clasificados como proviniendo por la maghemita por estos autores, pero fueron utilizados por Mazzetti & Thistlethwaite [139]. Hanesch *et al.* [137], por otro lado, tampoco la consideran bandas fiables para la identificación de la maghemita.

El espectro Raman de las muestras a diferentes concentraciones estequiométricas es presentado en la Figura 3.4. Esta figura muestra un pico predominante y característico de la magnetita ( $\sim 668\text{ cm}^{-1}$ ). También se presentan otros posibles picos, difíciles de discernir debido al ruido en el espectro Raman, los cuales están asociados a la hematita. Como se mencionó anteriormente, la magnetita, por efecto de la oxidación en el ambiente o por la potencia del láser, inicia su transformación a hematita. Se espera que la muestra A1 tengo un tamaño más pequeño de partícula comparada con las otras dos muestras, debido a que en su proceso de síntesis la cantidad de reactivo utilizada fue menor, siendo en consecuencia más sensible al cambio a hematita debido a un calentamiento inducido por el láser.

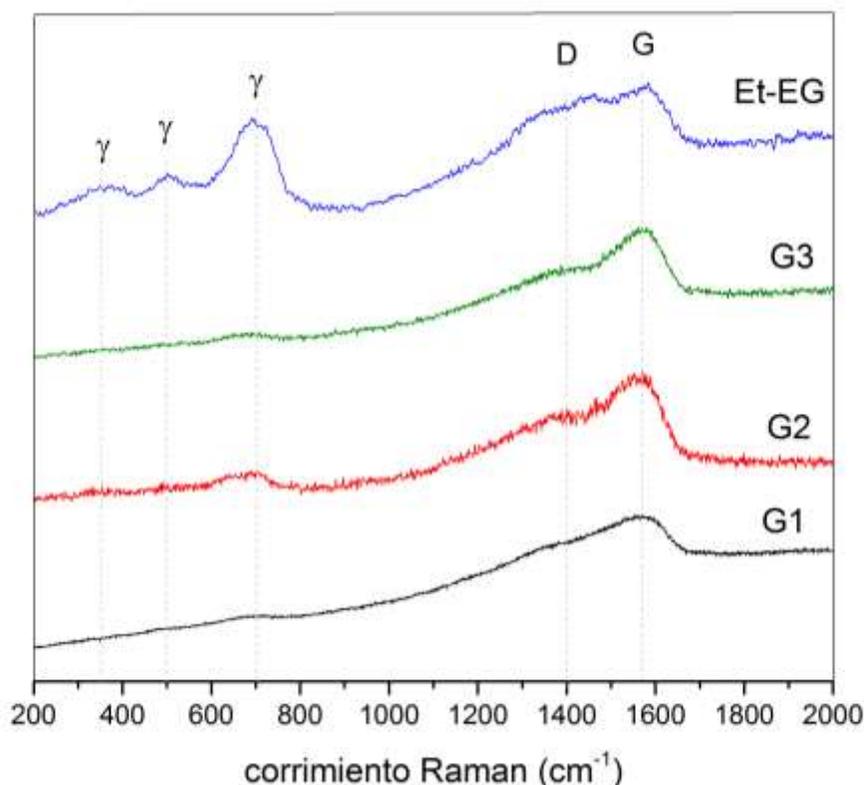


**Figura 3.4** Espectro Raman de la magnetita sintetizada. M, son los picos asociados a la magnetita; α, los asociados a la hematita.

Con la espectroscopia Raman damos muestra inequívoca que las muestras sintetizadas son de una alta calidad de magnetita por distinguirse fácilmente los picos de cada fase.

De los espectros Raman, obtenidos de las muestras tratadas hidrotermalmente (Figura 3.5), se pueden observar dos picos principales centrados en  $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ , los mismos que los reportados para el carbono amorfo [140]. Estos dos picos correspondientes a vibraciones fonónicas de la red son anchos, lo que indica la escasa cristalinidad en el estado formado, similar a lo que ha sido publicado en la literatura por Li *et al.* [141]. El pico a  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  se asocia generalmente con las vibraciones de los átomos de carbono con enlaces colgantes en las terminaciones del plano de grafito desordenado, y se etiqueta como la banda D [142, 143], y el pico a  $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ , como la banda G, (correspondiente al modo  $E_{2g}$ ) está estrechamente relacionado con la vibración en todos los átomos de carbono unidos por enlaces  $sp^2$  en una red hexagonal bidimensional, como en una capa de grafeno [142, 144]. El pico (banda D) es relativamente intenso, lo que indica que en los planos basales hay defectos en el plano bidimensional (2D) [145]. Por lo tanto, el espectro de Raman muestra que el carbono en nuestra muestra está desordenado. El fondo en el espectro Raman es resultado de la fluorescencia y podría ser debido a los materiales carbonosos presentes en las muestras [123]. Alrededor de los  $670 \text{ cm}^{-1}$  hay un pico ancho apenas detectable

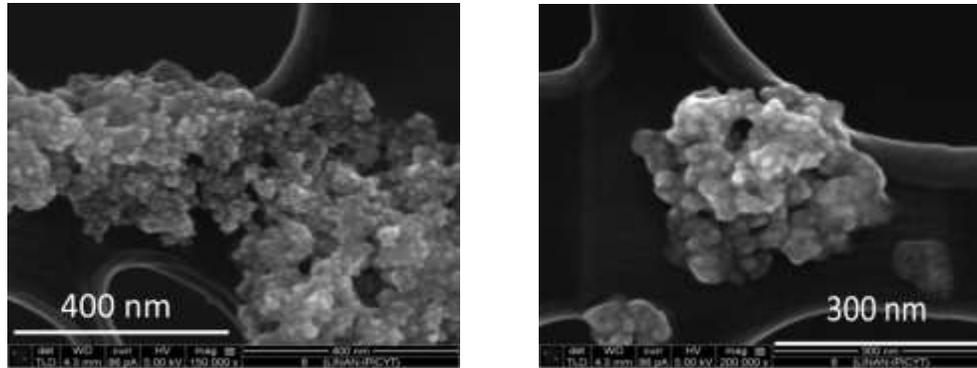
que se puede asociar al pico característico de la magnetita; como es de esperar el aumento de la cantidad de glucosa usada en la muestra G1 y G3 se diferencia respecto a G2, disminuyendo la intensidad en el pico  $\sim 670\text{ cm}^{-1}$  y presentando una menor relación señal-ruido. En el caso del Et-EG /  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se distinguen 3 bandas en la zona de 200- 800  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales son asociadas a la maghemita ( $\gamma$ ); reafirmando lo propuesto por Xuan et al. [128], mencionado en la sección anterior, que la glucosa juega un rol importante.



**Figura 3.5** Espectro Raman después del tratamiento hidrotérmico.

### 3.3.3 Microscopia electrónica de barrido

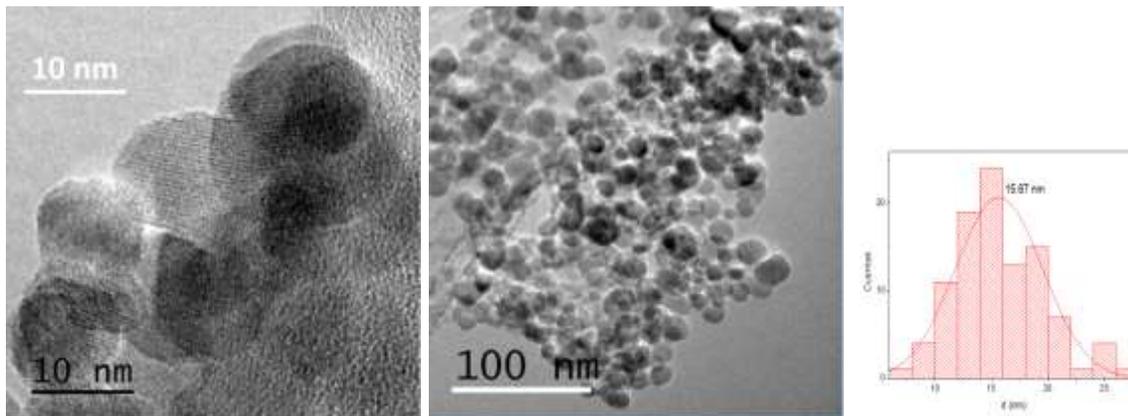
La Figura 3.6 muestra imágenes SEM de la muestra de magnetita sin recubrimiento de carbono A1. De la figura observamos que las nanopartículas de magnetita son difíciles de identificar usando esta técnica y lo que vemos son aglomerados de estas con una forma esférica/elipsoidal [120]. Debido a la gran relación área superficial-volumen y las interacciones magnéticas, las nanopartículas de magnetita sintetizadas por coprecipitación en fase líquida tienden a aglomerarse en solución con el fin de reducir su energía superficial ( $> 100\text{ dyn / cm}$ ) [24]. La formación de estos agregados de nanopartículas originan estructuras porosas.



**Figura 3.6** Microscopias SEM de la muestra A1. La de la izquierda con una magnificación de 150,000X, y la de la derecha con una magnificación de 200,000X.

### 3.3.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

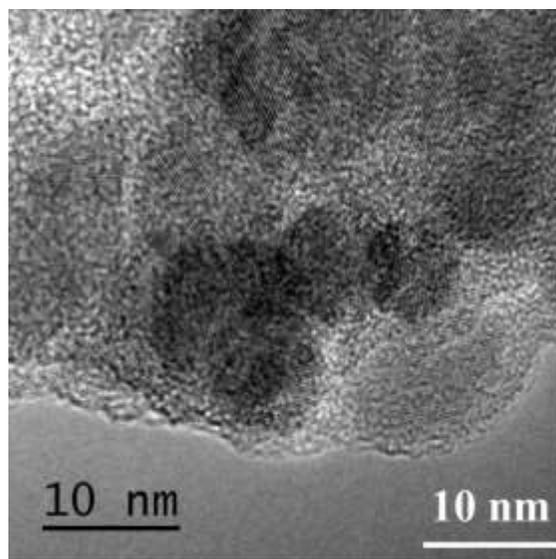
La Figura 3.7 muestra imágenes TEM de la muestra de magnetita sin recubrimiento de carbono A3. De la figura observamos que las nanopartículas de magnetita presentan buen arreglo cristalino, pero se encuentran aglomeradas y se distinguen formas esferoides pero de diferentes tamaño. Para el análisis estadístico fue complicado por la aglomeración, pero se pudo obtener un tamaño medio de partícula de 15.67 nm de 100 cuentas. El tamaño mínimo que se pudo identificar fue de aprox. 7 y el máximo fue de 27 nm.



**Figura 3.7** Micrografías TEM y el histograma de tamaño de partícula.

De la muestra tratada hidrotérmicamente (Figura 3.8) seguía predominando la aglomeración, pero eran poco distinguibles las nanopartículas, como incrustadas en una forma de “pudding” que podemos considerar carbón amorfo, porque no presentan un arreglo ordenado, y rastros de materia orgánica que era propia de

la muestra tomando en cuenta las condiciones de reacción solvotérmica. La muestra fue preparada usando como disolvente el agua para descartar que la materia orgánica proviniera de otro disolvente.

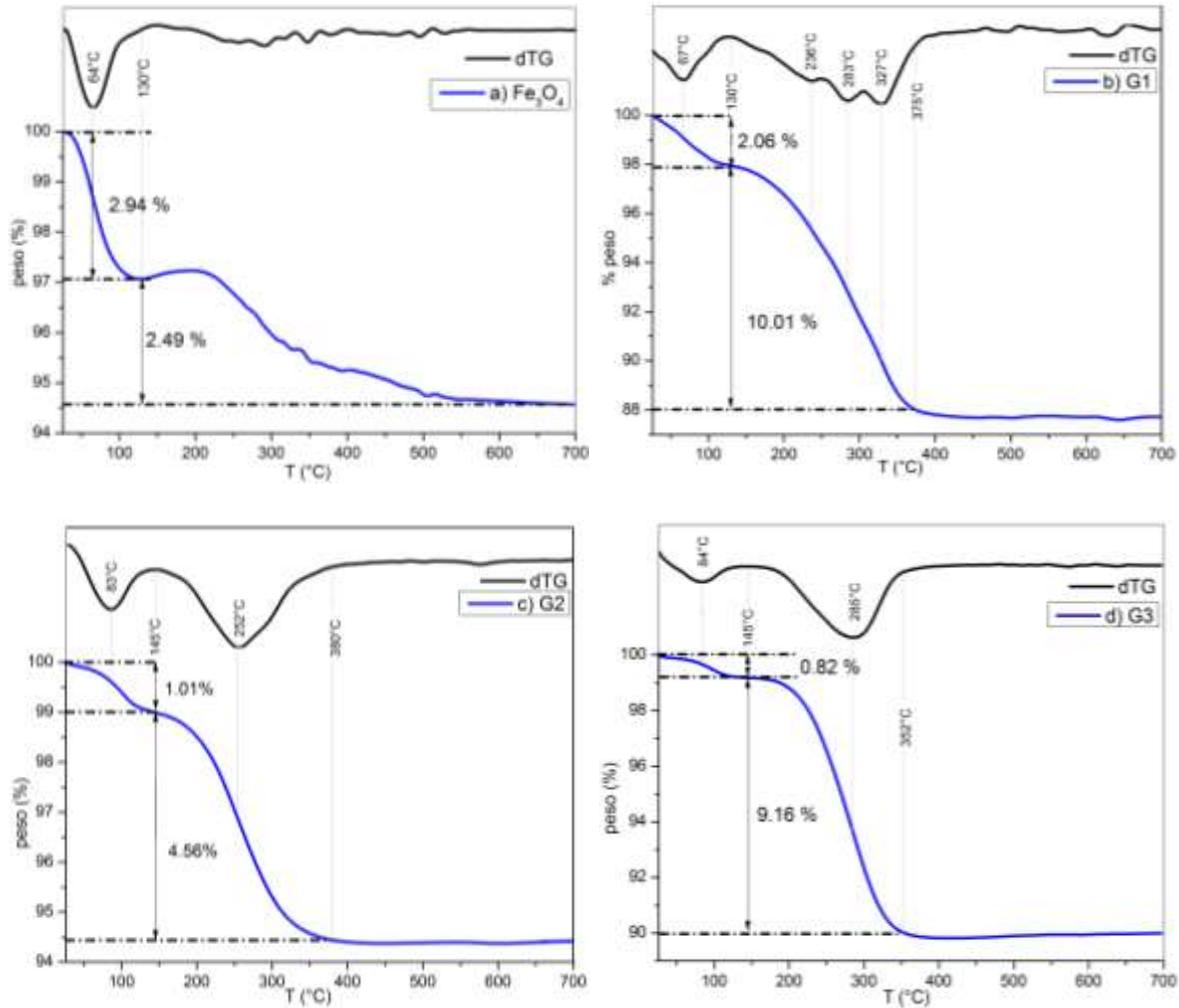


**Figura 3.8** Microscopia de la muestra tratada hidrotérmicamente (G3).

### 3.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los termogramas de las nanopartículas de magnetita así como las nanopartículas de magnetita recubiertas se muestran en la Figura 3.9. Se usó la muestra A3 (3.9a) como referencia de magnetita sin recubrimiento de carbono. La pérdida de peso inicial a una temperatura por debajo de 150 °C en todos los termogramas se atribuye a la evaporación de la humedad [146,147]. En la curva 3.9a se observa que hay una ligera ganancia de peso alrededor de 200 °C en el termograma de la magnetita sin recubrimiento, lo que corresponde a la oxidación de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hacia  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemita), ya que el análisis se hizo en atmósfera oxidante (aire) para detectar esta reacción y determinar que fuera magnetita. En todos los termogramas, a medida que aumenta la temperatura comienza la combustión del carbón y se completa después de los 350°C. Nótese que hasta la muestra sin recubrimiento contiene carbono, en su caso es carbono que proviene del ambiente, el cual es llamado carbono adventicio. El ligero aumento de peso por encima de 500°C corresponde a la transformación completa de la magnetita y la maghemita a hematita [148,149], resultante de la oxigenación de los compuestos relacionados con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bajo el flujo continuo de  $\text{O}_2$  gas a altas temperaturas. La proporción aproximada de carbono, basada en la curva y en los residuos finales, fue a) 2.49%, b) 10.16%, c) 5.04% y d) 9.23%. Aunque es muy poca la diferencia entre la muestra G1 y G3 (0.93%), se le puede atribuir a que el tamaño un poco menor de la magnetita con que se preparó la muestra G1, hiciera que tuviera un mejor revestimiento. En el caso de la muestra G2, el hecho de que presente una

concentración de carbono mucho menor que G1 y G3 está relacionado a que su recubrimiento fue realizado con una cantidad menor de glucosa.

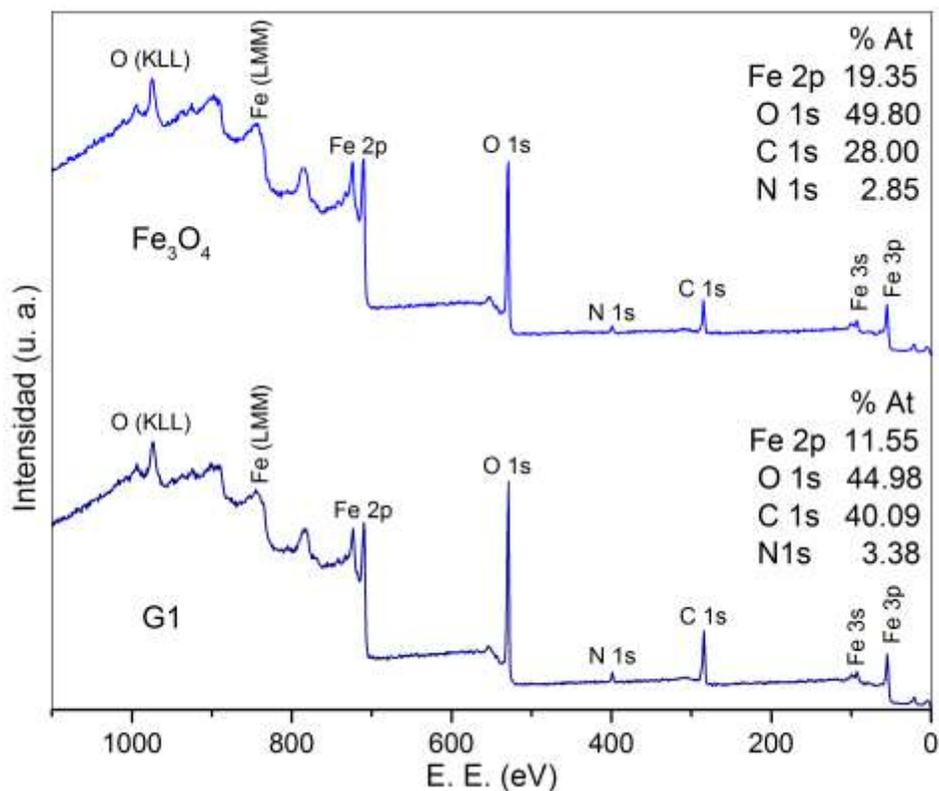


**Figura 3.9** Termogramas de magnetita a), y después del tratamiento hidrotérmico b), c) y d).

### 3.3.6 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

Con el fin de comprender la composición de la superficie de la partícula se realizó un análisis XPS a las muestra A3 y G1. En la inspección general (Figura 3.10) se obtuvo el porcentaje atómico de la superficie, se detecta un pico correspondiente al N, esto es debido a que el  $N_2$  tiende a adsorberse químicamente en el Fe a temperatura ambiente [118]. También se detecta C en la muestra de magnetita sin recubrimiento, el cual corresponde al carbón adventicio, que es una capa delgada de material carbonoso que se encuentra generalmente en la superficie de la mayoría de las muestras de expuestas al aire, incluso las pequeñas exposiciones a la atmósfera pueden producir estas películas [150]. El carbón adventicio medido

sobre las muestras de magnetita no recubiertas usando un análisis XPS está en correspondencia con los resultados obtenido con TGA para este tipo de muestras.



**Figura 3.10** Espectro XPS comparando ambas muestras.

En los valores de % atómico hay un aumento considerable en el espectro C 1s de las muestra tratada con glucosa, que es un resultado esperado ya que en la superficie de la magnetita se está depositando carbono durante el proceso hidrotérmico. La señal proveniente del recubrimiento de carbono crece en intensidad comparada con las señales de O 1s y Fe 2p, lo cual puede observarse fácilmente en la figura. Nótese que XPS es una técnica superficial, cuya información de los estados químicos proviene de los átomos que se encuentran a una distancia entre 5 y 10 nm de la superficie, así que el carbón depositado debe encontrarse sobre la superficie, indicando el recubrimiento de la magnetita.

La Figura 3.11 corresponde al espectro de alta resolución de C 1s. Mientras que en el espectro XPS de una inspección general permite identificar el porcentaje atómico de los átomos presentes en la muestra, los espectros de alta resolución permiten identificar la química de cada átomo presente en la muestra. La deconvolución del espectro C1s muestran tres bandas que se encuentran con las siguientes energías de enlace  $284.8$ ,  $286.1 \pm 0.2$  y  $288.2 \pm 0.3$  eV, que

corresponden a enlaces C-C/C-H del carbón adventicio o al del carbón amorfo, grupos carbonilo (C-O) y grupos carboxilo (O-C=O), respectivamente [151,152]. Después del tratamiento con glucosa, el espectro de alta resolución C 1s indica que la intensidad relativa y el valor de los enlaces C-O y O-C=O se incrementan con la disminución de la intensidad del enlace C-C/C-H. Además, los semianchos de las bandas se encuentran más definidos indicando que estas bandas provienen del recubrimiento de carbono más que del carbón adventicio.

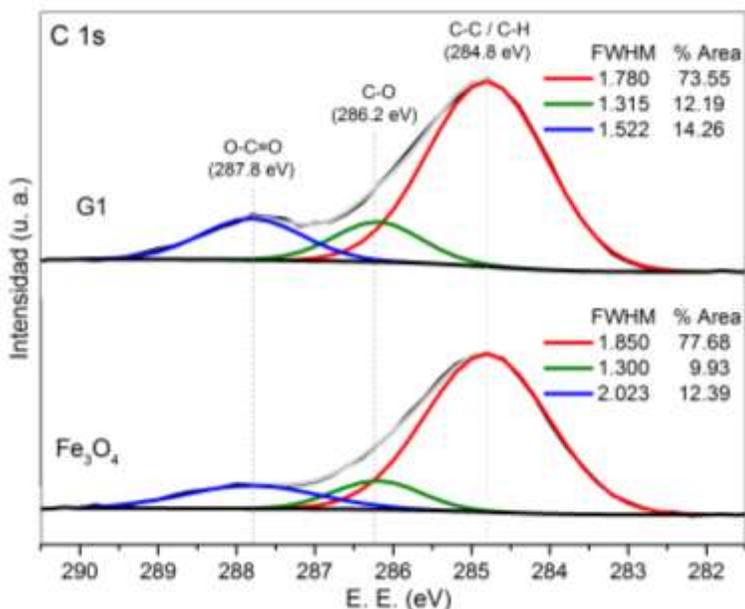
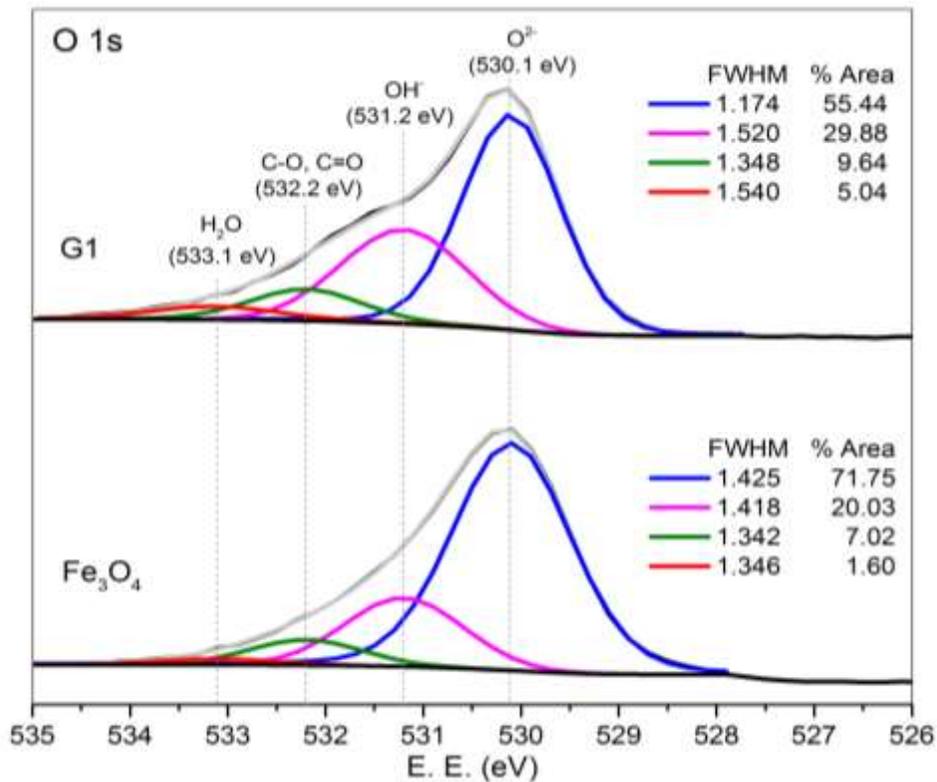


Figura 3.11 Espectro XPS de C 1s.

La Figura 3.12 muestra el espectro de alta resolución O1s desconvolucionado en cuatro tipos de bandas. En este caso, la banda principal se encuentra situada a 530.1 eV corresponde al óxido ( $O^{2-}$ ), mientras que las tres bandas con menor intensidad corresponden a OH-, C-O y O-C=O, y algo de humedad ( $H_2O$ ) en  $531.3 \pm 0.3$ ,  $532.2 \pm 0.2$  y  $533.4 \pm 0.3$  eV, respectivamente [152]. La banda que corresponde al óxido metálico ( $O^{2-}$ ), en nuestro caso al óxido de hierro, decrece cuando las muestras son tratadas hidrotérmicamente (Figura 3.12). Esto es debido a que la descomposición de la glucosa recubre la magnetita y, como la señal del análisis XPS proviene de las capas atómicas que se encuentran a una distancia entre 5 y 10 nm, los electrones del fotoanálisis provenientes del óxido metálicos son más difíciles de extraer. Esto indica, una vez más, que las nanopartículas de magnetita están recubierta de capas de carbono. Este mismo comportamiento también se observa de las intensidades de las bandas OH-, C-O y O-C=O las cuales son más intensas para las partículas tratadas con glucosa.



**Figura 3.12** Espectro XPS de O 1s

En el espectro de Fe 2p de alta resolución (Figura 3.13) se observa que después del tratamiento con la glucosa hay una disminución en las intensidades de los espectros Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> de la magnetita debido a su recubrimiento de carbono. La relación Fe<sup>2+</sup> / Fe<sup>3+</sup> fue de 0.43 para la muestra de magnetita y de 0.51 para la muestra después del tratamiento hidrotérmico, los dos muy cercanos a la relación de 0.5 de la magnetita pura [153]. Esto muestra que la glucosa actúa como un agente reductor. Es bien sabido que C y H pueden actuar como captadores de oxígeno durante la descomposición de la glucosa, porque lo que la mayor parte de C y H de la glucosa tienden preferentemente a reaccionar con el oxígeno, lo cual resulta en la reducción del contenido de oxígeno en el óxido metálico [152].

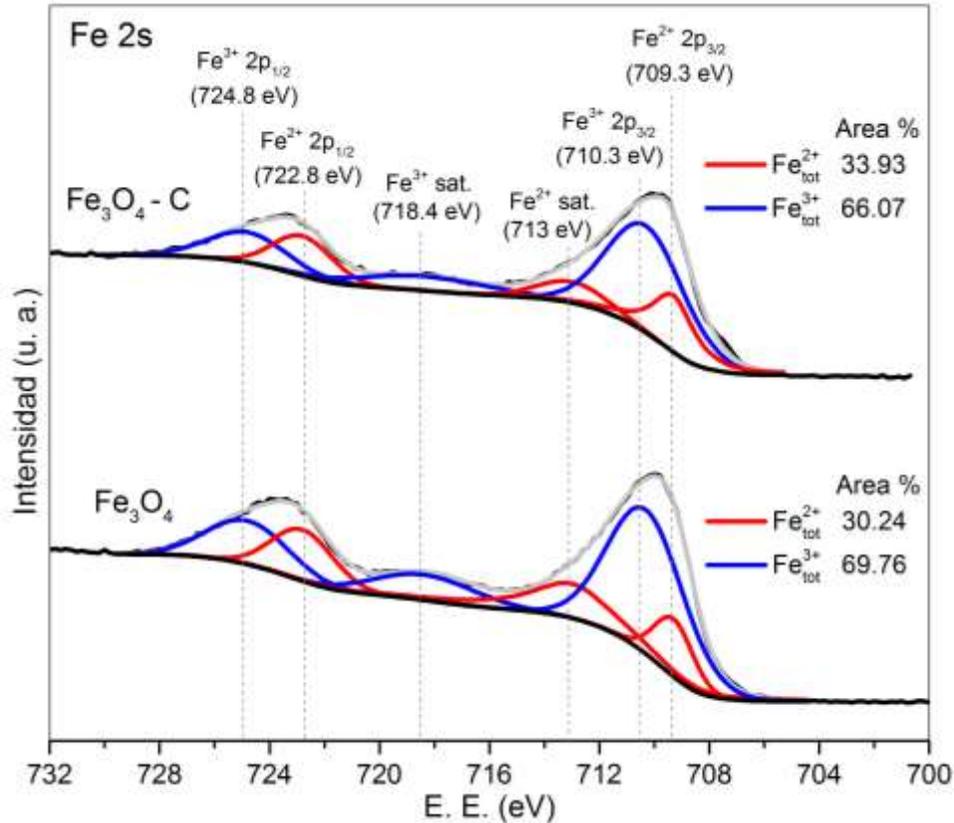
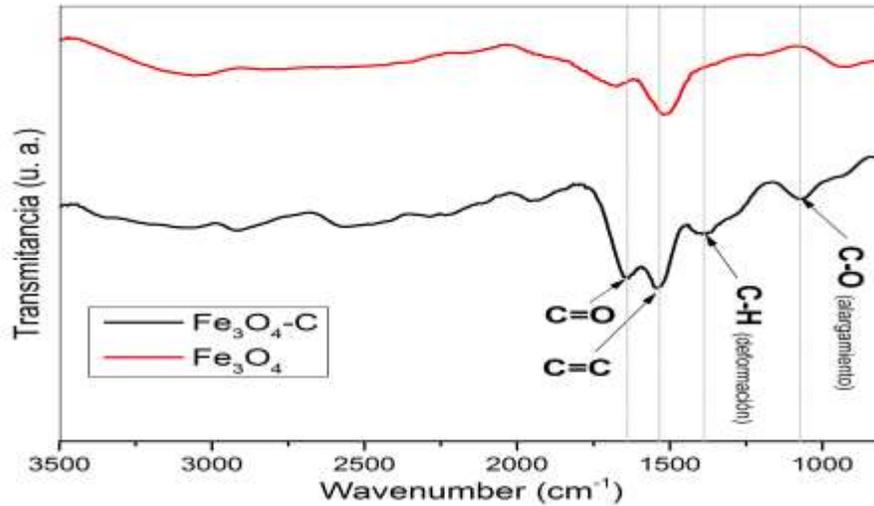


Figura 3.13 Espectro XPS de Fe 2p

### 3.3.7 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

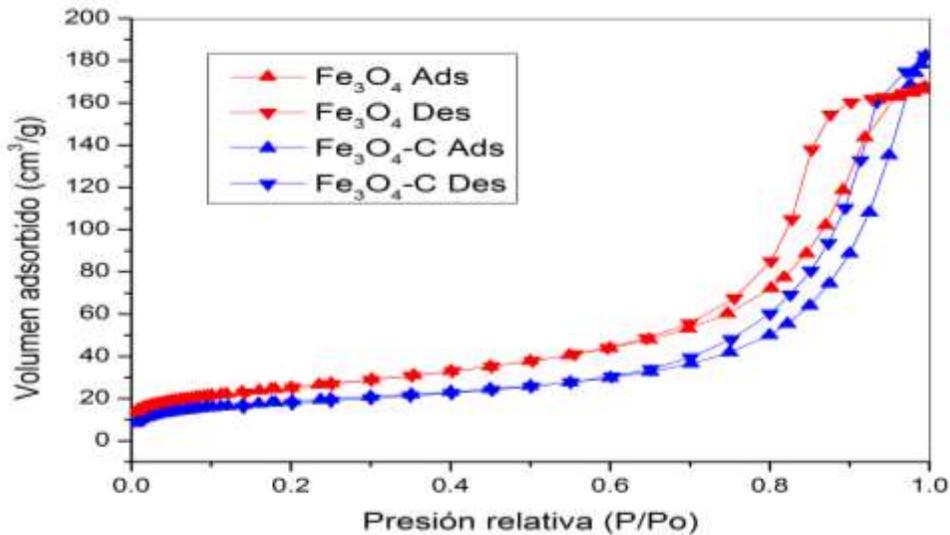
Se le realizó espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) en modo transmitancia para conocer si existen modos vibracionales correspondientes al carbono. Solo se reportan dos espectros representativos de ambas síntesis ya mencionadas. Una de las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y otra de las tratadas con glucosa (G1), porque de acuerdo con caracterizaciones anteriores es la que da indicios de que tiene una mayor proporción de carbono sobre la superficie de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Debido a la limitante del equipo utilizado, presentaba mucho ruido en la zona de menos de 800 cm<sup>-1</sup>. Región donde se detectan las bandas de 582 y 640 cm<sup>-1</sup>, que se deben al modo de vibración de estiramiento asociado a la banda de absorción metal-oxígeno (enlaces Fe-O en la malla cristalina de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Son característicamente pronunciadas para todas las estructuras de espinela y para ferritas en particular. Esto ocurre porque en estas regiones se encuentran las contribuciones de las bandas de vibración de estiramiento relacionadas con el metal en los sitios octaédricos y tetraédricos de la estructura de óxido [154]. De la Figura 3.14 se observa que existe un mayor aumento en los modos vibracionales del carbono, dando indicios que sería posible una funcionalización posterior para algún tipo de aplicación específica.



**Figura 3.14** Espectro FTIR de las muestras antes y después del tratamiento hidrotérmico.

### 3.3.8 Isoterma de adsorción-desorción

La aglomeración de las partículas nanométricas de magnetita se confirma por las isotermas de adsorción-desorción  $N_2$  mostradas en la Figura 3.15 para las muestras de magnetita y una muestra tratada con carbono ( $Fe_3O_4-C$ ). Presentan una curva de histéresis clara, que es típico de los productos mesoporosos como consecuencia de la aglomeración. La disminución del área superficial específica está asociada con el ligero aumento de tamaño de las partículas de magnetita debido a la presencia de carbón. Las áreas superficiales Brunauer-Emmett-Teller (BET) de  $Fe_3O_4$  y  $Fe_3O_4-C$  son 89.90 y 67.24  $m^2/g$ , respectivamente.



**Figura 15.** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$ .

Mascolo *et al.* [1] propone obtener el tamaño de partícula a partir de la medida BET, adoptando la siguiente fórmula:

$$D = \frac{6}{S_{sp}\rho_a} \quad (3.9)$$

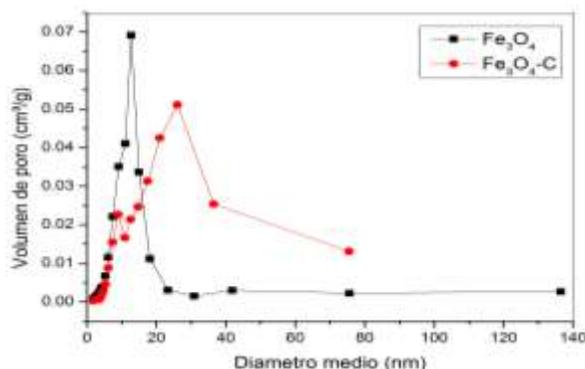
Donde  $S_{sp}$  es el área superficial específica y  $\rho_a$  es la densidad de la magnetita,  $5.18 \text{ g/cm}^3$ . De la misma fórmula podremos obtener área superficial específica con el tamaño de partícula calculado de los XRD. Los cálculos se presentan a continuación (tabla 3.5):

**Tabla 3.5** Comparación de Tamaño y área superficial específica de los métodos XRD y BET

Muestra	Tamaño (nm)		Área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	
	XRD	BET	XRD	BET
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (A3)	21.49	12.88	53.88	89.90
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ - C(G3)	21.98	17.22	52.68	67.24

Basándonos en esta comparativa lo único que tiene correlación es conforme se espera un tamaño de partícula mayor, el área superficial específica tiende a disminuir; aunque los cálculos en el software ORIGIN tuvieron una buena tendencia a lo calculado, no es la herramienta adecuada para obtener los valores descritos. El área superficial específica calcula con el tamaño de partícula de los XRD debe esperarse que sea mayor a los obtenidos por BET, porque es un valor teórico donde se espera que las partículas estén completamente dispersadas y el BET nos da indicios de que debido a la aglomeración hay menor área superficial específica. Comparándonos estos valores están dentro del rango obtenido por las medidas de la micrografía TEM que fue de una media de  $15.67 \text{ nm}$ .

La distribución de tamaños de poro Barret-Joiner-Halenda (BJH) correspondiente, determinada a partir de la isoterma de la rama de desorción, se muestra en la Figura 14. El menor tamaño de poro ( $\sim 1.7 \text{ nm}$ ) es útil para amortiguar la expansión de volumen durante la inserción de litio en el almacenamiento de energía [10].



**Figura 3.14** Distribución de tamaño de poro de la rama de desorción.

## Conclusiones y perspectivas

El tratamiento hidrotérmico a las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  no ha alterado su naturaleza cristalina y composición. Se han visto resultados respecto al acoplamiento del carbono como un nanocomposito con las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Además la glucosa asume un rol importante actuando como un suave agente reductor, ya que la magnetita en condiciones normales tiende a oxidarse a maghemita, y esto no garantiza que el 100% sea magnetita dado un tiempo de exponerlo al ambiente, siendo también que las nanodimensiones acelerar dicho proceso. Así como que la cantidad en el proceso hidrotérmico afecta en la cantidad de carbón depositado. Después de este tratamiento térmico también el compuesto se mantiene estable en condiciones normales, mostrando una tonalidad completamente negra, lo que es un buen indicio.

Se hicieron pruebas de conductividad eléctrica, por no contar con datos muy determinantes no se presentó en ningunas sección; se ha obtenido un valor aceptable al momento,  $2.2 \times 10^{-2}$  S/cm, pero es un valor que aún se puede mejorar.

Hemos detectado dos puntos clave en el proceso, uno es tratar de minimizar lo más posible la aglomeración que se da después de la síntesis de coprecipitación y el otro es después del tratamiento solvotérmico con la glucosa, darle una paso extra para lograr una mayor cristalización del carbón y con esto esperamos que exista una mejora en su conductividad. Aunado a esto todavía nos falta realizar pruebas electroquímicas para determinar su propiedad capacitiva.

Todavía lo consideramos un buen material como material de electrodo en un dispositivo de almacenamiento de energía, que fue el objeto y motivación que llevo a este estudio. Buscaremos mejorar estas características y a media plazo o largo plazo tratar de realizar el dispositivo en sí, en el laboratorio.

## Referencias

- [1] J. Schoonman, "Nanostructured Materials in Solid State Ionics," no. November, 2000.
- [2] A. I. Oliva Arias, "New physical properties of nanostructured materials," vol. 3, pp. 39–46, 2005.
- [3] S. J. Klaine *et al.*, "Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects.," *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 27, no. 9, pp. 1825–1851, 2008.
- [4] US Environmental Protection Agency, "Nanotechnology white paper," Sr. *Policy Counc. EPA 100/B-07/001*, no. February, p. 136, 2007.
- [5] S. Science and B. Consequences, "Nanotechnology's invisible threat: Small science big consequences," no. May, 2007.
- [6] B. O. Dabbousi *et al.*, "(CdSe)ZnS Core - Shell Quantum Dots : Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 97, pp. 9463–9475, 1997.
- [7] EPA, "Nanotechnology for Site Remediation Fact Sheet," *U.S. Environ. Prot. Agency*, no. October, pp. 1–17, 2008.
- [8] K. Watlington, "Emerging nanotechnologies for site remediation and wastewater treatment," no. August, 2005.
- [9] P. R. Gil and W. J. Parak, "Composite nanoparticles take aim at cancer," *ACS Nano*, vol. 2, no. 11, pp. 2200–2205, 2008.
- [10] R. M. Cornell and U. Schwertmann, "*No Title The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*," p. 664, 2003.
- [11] P. Majewski and B. Thierry, "Functionalized Magnetite Nanoparticles — Synthesis , Properties , and Bio-Applications," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 8436, no. May, 2007.
- [12] I. Jurković, "Magnetite-Hematite Iron Ore Occurrences in the Triassic-Paleozoic Metamorphic Complex of Medvednica Mountain , Croatia," vol. 17, pp. 1985–1986, 2005.
- [13] S. Nasrazadani and A. Raman, "The application of infrared spectroscopy to the study of rust systems-II. Study of cation deficiency in magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) produced during its transformation to maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )," vol. 34, no. 8, pp. 1355–1365, 1993.
- [14] P. Majewski, Maghemite, Encyclopaedia Britannica Online, <http://search.eb.com/eb/article-9049986>, 2008.
- [15] H. O. Pierson, "*Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications*," Publishing, W. A., & York, N., 1999.
- [16] S. Park, S. Lim, and H. Choi, "Chemical Vapor Deposition of Iron and Iron Oxide Thin Films from Fe ( II ) Dihydride Complexes," no. li, pp. 5150–5152, 2006.
- [17] P. Tartaj, M. P. Morales, T. González-Carreño, S. Veintemillas-Verdaguer, and C. J. Serna, "Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 290–291 PA, pp. 28–34, 2005.

- [18] O. Bomati-miguel, L. Mazeina, and A. Navrotsky, "Calorimetric Study of Maghemite Nanoparticles Synthesized by Laser-Induced Pyrolysis," no. 5, pp. 591–598, 2008.
- [19] R. Alexandrescu, I. Morjan, I. Voicu, F. Dumitrache, and L. Albu, "Combining resonant / non-resonant processes : Nanometer-scale iron-based material preparation via CO<sub>2</sub> laser pyrolysis," vol. 248, pp. 138–146, 2005.
- [20] P. Tartaj, P. Morales, S. Veintemillas-verdaguer, and T. Gonz, "The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine," vol. 36, 2003.
- [21] T. Sugimoto and E. Matijević, "Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 74 (1), 227-243, 1980.
- [22] A. a Khaleel, "Nanostructured pure gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via forced precipitation in an organic solvent.," *Chemistry*, vol. 10, no. 4, pp. 925–32, 2004.
- [23] M. Chastellain, A. Petri, and H. Hofmann, "Particle size investigations of a multistep synthesis of PVA coated superparamagnetic nanoparticles," vol. 278, pp. 353–360, 2004.
- [24] D. K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K. V. Rao, and M. Muhammed, "Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 225, no. 1–2, pp. 30–36, 2001.
- [25] C. Lin, C. Lee, and W. Chiu, "Preparation and properties of poly ( acrylic acid ) oligomer stabilized superparamagnetic ferrofluid," vol. 291, pp. 411–420, 2005.
- [26] S. Mohapatra, N. Pramanik, S. Mukherjee, S.K. Ghosh, P. Pramanik, "A simple synthesis of amine-derivatised superparamagnetic iron oxide nanoparticles for bioapplications," *Journal of Materials Science*, vol. 42 (17), pp. 7566–7574, 2007.
- [27] D. K. Kim, M. Mikhaylova, F. H. Wang, and J. Kehr, "Contrast Agents," no. 2, pp. 4343–4351, 2003.
- [28] R. F. Soares, L. W. Botter, and F. Galembeck, "Inorganic Particle Coating with Poly(dimethylsioxane)," pp. 2001–2006, 2001.
- [29] M. Mikhaylova, D.K. Kim, N. Bobrysheva, M. Osmolowsky, V. Semenov, T. Tsakalakos, M. Muhammed, "Superparamagnetism of Magnetite Nanoparticles : Dependence on Surface Modification," *Langmuir*, no. 17, pp. 2472–2477, 2004.
- [30] A.G. Roca, M.P. Morales, K. O'Grady, C.J. Serna, "Structural and magnetic properties of uniform magnetite nanoparticles prepared by high temperature decomposition of organic precursors," *Nanotechnology* 17 (11), 2783-2788, 2006.
- [31] L. M. Bronstein X.L. Huang, J. Retrum, A. Schmucker, M. Pink, B.D. Stein, B. Dragnea, "Influence of Iron Oleate Complex Structure on Iron Oxide Nanoparticle Formation," no. 15, pp. 3624–3632, 2007.
- [32] A. Tavakoli, M. Sohrabi, and A. Kargari, "REVIEW A Review of Methods for Synthesis of Nanostructured Metals with Emphasis on Iron Compounds," vol. 61, no. 3, pp. 151–170, 2007.

- [33] V. Pillai, P. Kumar, M.J. Hou, P. Ayyub, D.O. Shah, "Preparation of nanoparticles of silver halides, superconductors and magnetic materials using water-in-oil microemulsions as nano-reactors," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 55, pp. 241–269, 1995.
- [34] H. Yang, S. Zhang, X. Chen, Z. Zhuang, J. Xu, and X. Wang, "Magnetite-Containing Spherical Silica Nanoparticles for Biocatalysis and Bioseparations," *Analytical Chemistry*, vol. 76, no. 5, pp. 1316–1321, 2004.
- [35] M. Tadic, D. Markovic, V. Spasojevic, V. Kusigerski, M. Remskar, J. Pirnat, Z. Jaglicic, "Synthesis and magnetic properties of concentrated  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in a silica matrix," vol. 441, pp. 291–296, 2007.
- [36] U. T. Lam, R. Mammucari, K. Suzuki, and N. R. Foster, "Processing of Iron Oxide Nanoparticles by Supercritical Fluids," pp. 599–614, 2008.
- [37] C. Wang, "Nanocluster Iron Oxide-Silica Aerogel Catalysts for Methanol Partial Oxidation partial oxidation," no. May 2005, 2015.
- [38] Y. Yamanobe, K. Yamaguchi, K. Matsumoto and T. Fujii, "Magnetic Properties of Sodium-Modified Iron-Oxide Powders Synthesized by Sol-Gel Method," Vol 30, pp. 478–483, 1991.
- [39] R. Zhang, J. Huang, J. Zhao, Z. Sun, and Y. Wang, "Sol - Gel Auto-Combustion Synthesis of Zinc Ferrite for Moderate Temperature Desulfurization," no. 19, pp. 2682–2687, 2007.
- [40] M. A. Karakassides, D. Gournis, A. B. Bourlinos, P. N. Trikalitis, and T. Bakas, "Magnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites prepared by a modified wet impregnation method," pp. 2–7, 2003.
- [41] C.A. Eckert, B.L. Knutson and P.G. Debenedetti, "Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing," *Nature* Vol. 383, pp. 313-318, 1996.
- [42] M. Tadic, M. Panjan, V. Damjanovic, and I. Milosevic, "Magnetic properties of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 320, pp. 183–187, 2014.
- [43] K. Sue, M. Suzuki, K. Arai, T. Ohashi, H. Ura, and K. Matsui, Y. Hakuta, H. Hayashi, M. Watanabe and T. Hiaki, "Size-controlled synthesis of metal oxide nanoparticles with a flow-through supercritical water method," pp. 634–638, 2006.
- [44] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-sayed, "*Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes*," *Chemical Reviews*, pp. 1025-1102, 2005.
- [45] X. Zhang *et al.*, "Synthesis , optical and magnetic properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with various shapes," *Mater. Lett.*, vol. 99, pp. 111–114, 2013.
- [46] M. Sorescu and L. Diamandescu, "Nanocrystalline rhombohedral In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthesized by hydrothermal and postannealing pathways," vol. 9, pp. 675–677, 2004.
- [47] J. Ma, J. Lian, X. Duan, X. Liu, and W. Zheng, " $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Hydrothermal Synthesis, Magnetic and Electrochemical Properties," no. June, 2010.
- [48] T. Adschiri, K. Kanazawa, and K. Arai, "Rapid and Continuous Hydrothermal Synthesis of Boehmite Particles in Subcritical and Supercritical Water," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75 (9), pp. 2615-2618, 1992.

- [49] A. A. Mills, *"The Lodestone : History, Physics, and Formation,"* Annals of Science, pp. 273-319, 2004.
- [50] R. P. Blakemore, "Magnetotactic bacteria," pp. 217–238, 1982.
- [51] *Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig*  
[http://www.emg.ing.tu-bs.de/forschung/material/magnetite\\_d.html](http://www.emg.ing.tu-bs.de/forschung/material/magnetite_d.html)
- [52] R. Robie and B. Hemingway, "Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures," US. Geol. Surv. Bull., p. 470, 1979.
- [53] S. S. Parmar, "The crystal field stabilization energy (CFSE)," vol 58, 1981.
- [54] D. Thapa, V. R. Palkar, M. B. Kurup, and S. K. Malik, "Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route," vol. 58, pp. 2692–2694, 2004.
- [55] M. F. Horst, M. Alvarez, and V. L. Lassalle, "Removal of heavy metals from wastewater using magnetic nanocomposites : Analysis of the experimental conditions," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 3, pp. 550–563, 2016.
- [56] R. Rikers, J. Voncken and W. Dalmijn, "Cr-polluted soil studied by high gradient magnetic separation and electron probe," *Journal of Environmental Engineering*, vol. 124, 1159-1164, 1998.
- [57] S. Kurinobu, J. Uesugi, Y. Utumi and H. Kasahara, "Performance of HGMS Filter and recycling of magnetic seeding material on magnetic seeding method," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 35, 4067-4069, 1990.
- [58] A. S. Teja, L. J. Holm, in: Y.-P. Sun (Ed.), *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering: Synthesis, Properties, and Applications*, Elsevier, pp. 327-349, 2002.
- [59] T. Neuberger, B. Schopf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. von Rechenberg, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 293 (1) (2005) 483e496.
- [60] A.S. Lubbe, C. Bergemann, H. Riess, F. Schriever, P. Reichardt, K. Possinger, M. Matthias, B. Dorken, F. Herrmann, R. Gurtler, P. Hohenberger, N. Haas, R. Sohr, B. Sander, A.-J. Lemke, D. Ohlendorf, W. Huhnt, D. Huhn, *Cancer Research* 56 (20) (1996) 4686e4693.
- [61] N. Kohler, C. Sun, J. Wang, M. Zhang, *Langmuir* 21 (19) (2005) 8858e8864.
- [62] M. Brebu, M.A. Uddin, A. Muto, Y. Sakata, C. Vasile, *Energy & Fuels* 15 (3) (2001) 559e564.
- [63] P. Simon and Y. Gogotsi, *Nature*, Vol. 7, pag. 845 (2008)
- [64] J. M. Tarascon and M. Armand, c, vol. 4, pag. 359 (2001)
- [65] S. Mitra, P. Poizot, A. Finke, J. M. Tarascon, *Adv. Funct. Mater.* pag. 2281, vol. 16, (2006)
- [66] W. M. Zhang, X. L. Wu, J. S. Hu, Y. G. Guo, and L. J. Wan, "Carbon coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanospindles as a superior anode material for lithium-ion batteries," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 24, pp. 3941–3946, 2008.
- [67] B. E. Conway, V. Birss, and J. Wojtowicz, "The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors," vol. 66, pp. 1–14, 1997.
- [68] E. Frackowiak, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors," vol. 39, pp. 937–950, 2001.
- [69] C.-C. Hu, K.-H. Chang, M.-C. Lin and Y.-T. Wu, *Nano Lett.*, 2006, 6, 2690–2695.

- [70] T. P. Gujar, V. R. Shinde, C. D. Lokhande, W. Y. Kim, K. D. Jung and O. S. Joo, *Electrochem. Commun.*, 2007, 9, 504–510.
- [71] C. M. Ban, Z. C. Wu, D. T. Gillaspie, L. Chen, Y. F. Yan, J. L. Blackburn and A. C. Dillon, *Adv. Mater.*, 2010, 22, E145–E149.
- [72] A. Burke. R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* 53, 1083-1091 (2007).
- [73] Lu, A. H., Salabas, E. L., & Schüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie - International Edition*, 46(8), 1222–1244.
- [74] M. Kim, Y. Chen, Y. Liu, X. Peng, *Adv. Mater.* 2005, 17, 1429.
- [75] N. S. Sobal, M. Hilgendorff, H. Moehwald, M. Giersig, M. Spasova, T. Radetic, M. Farle, *Nano Lett.* 2002, 2, 6 2.
- [76] J. Lin, W. Zhou, A. Kumbhar, J. Wiemann, J. Fang, E. E. Carpenter, C. J. O'Connor, *J. Solid State Chem.* 2001, 159, 26 .
- [77] Y. Kobayashi, M. Horie, M. Konno, B. Rodri, and L. M. Liz-marza, "Preparation and Properties of Silica-Coated Cobalt Nanoparticles †," pp. 7420–7425, 2003.
- [78] A. Lu, W. Li, N. Matoussevitch, B. Spliethoff, and H. Bo, "Highly stable carbon-protected cobalt nanoparticles and graphite shells {" , pp. 98–100, 2005.
- [79] N. O. Nunez, P. Tartaj, M. P. Morales, P. Bonville, C. J. Serna, *Chem. Mater.* 2004, 16, 3119.
- [80] D. K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang, M. Muhammed, *Chem. Mater.* 2003, 15, 1617.
- [81] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, N. Waldoefner, N. Palina, H. Modrow, *Inorg. Chim. Acta.* 2003, 350, 617.
- [82] M. Kiwi, "Exchange bias theory," vol. 234, pp. 584–595, 2001.
- [83] L. Shen, P. E. Laibinis, T. A. Hatton, *Langmuir* 1999, 15, 447.
- [84] M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 1168.
- [85] S. S. Papell, US Patent 3215572, 1965.
- [86] D. Farrell, S. A. Majetich, J. P. Wilcoxon, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 11022.
- [87] J. Rivas, R. D. Sanchez, A. Fondado, C. Izco, A. J. Garcia-Bastida, J. Garcia-Otero, J. Mira, D. Baldomir, A. Gonzalez, I. Lado, M. A. Lopez-Quintela, S. B. Oseroff, *J. Appl. Phys.* 1994, 76, 6564.
- [88] E. E. Carpenter, C. Sangregorio, C. J. O'Connor, *IEEE Trans. Magn.* 1999, 35, 3496.
- [89] Z. Ban, Y. A. Barnakov, F. Li, V. O. Golub, C. J. O'Connor, *J. Mater. Chem.* 2005, 15, 4660.
- [90] Y. Shon, G. B. Dawson, M. Porter, R.W. Murray, *Langmuir* 2002, 18, 3880.
- [91] D. Caruntu, B. L. Cushing, G. Caruntu, C. J. O'Connor, *Chem. Mater.* 2005, 17, 3398.
- [92] W. Stöber, A. Fink, E. J. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* 1968, 26, 62.
- [93] S. Santra, R. Tapeç, N. Theodoropoulou, J. Dobson, A. Hebrad, W. Tan, *Langmuir* 2001, 17, 2900.
- [94] L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, *Chem. Commun.* 1996, 731.
- [95] J. H. J. Scott and S. A. Majetich, "produced in a carbon arc," vol. 52, no. 17, 1995.

- [96] K. H. Ang, I. Alexandrou, N. Mathur, G. Amaratunga and S Haq, "The effect of carbon encapsulation on the magnetic properties of Ni nanoparticles produced by arc discharge in de-ionized water," *Nanotechnology*, vol. 15, pp. 520–524, 2004.
- [97] W. Teunissen, F. M. F. De Groot, J. Geus, O. Stephan, M. Tence, and C. Colliex, "The Structure of Carbon Encapsulated NiFe Nanoparticles INTRODUCTION," vol. 174, pp. 169–174, 2001.
- [98] T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita, S. Umemura, "Magnetic thin films of cobalt nanocrystals encapsulated in graphite-like carbon," *Nature*, vol. 381, 1996.
- [99] B. R. Nesper, A. Ivantchenko, and F. Krumeich, "Synthesis and Characterization of Carbon-Based Nanoparticles and Highly Magnetic Nanoparticles with Carbon Coatings \*\*," pp. 296–305, 2006.
- [100] J. Geng, D. A. Jefferson, and B. F. G. Johnson, "Direct conversion of iron stearate into magnetic Fe and Fe<sub>3</sub>C nanocrystals encapsulated in polyhedral graphite cages," no. Cvd, pp. 2442–2443, 2004.
- [101] L. Xu et al. *J. Phys. Chem. B* 2004, vol. 108, pag. 10859
- [102] L. Xu et al. *J. Phys. Chem. B* 2006, vol. 110, pag. 3871
- [103] B. H. B. S. Chan *et al.*, "Carbon-Encapsulated Radioactive Tc Nanoparticles \*\*," vol. 5, no. 2, pp. 144–149, 2004.
- [104] A.-H. Lu, W. Li, N. Matoussevitch, B. Spliethoff, H. BPnnemann, F. SchVth, *Chem. Commun.* 2005, 98.
- [105] A. Lu, W. Li, E. Salabas, B. Spliethoff, and F. Schu, "Low Temperature Catalytic Pyrolysis for the Synthesis of High Surface Area , Nanostructured Graphitic Carbon," no. 4, pp. 2086–2094, 2006.
- [106] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman, "Principios de Análisis Instrumental," McGraw-Hill. 5ta Edición, p. 1070, 2001.
- [107] D. A. Skoog and J. J. Leary, "Análisis Instrumental", McGraw-Hill, Madrid, 1996.
- [108] E. N. Kaufmann, "*Characterization of Materials volume 2*," Wiley-Interscience, p. 1392, 2003.
- [109] Y. Waseda, E. Matsubara and K. Shinoda, "X-Ray Difraccion Crystallography: Introduction, examples and solved problems," Springer, p. 322, 2011.
- [110] E. Smith and G. Dent, "Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach", John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [111] B. H. Stuart, "*Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*," Analytical techniques in the sciences, Wiley, **2004**.
- [112] R. F. Egerton, "Physical Principles of Electron Microscopy", Springer, 2005.
- [113] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, and G. van Tendeloo, "Electron Microscopy: Principles and Fundamentals," Wiley company, p. 527, 2008.
- [114] L. Hernández and C. González, "Introducción al análisis instrumental". Editorial Ariel Ciencia, p.456, 2002.
- [115] S. Feliu (Jr), "CARACTERIZACION QUÍMICA DE NANOSUPERFICIES. INTRODUCCION A LA ESPECTROSCPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X (XPS)".
- [116] B. V. Crist, "Handbook of Monochromatic XPS Spectra: The Elements of Native Oxides," Willey, p. 548, 2000.

- [117] F. Rouessac and A. Rouessac, "Análisis Químico Métodos y Técnicas Instrumentales Modernas", Mc Grall Hill, 2000.
- [118] P.W. Atkins "Química Física", tema 28. Ediciones Omega, 6ª edición.
- [119] M. C. Mascolo, Y. Pei, and T. A. Ring, "Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases," *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 12, pp. 5549–5567, (2013).
- [120] R. Valenzuela *et al.*, "Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) by the co-precipitation method," *J. Alloys Compd.*, vol. 488, no. 1, pp. 227–231, (2009).
- [121] [K. Petcharoen and A. Sirivat, "Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 177, no. 5, pp. 421–427, 2012.
- [122] W. Shi *et al.*, "Achieving high specific charge capacitances in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide nanocomposites," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 10, p. 3422, 2011.
- [123] L.-B. Luo, S.-H. Yu, H.-S. Qian, and J.-Y. Gong, "Large scale synthesis of uniform silver@carbon rich composite (carbon and cross-linked PVA) sub-microcables by a facile green chemistry carbonization approach.," *Chem. Commun. (Camb)*, no. 7, pp. 793–5, 2006.
- [124] X. Sun, J. Liu, and Y. Li, "Oxides@C core-shell nanostructures: One-pot synthesis, rational conversion, and Li storage property," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 15, pp. 3486–3494, 2006.
- [125] X. Sun and Y. Li, "Ag@C core/shell structured nanoparticles: controlled synthesis, characterization, and assembly.," *Langmuir*, vol. 21, no. 13, pp. 6019–6024, 2005.
- [126] K. Song, Y. Lee, M. R. Jo, K. M. Nam, and Y.-M. Kang, "Comprehensive design of carbon-encapsulated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals and their lithium storage properties.," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 50, p. 505401, 2012.
- [127] J. Zheng, Z. Q. Liu, X. S. Zhao, M. Liu, X. Liu, and W. Chu, "One-step solvothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @C core-shell nanoparticles with tunable sizes," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 16, p. 165601, 2012.
- [128] S. Xuan, L. Hao, W. Jiang, X. Gong, Y. Hu, and Z. Chen, "A facile method to fabricate carbon-encapsulated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core/shell composites," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 3, p. 35602, 2007.
- [129] W. Xian-Wen, Z. Guo-Xing, X. Chuan-Jun, and Y. Yin, "A solution phase fabrication of magnetic nanoparticles encapsulated in carbon," *Nanotechnology*, vol. 4307, no. 17, p. 4307, 2006.
- [130] O. N. Shebanova and P. Lazor, "Raman spectroscopic study of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): A new assignment for the vibrational spectrum," *J. Solid State Chem.*, vol. 174, no. 2, pp. 424–430 (2003).
- [131] D. L. a. de Faria, S. V. Silva, and M. T. de Oliveira, "Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 28, no. February, pp. 873–878, 1997.
- [132] F. E. DeBoer and P. W. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3366 (1954).
- [133] P. S. Sidhu, "Transformation of Trace Element-Substituted Magnetite To Hematite.," *Clays Clay Miner.*, vol. 36, no. 1, pp. 31–38, 1988.

- [134] I. Chamritski and G. Burns, "Infrared- And raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: A computer simulation and spectroscopic study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 11, pp. 4965–4968, (2005).
- [135] F. J. Owens and J. Orosz, "Effect of nanosizing on lattice and magnon modes of hematite," *Solid State Commun.*, vol. 138, no. 2, pp. 95–98, 2006.
- [136] C. G. Schull, W. A. Strauser and E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **83**, 333 (1951).
- [137] Monika Hanesch; Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophys J Int* 2009; 177 (3): 941-948. doi: 10.1111/j.1365-246X.2009.04122.x
- [138] Jacintho G.V.M. Corio P. Rubim J.C., 2007. Surface-enhanced Raman spectra of magnetic nanoparticles adsorbed on a silver electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 603, 27–34.
- [139] Mazzetti L. Thistlethwaite P.J., 2002. Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite, *J. Raman Spectrosc.*, 33, 104–111.
- [140] N. Shimodaira and A. Masui, "Raman spectroscopic investigations of activated carbon materials," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 2, pp. 902–909, 2002.
- [141] Sun X M and Li Y D 2004 *Angew Chem Int. Edn* **43** 597.
- [142] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Pimenta M A and Eklund P C 1999 *Analytical Applications of Raman Spectroscopy* ed M J Pelletier (Oxford: Blackwell Science) chapter 9.
- [143] Ferrari A C and Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 075414.
- [144] Hu G, Cheng M J, Ma D and Bao X H 2003 *Chem. Mater.* **15** 1470.
- [145] Shao M W, Li Q, Wu J, Xie B, Zhang X Y and Qian Y T 2002 *Carbon* **40** 2961.
- [146] T. Zhu, J. S. Chen, and X. W. Lou, "Glucose-assisted one-pot synthesis of FeOOH nanorods and their transformation to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@carbon nanorods for application in lithium ion batteries," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 19, pp. 9814–9820, 2011.
- [147] T. T. T. Mai *et al.*, "Chitosan and O-carboxymethyl chitosan modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for hyperthermic treatment," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 1, p. 15006, 2012.
- [148] Y. Dong *et al.*, "Evaporation-induced synthesis of carbon-supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites as anode material for lithium-ion batteries," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 7, p. 1324, 2013.
- [149] P. Yuan, M. Fan, D. Yang, H. He, D. Liu, A. Yaun, J.X. Zhu, T.H. Chen, J. Hazard. Mater. 166 (2009) 821–829.
- [150] TL Barr, S. Seal, "Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard", *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (3) (1995) 1239.
- [151] G. Bhargava, I. Gouzman, C. M. Chun, T. A. Ramanarayanan, and S. L. Bernasek, "Characterization of the 'native' surface thin film on pure polycrystalline iron: A high resolution XPS and TEM study," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 9, pp. 4322–4329, 2007.

- [152] S. Zhang, X. yan Li, and J. P. Chen, "An XPS study for mechanisms of arsenate adsorption onto a magnetite-doped activated carbon fiber," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 343, no. 1, pp. 232–238, 2010.
- [153] T. Missana, C. Maffiotte, M. García-Gutiérrez, *J. Colloid Interface Sci.* 261 (2003) 154–160.
- [154] Ahn Y, Choi E.J, Kim E.H, *Rev. Adv.Mater. Sci.* 2003, 5: 477.