



### **Obtención de Nanopartículas de Cobalto mediante el proceso sol gel.**

Carlos Alberto Reynoso González<sup>1</sup>, Diego Romero Bustos<sup>1</sup>, Carmen Salazar Hernández<sup>2</sup>, Enrique Elorza Rodríguez<sup>1</sup> y Ma. Mercedes Salazar Hernández<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería en Minas-Universidad de Guanajuato, <sup>2</sup>UPIIG-IPN. merce@ugto.mx

## **RESUMEN**

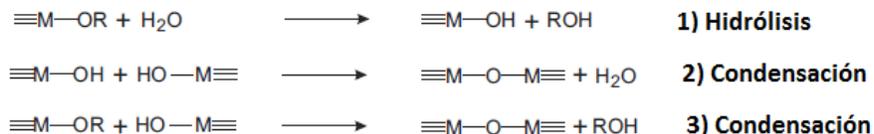
La síntesis y caracterización de nano-partículas ha tomado un interés especial en la ciencia de los materiales, debido a las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas que estas partículas suelen mostrar; muy particularmente las nano-partículas de metales tales como el cobalto y el hierro han mostrado diversas aplicaciones biomédicas, como por ejemplo en terapias contra cáncer, en la liberación controlada de fármacos, en la separación de ADN, entre otras, así mismo las propiedades ópticas y eléctricas de este tipo de materiales también les permite aplicaciones como dispositivos eléctricos. La síntesis de nano-partículas de cobalto, comúnmente son sintetizadas a partir de la reducción de las sales del metal con hidracina, por precipitación en presencia de aditivos tales como NaCl o NaF, así como por el proceso sol-gel. El proceso sol gel es una metodología simple y versátil que permite la obtención de diversos tipos de materiales, en este proyecto se muestra el uso del procesos sol gel para la obtención de nano-partículas de cobalto y el uso de nano-esfera de sílica como malla molecular para la obtención de nano-partículas de cobalto, los materiales sintetizados son caracterizados por FTIR y SEM.

## **1. INTRODUCCIÓN**

Los óxidos metálicos de los metales de transición y los lantánidos, frecuentemente presentan propiedades catalíticas y eléctricas de interés con diversas aplicaciones en el área de los materiales; por ejemplo con frecuencia los óxidos de los elementos lantánidos y sus compuestos de coordinación, presentan propiedades catalíticas para la obtención de policarbonatos, que son polímeros con una excelente resistencia mecánica y amplias propiedades electrónicas que permite su uso en diversas aplicaciones[1,2]. Los óxidos y complejos de coordinación de los lantánidos, suelen ofrecer propiedades catalíticas similares a las observadas por complejos de cobalto, cromo y zinc, ofreciendo estos su uso en diversos procesos catalíticos [3].

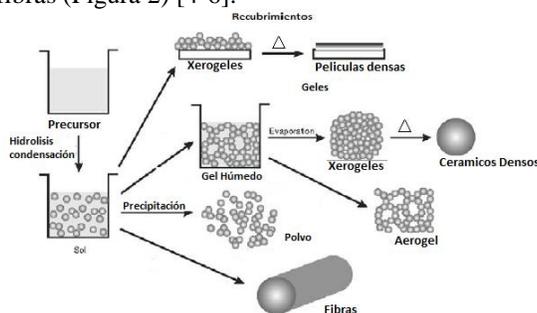
La síntesis de nanopartículas metálicas ha presentado un amplio interés desde los años noventa, esto debido a que el óxido metálico o el metal en estudio en una estructura nanométrica, presenta propiedades electrónicas, ópticas y catalíticas más interesantes que en tamaños micrométricos, es por ello que la síntesis de óxidos metálicos en tamaños nanométricos presenta un interés especial en la ciencia de los materiales. En este sentido el proceso sol-gel ofrece una ruta de síntesis fácil y de gran manipulación para la obtención de este tipo de partículas.

El proceso sol-gel consiste en la hidrólisis y condensación de un precursor metálico (frecuentemente un alcóxido de este), bajo una catálisis ácida o básica en un medio acuoso (Figura 1). Este proceso permite la manipulación del tipo de precursor de la red del óxido, la manipulación del tipo de catalizador, así como la temperatura de reacción; variables que permiten la manipulación y control de las reacciones de hidrólisis y por ende la forma y tamaño de las partículas de óxidos que de desean obtener [4,5].



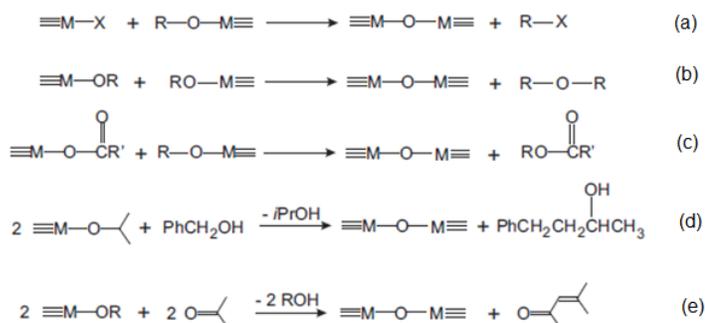
**Figura 1.** Reacciones involucradas en el Proceso Sol-Gel: 1) Hidrólisis, 2) condensación de agua y 3) Condensación de alcohol. [4,5]

Una de las grandes ventajas que el proceso sol gel ofrece, es la obtención de una gran variedad de formas o tipos de materiales, gracias a la manipulación y control de las reacciones de hidrólisis y condensación; así como el control de la densificación del material mediante el proceso de secado y la adición de agentes directores de estructura. Estas variantes permiten la obtención de materiales altamente porosos, densos (cerámicos ligeros) y fibras (Figura 2) [4-6].



**Figura 2.** Tipo de materiales obtenidos mediante el proceso Sol-Gel.[4]

Una variable del proceso sol-gel, es el llamado sol-gel no hidrolítico o no acuoso, el cual no involucran el agua como fuente de oxígeno en la formación del enlace M-O-M y permiten la obtención de óxidos metálicos porosos o densos. Esta ruta puede llevarse a cabo bajo las rutas sintéticas mostradas en el Esquema 1, las cuales involucran mecanismos de reacción como la eliminación de un halogenuro de alquilo, éter, éster o amidas (rutas a, b y c), así como la condensación de aldehídos y cetonas y acoplamientos C-C (rutas d y e) [7-9]. Estas rutas presentan ciertas ventajas con respecto a al proceso sol-gel hidrolíticos, por ejemplo permiten el uso de una gran variedad de precursores metálicos que van desde haluros metálicos, alcóxidos metálicos y ésteres metálicos; esta diversidad de precursores favorecen la obtención de una gran variedad de materiales que difícilmente podrían ser obtenidos por las rutas hidrolíticas clásicas, además de favorecer la síntesis a temperatura ambiente y la formación de nano estructuras [7-10]. En la Tabla 1 se muestran las ventajas y desventajas que ofrecen estas metodologías [7].



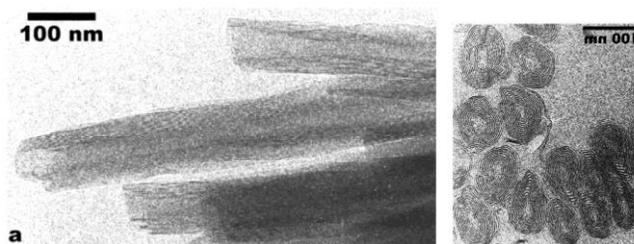
**Esquema 1.** Rutas sintéticas para la obtención de óxidos metálicos mediante procesos no-hidrolíticos[7].



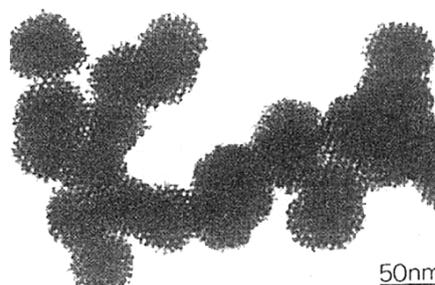
**Tabla 1.** Ventajas y desventajas de los procesos no-hidrolíticos en la síntesis de óxidos metálicos asistidos con o sin surfactantes [7-10].

	Control con surfactantes	Control con disolventes
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Excelente control del tamaño del cristal.</li> <li>✓ Excelente distribución, forma y tamaño de poros.</li> <li>✓ Baja tendencia a la aglomeración.</li> <li>✓ Excelente redispersabilidad.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Mínimas impurezas orgánicas.</li> <li>✓ Uso de solventes no tóxicos.</li> <li>✓ Síntesis simple.</li> <li>✓ Formación de nanopartículas con superficies ampliamente accesibles.</li> </ul>
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Gran cantidad de impurezas orgánicas</li> <li>✗ Uso de surfactantes (Tóxicos).</li> <li>✗ La superficie de las nano-partículas es poco accesible.</li> <li>✗ Uso de catalizadores (ácidos o bases)</li> <li>✗ Compleja mezcla de reacción.</li> <li>✗ Precursores Costosos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Pobre control en el tamaño y forma del cristal.</li> <li>✗ Amplia distribución de tamaños.</li> <li>✗ Formación de aglomerados.</li> <li>✗ Baja redispersabilidad</li> <li>✗ Precursores costosos</li> </ul>

El proceso sol gel no acuoso, favorece la obtención de nanopartículas de óxidos metálicos y metales , así como una buena homogenización del tamaño y forma del material, una de las ventajas que ofrece esta metodología es el uso de precursores metálicos que no sean los alcóxidos de este (que son los precursores comunes en el procesos sol gel acuoso), permitiendo la obtención de una gran variedad de nanopartículas de metales, tales como de Zn, Zr, Ce, La, V y Pt entre otros; La Figura 3, muestra la TEM de nanotubos de VO<sub>x</sub> generados por procesos sol-gel no hidrolíticos [8] y la Figura 4, muestra nanopartículas esféricas de platino obtenidas por esta metodología[10].



**Figura 3.** Nanotubos de VO<sub>x</sub> y su sección transversal, obtenidos por procesos sol-gel no acuosos [8].



**Figura 4.** Nanopartículas de Pt, obtenidas por procesos sol-gel no acuosos [10].

Una variante de síntesis de nanopartículas soportadas en sílice consiste en la obtención del complejo metálico que se desea estudiar de la forma  $(RO)_3Si(CH_2)_nAMX_m$ , con alquilsilanos que contienen uno o más grupos quelantes afines al metal de la forma  $(RO)_3Si(CH_2)_nA$ , donde A representa al grupo quelante [11,12]. Esta propuesta muestra la posibilidad de síntesis de nanopartículas de diversos metales, tales como níquel, cobre o platino. Otras variantes de síntesis es el uso de sílices nanométricas como tamiz o director de estructura para la obtención de nanopartículas metálicas, en esta variante se sintetizan las nanopartículas de sílice de acuerdo al método de Stober [4,5] y sobre ellas se mezclan una sal del metal en estudio que posteriormente es reducido para la obtención de las nanopartículas metálicas [13]. Este proyecto pretende estudiar la obtención de nanopartículas metálicas de óxidos metálicos de los elementos de transición como el cobalto y de la familia de los lantanos. Se contempla estudiar el uso de tamiz molecular utilizando esferas de



sílice obtenidas mediante el método de Stober y la obtención de complejos metálicos con alquilsilanos amino derivados.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### Síntesis A) Síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos utilizando nanopartículas de sílice obtenidas mediante el método de Stober

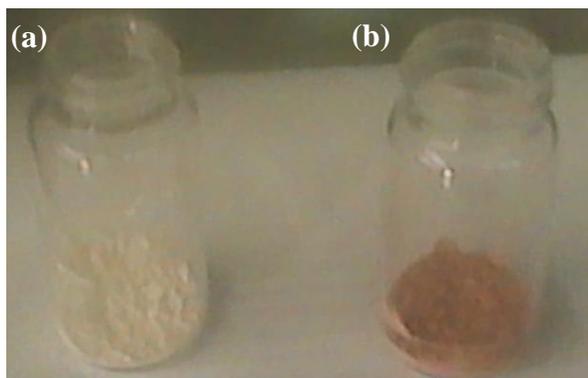
Se sintetizan nanopartículas de sílice de acuerdo al método de Stober [4,5], utilizando tetraetóxisilano (TEOS) como precursor de sílice e hidróxido de amonio como catalizador de condensación. Se colocan 5g de TEOS en 50 mL de etanol (90%) y se adicionan 10 gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado, la solución se deja agitando 30 min hasta observar una leve opalescencia y se adicionan 2 mL de octiltrimetóxisilano para hidrofugar la superficie de las partículas y evitar la aglomeración de estas. La mezcla es dejada en agitación por 1 h y se le adiciona 1 g de la sal metálica del óxido que se desea obtener ( $\text{CoCl}_2$  o  $\text{CeCl}_3$ ) y la muestra es colocada en reflujo por 24 h. Posteriormente el sólido resultante es filtrado y lavado con 20 mL de etanol-agua y secado a  $90^\circ\text{C}$ , para su posterior manipulación.

#### Síntesis B) Síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos

Se disuelven 0.001 moles de 3-aminopropiltrimetoxisilano en 25 mL de etanol grado reactivo y se mezclan con 0.001 moles de  $\text{CoCl}_2$  previamente disueltos en 10 mL de etanol y se mantiene en agitación constante por 30 minutos. Se adicionan a la mezcla 0.01 mol de TEOS bajo agitación constante por 30 minutos y se adicionan 0.5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado y se coloca el sistema en reflujo por 24 h. Transcurrido el tiempo el sólido resultante es filtrado y lavado con 20 mL de Etanol y secado a  $90^\circ\text{C}$  por 24h, para su posterior manipulación.

### 4.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 5, muestra las nanopartículas de óxidos metálicos soportados en sílice sintetizados mediante las metodologías descritas en la sección experimental. En el caso de la síntesis de nanopartículas a partir de esferas de Stober (Síntesis A), se muestra en la Figura 5a, en donde se utilizó como precursor del óxido metálico  $\text{CeCl}_3$ , observándose un sólido con textura de talco de color perla. La Figura 5 b, muestra la obtención de nanopartículas de cobalto soportadas en sílice, mediante la Síntesis b, observándose un sólido con textura de talco de color rojizo.



**Figura 5.** (a) Partículas de cerio soportadas en sílice y (b) Partículas de cobalto soportadas en sílice

La caracterización por ATR de las muestras las bandas de la sílice a  $1080$  y  $750\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a las vibraciones  $\nu\text{Si-O-Si}$ ,  $\delta\text{Si-OH}$  y  $\delta\text{Si-O-Si}$  de la red (Figura 6). El espectro de infrarrojo de la muestra de cobalto soportada en la matriz de sílice se muestra en la Figura 6 a, en donde puede observarse



las vibraciones a 2900-2800 1450-1200  $\text{cm}^{-1}$  que correspondientes al grupo amino-propil con el cual se ancla a la matriz el cobalto.

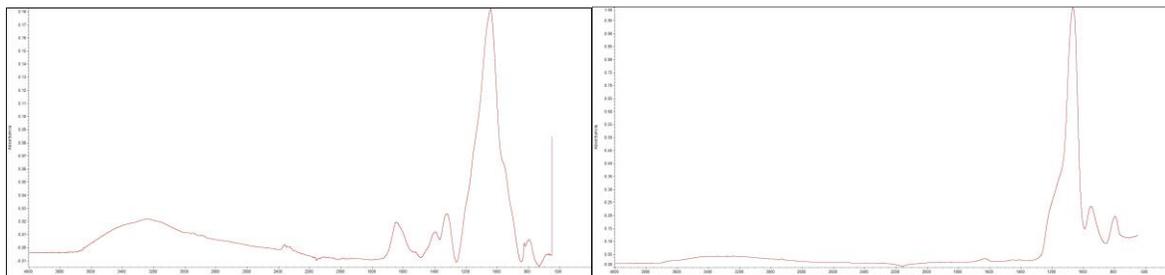


Figura 6. (a) ATR de las partículas de Cobalto soportadas en sílice y (b) ATR de las partículas de Ce soportadas en sílice.

## 5. CONCLUSIONES

Las dos metodologías de síntesis expuestas permiten el anclaje del óxido metálico de cerio o cobalto estudiados, la caracterización de los óxidos sintetizados requiere de estudios por SEM y análisis puntual de la composición así como de estudios por TEM.

## 6.-AGRADECIMIENTOS

Se desea agradecer el apoyo de la DI-UG y de la DAIP-UG en la elaboración de este trabajo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Darensbourg D. J., Holtcamp M. W., *Coord. Chem. Rev.* (1996) 153: 155-174
2. Olejník R., Padelková Z., Fridrichová A., Horáček M., Merna J., Ruzicka A., *Journal of Organometallic Chemistry* (2014) 759: 1-10
3. Cui D., Nishiura M., Hou Z., *Macromolecules* (2005) 38: 4089-4095
4. Hench L. L., West J. K. *Chem. Rev.* (1990) 90: 33-72.
5. Brinker C. J., G. W. Scherer: *Sol Gel Science*, Academic Press Inc., New York, (1990)
6. Vioux A. *Chem. Mater.* (1997) 9: 2292-2299.
7. Niederberger M., Pinna N.: *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents Synthesis, Formulation, Assembly and Application*, Springer (2009).
8. Niederberger M, *Acc. Chem. Res.* (2007) 40(9): 793-800.
9. Niederberger M, Muhr H J, Krumeich F, Bieri F, Günther D, Nesper R *Chem. Mater.* (2000) 12: 1995-2000
10. Schüth F *Chem. Mater.* (2001) 13: 3184-3195.
11. Trimmel G., Lembacher Ch., Kickelbick G., Schubert U., *New. J. Chem.* (2002), 26: 759-765.
12. Shubert U., Hüsing N., Laine R.: *Materials Syntheses, A Practical Guide*, Springer (2010)
13. Skoda D., Styskalik A., Moravec Z., Bezdicka P., Pinkas J., *J. Mater. Sci* (2015) 50: 3371-3382
14. Kobayashi Y., Horie M., Konno M., Rodríguez-González B., Liz-Marzan L. M. *J. Phys. Chem. B* (2003) 107: 7420-7425.