

**UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL,  
COBALTO Y MEZCLAS NÍQUEL-COBALTO DISPERSADAS EN  
DIFERENTES MATRICES**

**Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar  
al grado académico de Doctor en Química**

Por

**CAROLINA ALICIA CASTILLO VICENCIO**

**Directoras de Tesis**

**Prof. Dra. Evgenia Spodine Spiridonova  
Prof. Dra. Verónica Paredes García**

**Santiago – Chile 2015**

## **FINANCIAMIENTO:**

La realización de esta tesis fue financiada por proyectos de investigación y becas de mantenimiento de las siguientes instituciones:

### ***Centro para el desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología (CEDENNA).***

- *Proyecto Basal FB0807*

### ***Fondo Nacional de desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT).***

- *Proyecto 1090477*

### ***Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT):***

- *Beca Doctorado Nacional N° 2110032*

Becario: Carolina Castillo

- Beca de participación a eventos o cursos cortos Doctorado nacional año 2013
- Beca de gastos operacionales de apoyo de termino de tesis doctoral año 2013-2014.

## **PRESENTACIONES A CONGRESOS:**

Los resultados de esta tesis han sido presentados en los siguientes congresos científicos:

- 1. I Conferencia Internacional de Ciencias de los Materiales**, Valdivia, Chile (Octubre 2011). “Síntesis y Caracterización de nanopartículas de Ni metálico”.
- 2. III Escuela de Magnetismo para Estudiantes Universitarios**, Valparaíso, Chile (Octubre 2011). “Síntesis y caracterización de nanopartículas de Ni metálicas dispersadas en diferentes matrices”.
- 3. XXIX Jornada Chilenas de Química**, Termas de Quinamavida, Chile. (Noviembre 2011). “Caracterización Magnética y Morfológica de Nanopartículas Metálicas y de Óxidos Metálicos”.
- 4. V Escuela de Nanoestructura y II Congreso Nacional de Nanotecnología**, Valparaíso, Chile (Octubre 2012). “Nanopartículas de Níquel dispersadas en diferentes matrices”.
- 5. 8<sup>th</sup> Workshop of Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy**, Punta de Tralca (Octubre 2012). “Magnetic Characterization of Nickel-Graphene Nanocomposites”.
- 6. XIV Encuentro de Química Inorgánica**, Olmué, Chile, (Noviembre 2012) “Caracterización de Nanopartículas de Níquel”.

- 7. Easter Island Nanoscience Conference (EINC 2013)**, Isla de Pascua, Chile, (Junio 2013), “Magnetic Properties of Ni<sup>0</sup>/Co<sup>0</sup> Nanoparticles Dispersed on Graphene”.
- 8. VI Escuela de Nanoestructura**, Valparaíso, Chile, (Diciembre 2013), “Estudio de las propiedades magnéticas de nanopartículas de níquel y cobalto”.
- 9. III Reunión Nanocórdoba 2014**, Córdoba, Argentina, (Octubre 2014), “Estudio de las propiedades magnéticas y catalíticas de nanocompositos de níquel”.
- 10. XV Encuentro de Química Inorgánica**, Concepción, Chile, (Diciembre 2014), “Caracterización de Mezclas Bimetálicas de Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> Soportadas en Grafeno”.
- 11. V Taller interno CEDENNA 2015**, Los Andes, Chile, (Octubre 2015). “Mezclas bimetalicas del tipo *core-shell*, síntesis y caracterización”.

## **PUBLICACIONES:**

1. Verónica Paredes-García, Carlos Cruz, Nelson Toledo, Juliano Denardin, Diego Venegas-Yazigi, Carolina Castillo, Evgenia Spodine and Ziping Luo. *“Effect of the Different Synthetic Parameters on the Morphology and Magnetic Properties of Nickel Nanoparticles”*. *New J Chem.* 38, 837, 2014.
2. Carolina Castillo, Ana Karina Seguin, Pedro Aguirre, Diego Venegas-Yazigi, Alexandre Das Cas Viegas, Evgenia Spodine, Verónica Paredes-Garcia. *“Nickel nanocomposites: magnetic and catalytic properties”*. *RSC Adv.* 5, 63073, 2015.

## INDICE

INDICE	6
ABREVIATURAS	12
ABSTRACT	14
RESUMEN	15
INTRODUCCION	16
HIPOTESIS	25
OBJETIVOS GENERALES	25
OBJETIVOS ESPECIFICOS	26
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	27
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
➤ Difracción de rayos-X para muestras en polvo	
• Nanopartículas de níquel, cobalto y mezclas níquel-cobalto	31
• Nanocompositos de níquel, cobalto y mezclas níquel-cobalto	40
➤ Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM)	
• Nanopartículas de níquel	47
• Nanopartículas de cobalto	52
• Nanocompositos de níquel	55
• Nanocompositos de cobalto	59

• Mezclas de nanopartículas de níquel-cobalto	61
• Nanocompositos de mezcla níquel-cobalto	65
➤ Curvas de M(H); ciclos de histéresis magnética	
• Nanopartículas de níquel y cobalto	77
• Mezclas de nanopartículas de níquel-cobalto	82
• Nanocompositos de níquel	85
• Nanocompositos de cobalto	87
• Nanocompositos de la mezcla níquel-cobalto	90
➤ Estudio de las propiedades catalíticas para nanopartículas de níquel y nanocompositos	
• Actividad catalítica de nanopartículas de níquel y nanocompositos en las matrices de polietileno y quitosano en relación molar (M/AA) 0,5:1	95
CONCLUSIONES	104
BIBLIOGRAFIA	106
MATERIAL SUPLEMENTARIO	113

## ÍNDICE DE FIGURAS

1. Copa de “Lycurgus” (siglo IV a.c) e imagen de microscopio electrónico de transmisión para NPs de oro (derecha).
2. Evolución de los estados electrónicos desde el átomo aislado hasta el material en tamaño macroscópico .
3. Patrón de difracción para níquel a) empaquetamiento hexagonal compacto (*hcp*), b) cúbico centrado en las caras (*fcc*).
4. Patrón de difracción para cobalto a) empaquetamiento hexagonal compacto (*hcp*), b) cúbico centrado en las caras (*fcc*) y c) mezcla *fcc-hcp*.
5. Patrón de difracción para NPs obtenidas de Ni<sup>0</sup>, Co<sup>0</sup> y mezclas Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>.
6. Patrón de difracción amplificado para mezcla bimetálica Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>.
7. a) esquema de estructura “*core-shell*” y b) patrón de difracción para Ni-Co “*core-shell*” informado por Yamauchi y col.
8. Deconvolución para la mezcla bimetálica Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>.
9. Patrón de difracción para la aleación de Co<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>/G informado por Nasser y col.
10. Patrones de difracción para nanocompositos de níquel: a) NPs Ni<sup>0</sup>/PE, b) NPs Ni<sup>0</sup>/Q, c) NPs Ni<sup>0</sup>/G y d) NPs Ni<sup>0</sup>/NDC.
11. Patrones de difracción para nanocompositos de cobalto: a) NPs Co<sup>0</sup>/G y b) NPs Co<sup>0</sup>/NDC .
12. Patrones de difracción para nanocompositos de mezclas: a) Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>/Q, b) Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>/G y c) Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>/NDC.
13. Patrones de difracción para a) Ni<sup>0</sup> y b) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
14. Patrones de difracción para nanocompositos de a) C/Ni y b) G/Ni.
15. Micrografías obtenidas para NPs de níquel: a) SEM y b) TEM.

16. Micrografía SEM obtenida para NPs de níquel sintetizadas por F. Jia y col. a) organización en cadenas y b) Magnificación de imagen 16a, mostrando la morfología de las partículas sintetizadas.
17. Micrografías TEM para NPs de níquel preparadas por reducción de acetato de níquel e hidrato de hidracina y usando como modificador a) AC, b) PVP y c) DS.
18. Imagen SEM para NPs de Ni a) esféricas, b) poliédricas y c) “flores”.
19. Micrografías a) SEM para NPs  $\text{Co}^0$ , b) TEM para NPs  $\text{Co}^0$ .
20. Micrografías SEM para NPs de Co hcp sintetizadas por Y. Zhang y col.
21. Micrografía TEM para NPs de  $\text{Co}^0$ -C informadas por P. Koskela y col.
22. Micrografía SEM para NPs  $\text{Ni}^0$  dispersadas en a) PE, b) Q, c) G y d) NDC.
23. Micrografía SEM para nanocomposito CS- $\text{Ni}^0$ , sintetizada por C. Cruzat y col.
24. Imagen SEM obtenida para a) NPs de níquel, b) níquel-grafeno reportadas por D. Kuang y col.
25. Imagen SEM obtenida para el nanocomposito  $\text{Co}^0$ /NDC a) Magnificación 5500 y b) Magnificación 37000.
26. Imagen SEM obtenida para el nanocomposito  $\text{Co}^0$ /G.
27. Imagen SEM obtenida para el nanocomposito  $\text{Co}^0$ /G informado por Y. Yao y col.
28. a) Imagen SEM obtenida par la mezcla  $\text{Ni}^0$ - $\text{Co}^0$ , b) Mapa elemental para Ni, c) mapa elemental para Co.
29. a) Imagen SEM obtenida par la mezcla  $\text{Ni}^0$ - $\text{Co}^0$ , b) Mapa elemental para  $\text{Ni}^0$ , c) mapa elemental para  $\text{Co}^0$ .
30. Imagen “*high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscope*” (HAADF-STEM) para mezcla  $\text{Ni}^0$ - $\text{Co}^0$  tipo “*core-shell*”, b) mapa elemental para  $\text{Co}^0$  y c) mapa elemental para  $\text{Ni}^0$ .

31. Micrografía SEM para nanocompositos a) Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>/Q, b) Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>/G y c) Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>/NDC.
32. Esquema de distribución de NPs de Ni<sup>0</sup>Co<sup>0</sup> en grafeno propuesto por los autores Nasser y col.
33. Esquema de ciclo de histéresis magnética para un material ferromagnético.
34. Ciclos de histéresis magnéticas para materiales magnéticos duros (HMM) y materiales magnéticos blandos (SMM).
35. Gráfico de coercividad v/s diámetro de NPs magnéticas .
36. Ciclo de histéresis para NPs de Co<sub>0</sub> fcc superparamagnéticas.
37. Diámetros máximos para zonas superparamagnéticas y monodominio de NPs de diferente composición.
38. Ciclos de histéresis magnética para NPs Ni<sup>0</sup> y NPs Co<sup>0</sup>.
39. Ciclo de histéresis magnética para las NPs de la mezcla Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>.
40. Ciclos de histéresis magnética para nanocompositos de níquel.
41. Ciclos de histéresis magnética para nanocompositos de cobalto sintetizados en esta tesis.
42. Ciclo de histéresis magnética para Co-grafito/grafeno sintetizado a través de CVP, y fotografía del nanocomposito bajo un campo magnético externo. Reportado por J. Yan y col.
43. Ciclos de histéresis magnética para nanocompositos de la mezcla Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>.
44. Esquema de reacción de transferencia de hidrógeno desde isopropanol a acetofenona para obtener 1-feniletanol.
45. Porcentaje de conversión de acetofenona a 1-feniletanol en función del tiempo de reacción.
46. Unidades monoméricas del quitosano, formando la cadena polimérica.
47. Mecanismo de reacción de transferencia de hidrógeno para las rutas mono y di hidruro propuesto en literatura para catálisis homogénea con metales de transición.

## ÍNDICE DE TABLAS

1. Aplicaciones de las propiedades magnéticas en biomedicina
2. Materiales magnéticos y sus aplicaciones
3. Resumen de parámetros magnéticos para NPs de Ni<sup>0</sup> y NPs de Co<sup>0</sup>
4. Resumen de parámetros magnéticos para las NPs de la mezcla Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>
5. Parámetros magnéticos para nanocompositos de níquel
6. Resumen de parámetros magnéticos para Ni-C [99]
7. Parámetros magnéticos para nanocompositos de cobalto
8. Parámetros magnéticos para nanocompositos de mezcla Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>
9. Resumen de las propiedades magnéticas obtenidos para los productos con relación (M/AA) 1:1

## ABREVIATURAS

AC: Ácido cítrico:

CVD: Deposito químico de vapor

$d_0$ : Diámetro crítico

DMF: N,N-dimetilformamida

DRIFT: Reflectancia difusa en el espectro infrarojo

DS: D-sorbitol

DTBB: 4,4-diter-butilbifenilo

EDS: Detector de microanálisis elemental

EDX: Energía dispersiva de rayos-X

EG: Etilen glicol:

*fcc*: Cúbico centrado en las caras

FID: Detector de ionización de flama

FP: Fundamental parameters

G: Grafeno

GC: Cromatografía gaseosa

GO: Óxido de grafeno

GOF: Good of fit

*H*: Campo magnético

HAADF-STEM: High-angle anular dark-field scanning transmission electron microscope

$H_c$ : Coercividad:

*hcp*: Empaquetamiento hexagonal compacto

HMM: Hard magnetic material

i-PrOH: Isopropanol

JCPDS: International centre for diffraction data card

*M*: Magnetización

*M<sub>r</sub>*: Remanencia

MRI: Resonancia magnética de imagen

*M<sub>s</sub>*: Saturación magnética

MT: Montmorillonita

NDC: Nanodiscos de carbono

NPs: Nanopartículas

PE: Polietileno

PVP: Polivinilpirrolidona:

PXRD: Difracción de rayos-X de polvo

Q: Quitosano

SEM: Microscopio electrónico de barrido

SMAD: Solvated metal atom dispersive method:

SMM: Soft magnetic material

SP: Superparamagnetismo

SPE: Extracción en fase sólida

TEM: Microscopio electrónico de transmisión

THF: Tetrahidrofurano

VSM: Magnetómetro de fuerza vibrante

## **ABSTRACT**

In this thesis we present the synthesis and characterization of nickel and cobalt nanoparticles and mixtures of these metals. The magnetic nanoparticles were synthesized in isolated form and in the presence of matrices of polyethylene, chitosan, graphene and carbon nanodiscs thus generating nanocomposites; all these products were obtained under solvothermal conditions. The synthesized magnetic nanoparticles have a face centred cubic structure, spherical shape, soft ferromagnetic behavior and sizes smaller than 100 nm. Also, these nanoparticles are stable to oxidation, since they present a thin layer of organic material that protects them.

The purpose of this thesis was to obtain different magnetic properties for the metallic nanoparticles, as compared to the same bulk material. An increase in the value of coercivity was obtained, due to the decrease of the size. Also, a preliminary catalytic study of the hydrogenation reaction of acetophenone was done, using nickel nanoparticles and nanocomposite with the polyethylene and chitosan matrix. The Ni<sup>0</sup> nanocomposite with the chitosan matrix was the best catalyst at ninety minutes of reaction, reaching a 65 % conversion.

## RESUMEN

En este trabajo de tesis se presenta la síntesis y caracterización de nanopartículas de níquel, cobalto y mezclas de estos metales, sintetizadas de manera aislada y en presencia de las matrices de polietileno, quitosano, grafeno y nanodiscos de carbono, para generar nanocompositos, los que fueron obtenidos bajo condiciones solvotermales. Todas las nanopartículas magnéticas sintetizadas en este trabajo presentaron estructura cristalina cúbica centrada en las caras, forma esférica, comportamiento ferromagnético débil y tamaños menores a 100 nm. Además, éstas permanecen estables a la oxidación, ya que en su superficie presentan una fina capa de material orgánico que las protege.

La finalidad de este trabajo de tesis fue obtener en las nanopartículas metálicas propiedades magnéticas diferentes a las observadas en el mismo material pero en tamaño macroscópico. Se observó en ellas un aumento en el valor de coercividad en comparación con el material en tamaño “*bulk*”, debido a la disminución de los tamaños de las partículas. Además, se realizó un estudio catalítico preliminar con la reacción de hidrogenación de la acetofenona, utilizando nanopartículas de Ni<sup>0</sup> y los compositos sobre polietileno y quitosano. El composito Ni<sup>0</sup> sobre quitosano resultó ser el mejor catalizador a noventa minutos de reacción, dando un 65% de conversión.

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la nanotecnología se ha convertido en uno de los más importantes y excitantes campos de vanguardia en Física, Química, Ingeniería y Biología. Actualmente, nos está proporcionando avances significativos en amplias y variadas áreas tecnológicas, que van desde producir materiales más resistentes y ligeros, hasta la reducción del tiempo de transporte de un fármaco nanoestructurado en el sistema circulatorio del cuerpo humano, desde el incremento de la capacidad de almacenamiento de las cintas magnéticas, hasta suministrar conmutadores más veloces para los ordenadores. Pero ¿Qué es la nanotecnología?, la respuesta es: el estudio y desarrollo de sistemas en escalas nanométricas. El prefijo “nano” viene del griego “νάνος” que significa enano, y corresponde a un factor  $10^{-9}$ , que aplicado a las unidades de longitud, corresponde a una mil millonésima parte de un metro ( $10^{-9}$  metros) es decir 1 nanómetro. La nanotecnología por lo tanto, estudia la materia desde un nivel de resolución nanométrico en un rango inferior a 100 nm. A estos materiales se les denomina nanomateriales y pueden ser cerámicos, polímeros, semiconductores y metálicos o bien una combinación de estos, donde por lo menos una de sus dimensiones se encuentre entre 1 y 100 nm. De acuerdo al número de dimensiones que se encuentren en el régimen nanométrico, los nanomateriales se pueden clasificar en cuatro tipos: 1) Tri-dimensional (3D), materiales que presentan las tres dimensiones fuera del rango nanométrico y corresponden a sólidos tridimensionales formados por unidades nanométricas,

como por ejemplo policristales y nanobolas, 2) Bi-dimensionales (2D), los que presentan áreas de tamaño indefinido, manteniendo una dimensión menor a 100 nm, como son las películas delgadas, monocapas y nanorecubrimientos, 3) Uni-dimensional (1D), materiales que tienen dos dimensiones nanométricas, como es el caso de los nanotubos y nanoalambres, y finalmente 4) Cero dimensión (0D), materiales que presentan las tres dimensiones en el régimen nanométrico, como por ejemplo las nanopartículas (NPs).

Las NPs metálicas han sido utilizadas desde la antigüedad para la fabricación de muchos objetos. Así, algunas reliquias históricas como la célebre copa del mito del rey “Lycurgus” en el siglo IV a.c., o el llamado “*Purple of Cassius*” descubierto por Andreus Cassius en el siglo XVII, muestran la utilización de NPs de oro de diferentes tamaños para pigmentar con distintos colores materiales como el vidrio o la cerámica [1]. En la actualidad y gracias a los avances de la ciencia, se pudo determinar a través de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) el tamaño de las partículas de oro, las que dependiendo de su diámetro adquieren distintos colores; propiedad óptica que adquieren estos metales cuando son obtenidos en tamaños nanométricos. Pueden ser rojas o verdes como las usadas en la copa de “Lycurgus” (Fig. 1), con un diámetro de 50 nm, o azules con diámetro de 90 a 100 nm.



Fig. 1- Copa de “Lycurgus” (siglo IV a.c), iluminada desde el exterior (izquierda), iluminada desde el interior (centro), Imagen de microscopio electrónico de transmisión para NPs de oro (derecha).

A finales del año 1959, en la reunión anual de la “*American Physical Society*”, Richard Feynman pronunció un famoso discurso en el Instituto Tecnológico de California, titulado “*There is Plenty of Room at the bottom*”, (algo así como “hay mucho espacio acá abajo”) [2]. En aquella ocasión se aludía por primera vez la posibilidad de la nanociencia y nanotecnología. Desde entonces, y particularmente en los últimos años, ha habido un creciente interés en este campo. De todos los sistemas de tamaño nanométrico, uno de los más estudiados desde hace tiempo son las nanopartículas metálicas. El interés reside en que éstas presentan nuevas propiedades físicas y tienen múltiples aplicaciones presentes y futuras, las más interesantes quizás en el campo de la biomedicina [3]. El origen en el cambio de estas propiedades comparadas con el material macroscópico o “*bulk*”, se debe a que la reducción de tamaño,

produce cambios en los niveles electrónicos de las NPs y un incremento de los átomos de superficie. Si nos fijamos en los niveles electrónicos de una partícula metálica, la distancia entre los estados de energía continuos aumenta de manera inversa a como lo hace el volumen de las partículas. Por lo tanto, el espectro continuo de bandas que refleja la situación del material *“bulk”*, cambia hacia un conjunto de estados discretos al disminuir el tamaño hasta llegar al régimen nanométrico, como se ilustra en la figura 2. El hecho que el espectro sea discreto lleva a profundas modificaciones en aquellas propiedades físicas que dependen de los electrones, como son las propiedades ópticas, magnéticas o propiedades de conducción.

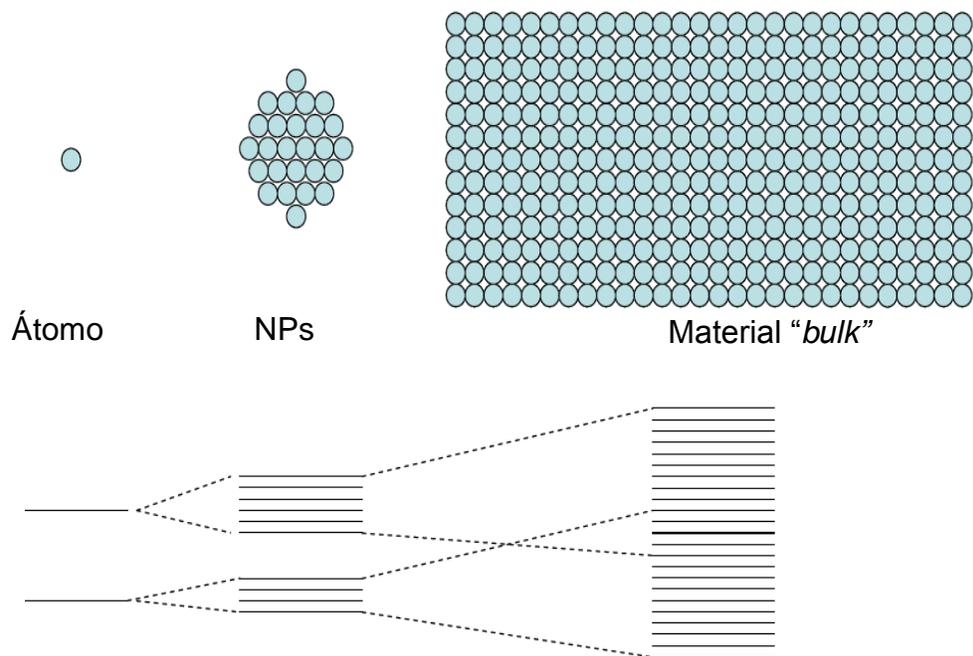


Fig. 2- Evolución de los estados electrónicos desde el átomo aislado hasta el material en tamaño macroscópico.

Por otro lado, la gran cantidad o fracción de átomos que están presentes en la superficie de las NPs hacen que el tamaño de éstas sea un factor muy importante, lo cual ha permitido abrir un variado campo de investigación, tanto en ciencias médicas como en ciencia de los materiales. Así, las NPs magnéticas como las de  $F_3O_4$  funcionalizadas con polímeros biocompatibles y biodegradables, han sido usadas en nanomedicina debido a sus diversas propiedades generadas a partir de la reducción del tamaño de estas partículas, como es el superparamagnetismo (SP). Este fenómeno magnético se produce cuando un material ferromagnético se encuentra en un tamaño tan pequeño, que su comportamiento magnético frente a un campo magnético aplicado, no presenta histéresis como lo observado en el material en tamaño “*bulk*”. Es así que las NPs SP no producen daño a las células. Junto con ello, la baja toxicidad de éstas ha permitido trabajar en sistemas vivos, como por ejemplo, en la entrega de fármacos, como agente de contraste en resonancia magnética de imagen y en tratamientos para combatir enfermedades como el cáncer o el Alzheimer, a través de la hipertermia.

También, las NPs que presentan valores elevados de saturación magnética son usadas como biosensores por su alto grado de sensibilidad y eficiencia [4]. Esto ha sido demostrado en muchos estudios en que se observa que la saturación magnética se incrementa linealmente con el tamaño hasta alcanzar el valor del material “*bulk*”, mientras que esta propiedad no es directamente proporcional con la morfología de las NPs. El efecto de la geometría sobre las propiedades

magnéticas sigue siendo estudiado para este tipo de aplicaciones biomédicas. La tabla 1 muestra las aplicaciones más comunes que se pueden encontrar en el área biomédica para NPs metálicas considerando sus propiedades magnéticas como saturación ( $M_s$ ) y coercividad ( $H_c$ ).

Tabla 1- Aplicaciones de las propiedades magnéticas en biomedicina.

Propiedad magnética	Aplicación biomédica
Saturación magnética ( $M_s$ )	Biosensores [5]; entrega de fármacos [6, 7]; resonancia magnética de imagen (MRI) [8]
Coercividad ( $H_c$ )	Biosensores [5]; hipertermia [9]

Las nanopartículas magnéticas como el Ni, usadas en aplicaciones biológicas deben ser recubiertas principalmente para reducir la toxicidad de éstas en sistemas vivos, ya que puede causar daños cuando se suministran en altas concentraciones. Para evitar estos posibles daños, prevenir la oxidación y también evitar la aglomeración de las NPs, éstas son recubiertas o funcionalizadas por un material biocompatible. De esta manera trabajos reportados en bibliografía han informado el uso de NPs de níquel funcionalizadas en aplicaciones biológicas como en MRI y en separación de biomoléculas en células [10], mostrando excelente resultados.

En el área de la ciencia de los materiales, las NPs metálicas han sido usadas para la elaboración de catalizadores, observándose mejoras considerables en el comportamiento catalítico cuando las partículas se encuentran en tamaños nanométricos. Esto debido a que cuando la partícula disminuye en tamaño, aumenta la fracción de átomos en su superficie, por lo que quedan más expuestas al medio, tal como se observa en la figura 2, aumentando así la reactividad de éstas. Por tal motivo, resultó interesante realizar un estudio catalítico a las NPs magnéticas que fueron sintetizadas en esta tesis, ya que además de la disminución de tamaño obtenido, el metal es ferromagnético a temperatura ambiente, por lo que se esperan resultados novedosos relacionados a los cambios en las propiedades magnéticas de estas NPs en relación al metal en tamaño “*bulk*”.

También las NPs magnéticas como las Fe, Co, Ni, usadas en diferentes proporciones en aleaciones han sido usadas para la elaboración de materiales para baterías recargables, almacenamientos de datos, materiales magnéticos y sistemas de refrigeración magnética [11]. Por lo que la obtención de éstas a través de diferentes métodos sintéticos, con la finalidad de realizar mejoras continuas y optimizar los métodos de síntesis ha sido últimamente un arduo e interesante trabajo.

En literatura se han reportado una serie de métodos o técnicas para la obtención de estas NPs, como por ejemplo: depósito químico de vapor (CVD)

[12], método químico (solución acuosa) [13,14], láser impulsado por aerosol [15], método hidrotermal [16] y solvotermal [17] y microemulsión [18-20]. Sin embargo, debido a su alta reactividad, relacionada con los tamaños de las mismas, las NPs metálicas se oxidan, y las magnéticas además de oxidarse se aglomeran con gran facilidad. Es por ello, que investigadores han soportado estas NPs en diversas matrices, como por ejemplo, polímeros, SiO<sub>2</sub>, grafito pirolítico y nanotubos de carbono (CNTs) [21-24] que permiten mantener las propiedades de las NPs inalteradas [25-26]. Esto ha permitido además de controlar tamaño, dispersión, morfología y oxidación, sintetizar nanocompositos con aplicaciones en diferentes campos dependiendo de la naturaleza de los componentes [27-28].

Así, resulta interesante obtener nanocompositos que estén formados por polietileno (PE), uno de los polímeros más producido a nivel mundial y usado principalmente en la elaboración de envases contenedores de diferentes sustancias. El PE presenta muchas ventajas, como por ejemplo: es reciclable, fácil de procesar y de bajo costo comercial. También con quitosano (Q) una matriz polimérica biodegradable con una elevada presencia de grupos amino en su estructura y de mucho interés en aplicaciones biomédicas. Estudios preliminares han demostrado que el Q es un buen soporte y estabilizador de NPs metálicas [29-31]. Por otra parte, el grafeno (G) es una matriz que está siendo ampliamente estudiada, debido a que posee una estructura única similar

a la de un panal de abejas [32], lo que le confiere extraordinarias propiedades químicas y físicas, como por ejemplo, altos valores de elasticidad y conductividad eléctrica y térmica [33-34], e inusuales propiedades magnéticas [35-39], haciendo a esta matriz una de los potenciales soportes para la fabricación de materiales a nanoescala [40] por ser además, un material ligero, transparente, duro y flexible. Los nanodiscos y nanoconos de carbono (NDC) corresponden a la quinta forma alotrópica del carbono, y a pesar de que esta matriz no ha sido muy estudiada, trabajos preliminares han demostrado que es un excelente material sorbente, de extracción en fase sólida (SPE) [41], y también ha sido utilizado como material de soporte para catalizadores [42-44]. Las propiedades físico-químicas y las características morfológicas para cada una de las matrices seleccionadas en este tesis (PE, Q, G y NDC), junto a las particulares propiedades observadas en las NPs magnéticas y las potenciales aplicaciones de éstas en diferentes áreas, hacen que la síntesis de NPs de níquel, cobalto y mezclas de estos metales dispersadas sobre estas matrices, sea interesante de realizar bajo condiciones simples de presión y temperatura, como es la síntesis solvotermal.

## **HIPÓTESIS**

Trabajos informados en literatura han demostrado que se pueden obtener nanopartículas metálicas químicamente estables, cuando se encuentran dispersadas en matrices. Las matrices también tienen injerencia en el control del tamaño y morfología de las nanopartículas. Por lo tanto, la obtención de nanocompositos formados por la incorporación de las nanopartículas metálicas a las matrices de polietileno, quitosano, grafeno y nanodiscos de carbono debiera producir cambios en su tamaño y morfología, así como también, cambios en las propiedades físicas que presentan las nanopartículas metálicas en forma aislada.

## **OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar y caracterizar nanopartículas metálicas y nanocompositos derivados de éstas, con la finalidad de estudiar sus propiedades morfológicas, y físico-químicas.

## **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Sintetizar nanopartículas de níquel, cobalto y mezclas de níquel-cobalto.
- Obtener nanocompositos formados por las nanopartículas metálicas y matrices orgánicas tales como: polietileno, quitosano, grafeno y nanodiscos de carbono.
- Caracterizar morfológicamente los nanocompositos obtenidos.
- Estudiar las propiedades magnéticas y catalíticas de los nanocompositos obtenidos.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Síntesis de nanopartículas y nanocompositos**

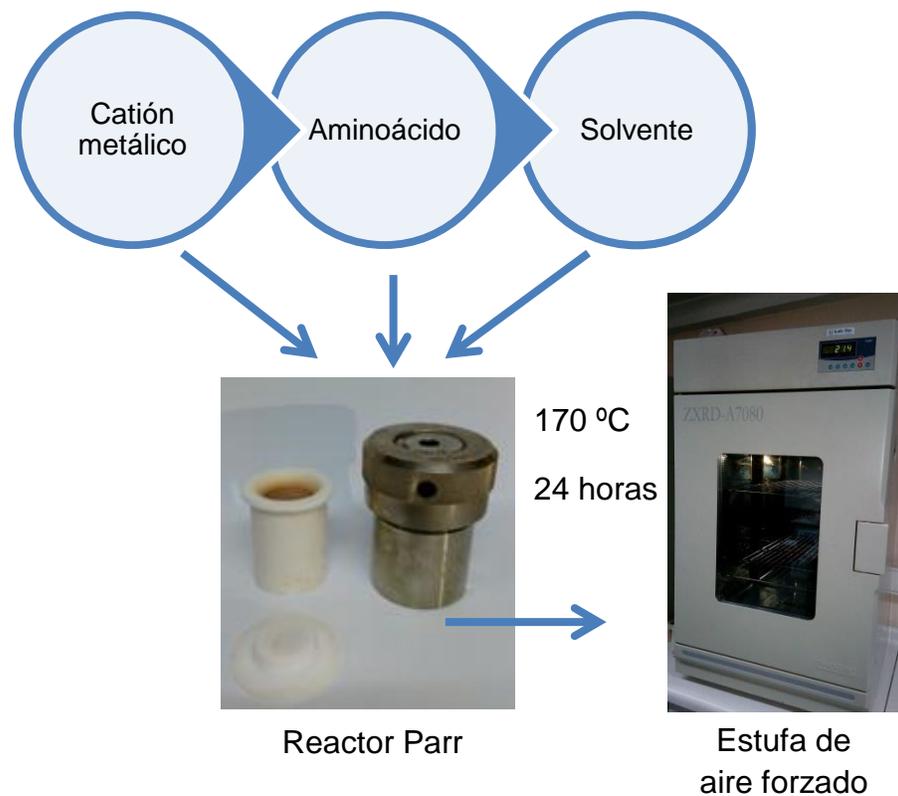
Las NPs de níquel, cobalto, mezclas de níquel-cobalto y los nanocompositos obtenidos al incorporar las matrices de PE, Q, G y NDC fueron preparados usando la técnica sintética solvotermal, El procedimiento general consistió en mezclar la sal metálica  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  o mezclas de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con el aminoácido L-serina en las relaciones molares de metal v/s aminoácido (M/AA; 1:1, 0,5:1, 0,25:1, 0,25:1); utilizando como solvente N,N-dimetilformamida (DMF), y adicionando una cantidad constante de matriz (15 mg). La reacción se realizó usando una estufa de aire forzado, programada durante 24 horas a 170°C. Posteriormente los productos de la reacción se filtraron, lavaron con DMF y se secaron en estufa a 40°C.

Los productos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos-X para muestras en polvo (PXRD), usando el difractómetro Bruker, modelo D8 Advance, fuente ánodo de Cu  $\text{K}\alpha 1$ , potencia 40kV y 30 mA, a una temperatura constante de 22°C; microscopía electrónica de barrido (SEM), usando el equipo SEM marca Joel, modelo JSM-5800 Scanning Microscope, acoplado a un detector de microanálisis elemental (EDS), operado a 30,0 kV, con una resolución máxima de 3 nm, microscopía electrónica de transmisión (TEM), usando el equipo TEM marca Joel modelo JEM-1011 Electron Microscope, magnetometría de fuerza vibrante (VSM) usando el equipo VSM marca

Microsense de 1 mV de sensibilidad, operado a un campo máximo de 20 KOe. El estudio catalítico sólo se realizó a algunas muestras, utilizando cromatografía gaseosa (GC) para detectar los productos de la reacción. Se usó el equipo GC marca Hewlett Packard, 5890 Serie II, equipado con un detector de ionización de llama (FID) y un capilar Carbowax 20M (25mx0,2mmx0,2µm), utilizando nitrógeno como gas transportador.

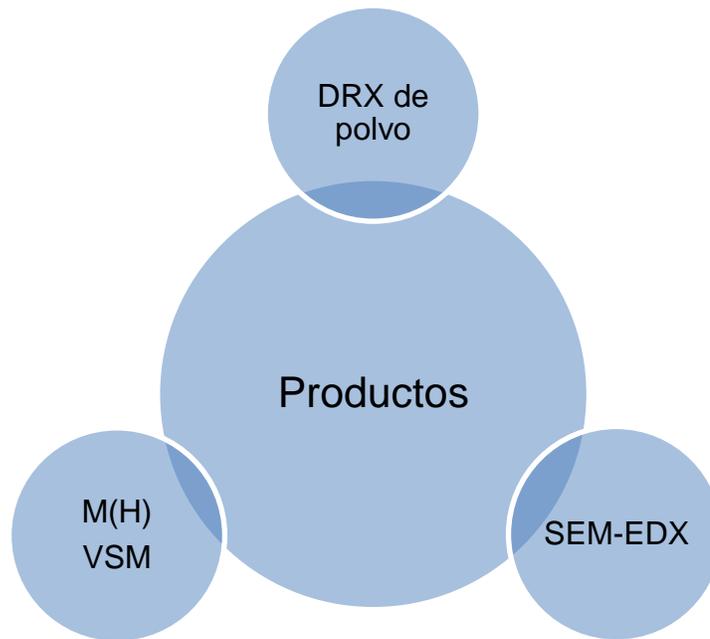
El procedimiento general de la síntesis de NPs y nanocompositos es presentado en el esquema 1.

Esquema 1- Síntesis de NPs metálicas y nanocompositos



Una vez obtenidos los productos éstos fueron caracterizados a través de las diferentes técnicas.

### Técnicas de caracterización



## **Procedimiento general para el estudio catalítico de nanopartículas y nanocompositos de níquel**

### **Reacción Catalítica: Reacción de transferencia de hidrógeno**

#### **Reacción de reducción de acetofenona**

En un matraz de fondo redondo de dos bocas de 50 ml de capacidad, conectado a un refrigerante se agregaron 2 ml de acetofenona, 3 ml de isopropanol (i-PrOH), 30 mg de catalizador y 100 mg de NaOH. La mezcla se llevó a reflujo durante 3 horas a 90°C en atmósfera de nitrógeno. Cada reacción fue estudiada en triplicado.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Difracción de rayos-X para muestras en polvo

#### Nanopartículas de níquel, cobalto y mezclas níquel-cobalto

El níquel y el cobalto pueden cristalizar de dos formas diferentes: como empaquetamiento hexagonal compacto (*hcp*) o cúbico centrado en las caras (*fcc*). Según la base de datos cristalográficos “*International Centre for Diffraction Data Card*” (JCPDS), JCPDS N<sub>o</sub> 45-1027 y 04-0850 corresponden a níquel metálico *hcp* y *fcc* respectivamente. Este último presenta picos característicos en las posiciones a  $2\theta$  de 44,5; 51,8 y 76,4° que corresponden a los índices de Miller (111), (200) y (220). Las imágenes 3a y 3b muestran los patrones de difracción obtenidos por los autores M. Richard [45] y S. Wu y A. Manukyar [46,47] para níquel metálico, en los cuales se pueden observar la presencia de picos que correlacionan bien en las posiciones e intensidades con los índices de Miller para níquel *hcp* y y níquel *fcc* respectivamente.

El cobalto al igual que el níquel se puede encontrar como *hcp* (JCPDS N<sub>o</sub> 05-0727) y *fcc* (JCPDS 15-0806). Sin embargo, la forma más común de cristalizar del cobalto es como una mezcla de ambas estructuras (*hcp-fcc*). Existen trabajos en la literatura que informan los difractogramas de formas cristalinas puras. Así los autores M. Liu y col. [48] informaron el patrón de difracción para cobalto *hcp* (fig. 4a), en él se observa un pico de máxima intensidad ubicado en

la posición a  $2\theta$  de  $47^\circ$  que corresponde al plano cristalográfico (101) y otros picos de menor intensidad situados en los planos cristalográficos (100), (002), (102) y (110). Por otra parte, los autores M. Alagiri y col. [49] informaron el patrón de difracción obtenido para cobalto *fcc* (Fig. 4b), el cuál presenta picos en las posiciones a  $2\theta$  de  $44,2$ ;  $51,5$  y  $75,8^\circ$  que corresponden a los planos cristalográficos (111), (200) y (220), y son similares tanto en posición como en intensidad con los obtenidos para níquel metálico con la misma estructura cristalina (*fcc*).

El patrón de difracción obtenido para cobalto cristalizado como una mezcla de ambas fases (*fcc-hcp*) (Fig. 4c) fue informado por los autores M. Li y col. [50]. En este difractograma se pueden observar los picos característicos tanto para la fase *fcc* representados con un triángulo, como para la fase *hcp* representada con un círculo.

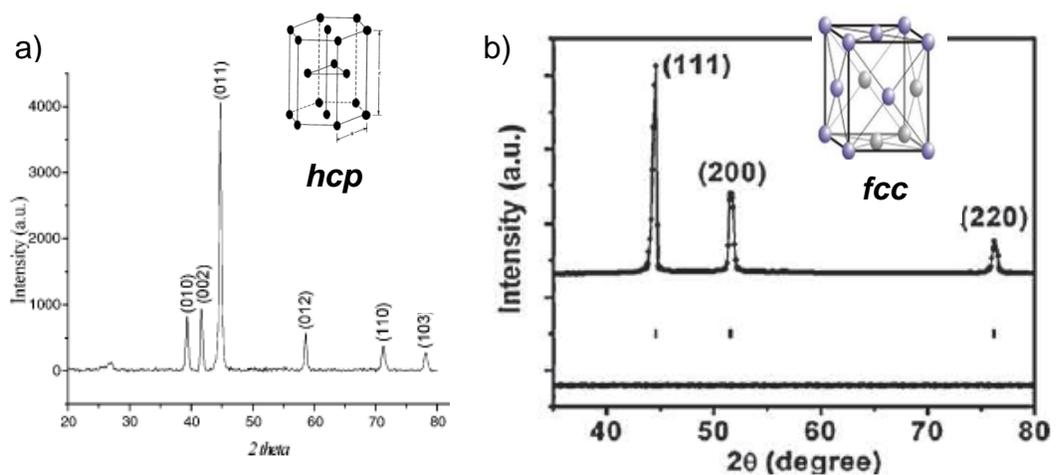


Fig. 3- Patrón de difracción para níquel a) empaquetamiento hexagonal compacto (*hcp*) [45], b) cúbico centrado en las caras (*fcc*) [46].

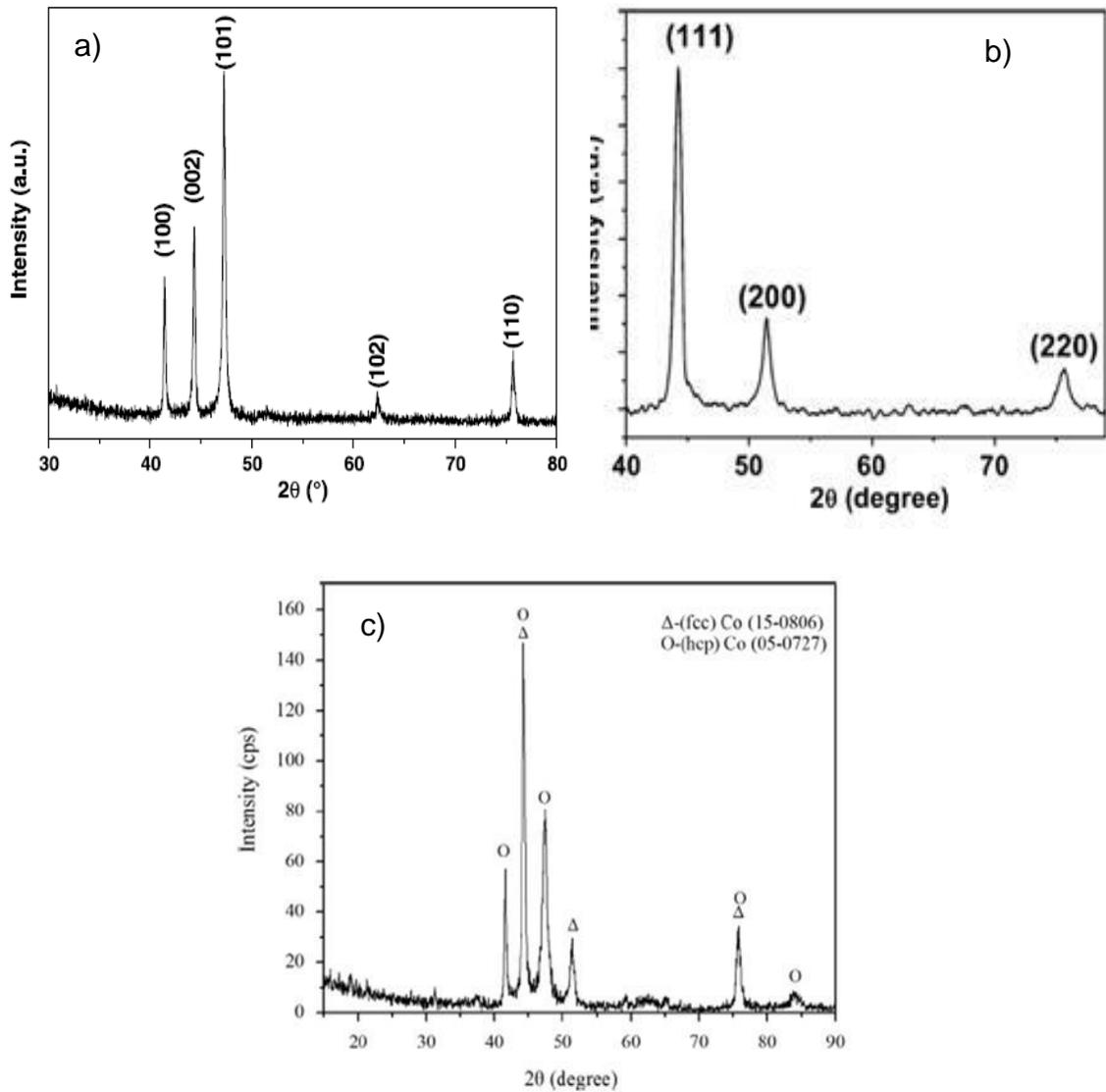


Fig. 4- Patrón de difracción para cobalto a) empaquetamiento hexagonal compacto (*hcp*) [48], b) cúbico centrado en las caras (*fcc*) [49] y c) mezcla *fcc-hcp* [50].

Las figuras 5a, 5b y 5c muestran los patrones de difracción obtenidos para las NPs de  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Co}^0$  y mezclas  $\text{Ni}^0\text{-Co}^0$  respectivamente, que se informan en esta tesis. En ellos se observan solamente picos en las posiciones a  $2\theta$  que

correlacionan con los índices de Miller (111), (200) y (220) para níquel y cobalto metálico *fcc*. Por otra parte, el patrón de difracción obtenido para la mezcla bimetálica sintetizada presenta picos que correlacionan también con una fase cristalina cúbica centrada en las caras. Sin embargo, en el pico de máxima intensidad mostrado en la figura 6, se observan dos máximos muy cercanos a valores de  $44,2^\circ$  y  $44,4^\circ$ , que no fueron observados en los patrones de difracción obtenidos para las fases metálicas sintetizadas en forma aislada. Este hecho podría ser atribuido a la presencia de  $\text{Ni}^0$  y  $\text{Co}^0$  metálico *fcc*, de acuerdo a lo informado en literatura por los autores Yamauchi y col. [51] para una mezcla bimetálica Ni-Co del tipo “*core-shell*”, sintetizada por radiación de microondas a partir de acetatos de níquel y cobalto, donde el “*core*” corresponde a níquel y el “*shell*” a cobalto (Fig. 7a). Los autores obtienen un patrón de difracción en el que también observaron picos asimétricos, asignando el pico ubicado a menores valores de  $2\theta$  a  $\text{Co}^0$  y el situado a mayores valores de  $2\theta$  a  $\text{Ni}^0$  (Fig. 7b).

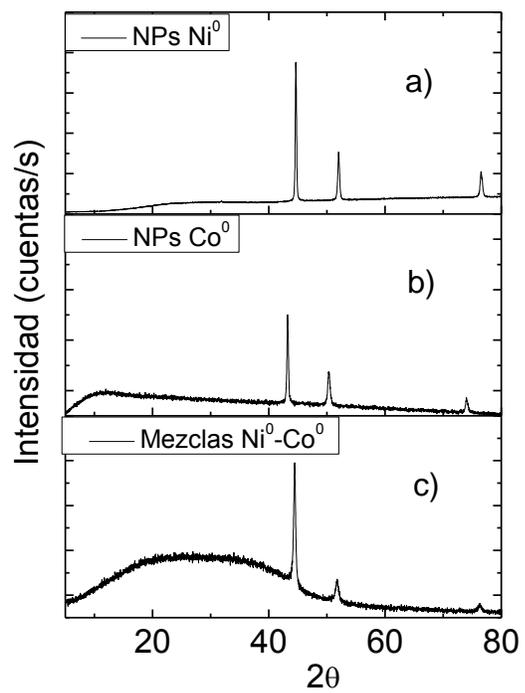


Fig. 5- Patrón de difracción para NPs obtenidas de  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Co}^0$  y mezclas  $\text{Ni}^0\text{-Co}^0$ .

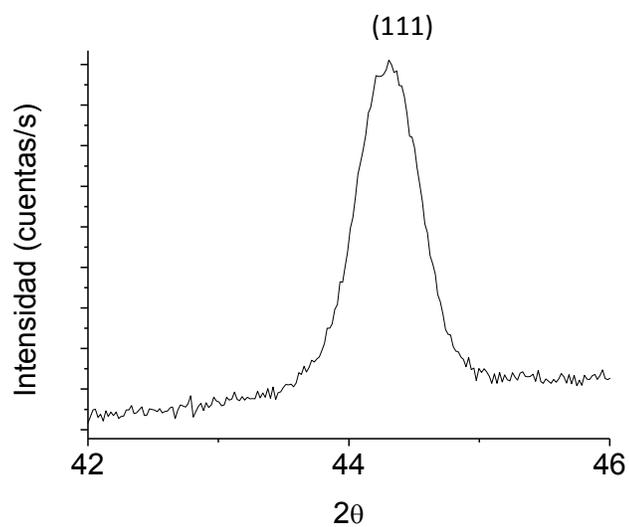


Fig. 6- Patrón de difracción amplificado para mezcla bimetálica  $\text{Ni}^0\text{-Co}^0$

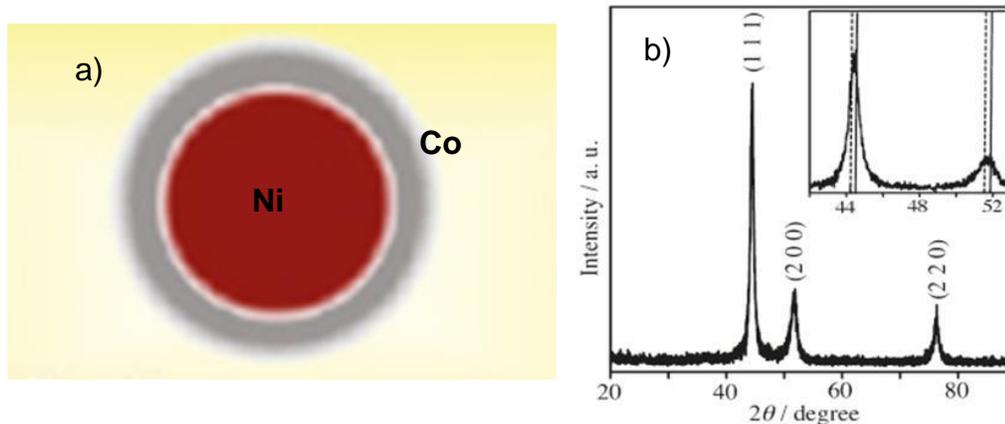


Fig. 7- a) esquema de estructura “core-shell” [51] y b) patrón de difracción para Ni-Co “core-shell” informado por Yamauchi y col. [51].

La presencia de ambas fases obtenidas en la mezcla sintetizada en esta tesis fue corroborada a través de una deconvolución realizada al pico asimétrico de máxima intensidad ubicado en el plano cristalográfico (111), obtenido en el patrón de difracción de rayos-x de polvo, observándose un 95,72 % de Ni y un 4,26 % de Co en la muestra analizada (Fig. 8). En el difractograma se observa una línea de color azul que corresponde al perfil experimental, y una línea de color rojo para el perfil calculado incluyendo ambas fases (Ni y Co). Otra línea de color gris que representa la diferencia entre ambos perfiles (experimental y calculado) permitió obtener un valor de GOF= 1,23 que da cuenta de la calidad del modelo; valor aceptable ya que éste es cercano a 1. La línea verde y la

fucsia corresponden a la deconvolución (FP) para la fase de cobalto y níquel, respectivamente.

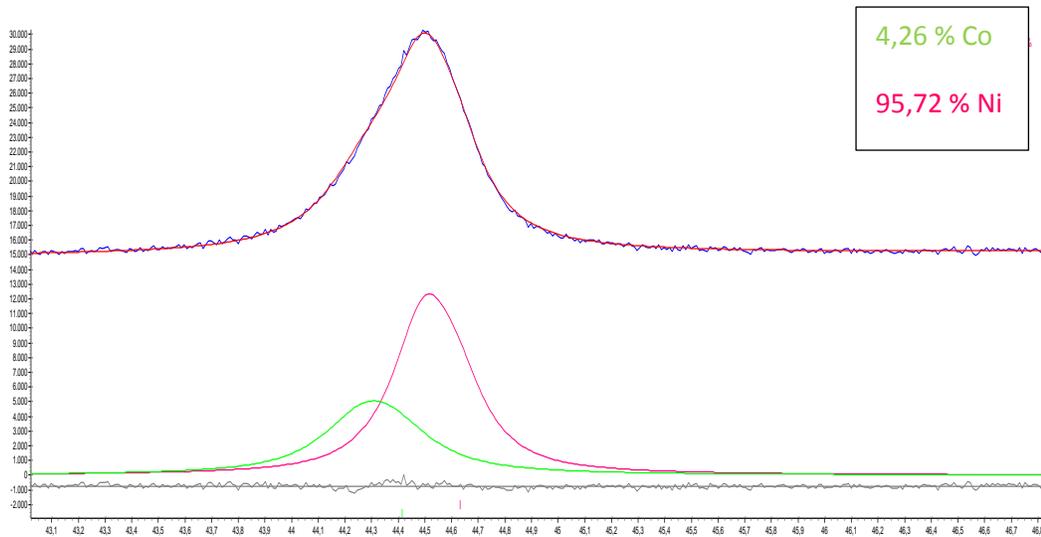


Fig. 8- Deconvolución para la mezcla bimetalica Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>

Por otra parte, los autores Nasser y col. [52] informaron la síntesis y caracterización de un material resistente a la corrosión y con alta actividad electrocatalítica, formado por níquel *fcc* y cobalto *fcc* sobre grafeno (Co<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>/G), el cual se sintetizó en dos etapas 1) síntesis de grafeno (G) a partir de polvo de grafito con peróxido de hidrógeno, hidracina monohidratada y ácido sulfúrico, 2) síntesis de Co<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>/G a través de un método complejo, usando acetato de níquel y cobalto, junto al G previamente sintetizado. El

patrón de difracción obtenido para  $\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}/\text{G}$  presenta un pico de intensidad media en la posición a  $2\theta$  de  $26,14^\circ$ , asociado al plano cristalográfico (002) de grafito [53,54] y también picos en las posiciones a  $2\theta$  que correlacionan con una estructura *fcc*. Esto se diferencia de lo observado para  $\text{Ni}^0\text{-Co}^0$  sintetizado en este trabajo de tesis, y lo informado por Yamuchi y col. para la mezcla bimetálica “*core-shell*”, ya que se observa la presencia de un pico completamente simétrico, ubicado en el plano cristalográfico (200) (Fig.9) y que es atribuido por los autores a la formación de una aleación metálica o solución sólida de  $\text{CoNi}$ . Por lo tanto, con los antecedentes cristalográficos descritos con anterioridad, podemos confirmar la obtención de una mezcla bimetálica de níquel y cobalto *fcc* y descartar la formación de una aleación bimetálica, ya que el patrón de difracción obtenido para  $\text{Ni}^0\text{-Co}^0$  sintetizado en esta tesis, presenta características cristalográficas muy similares a lo informado para la mezcla bimetálica sintetizada por los autores Yamauchi y col. [51].

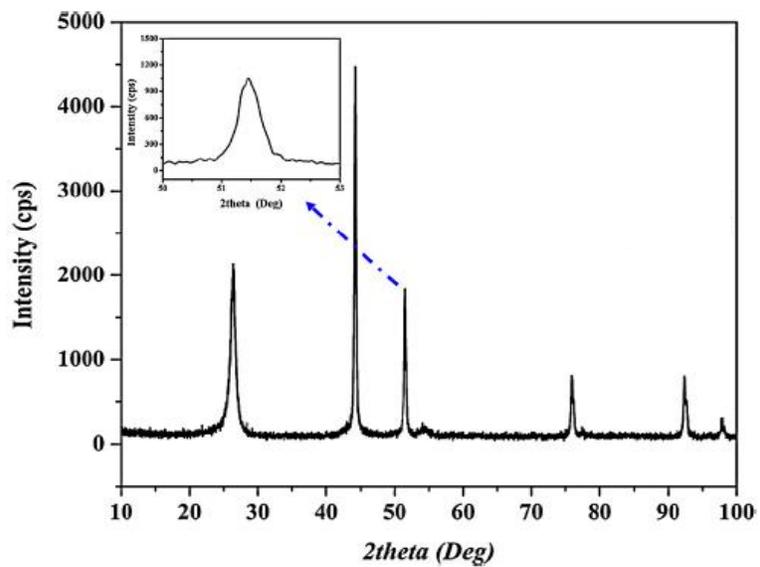


Fig. 9- Patrón de difracción para la aleación de  $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}/\text{G}$  informado por Nasser y col. [52].

## Nanocompositos de níquel, cobalto y mezclas níquel-cobalto

La figura 10, 11 y 12 muestran los patrones de difracción obtenidos para los nanocompositos de níquel, cobalto y mezclas de estos metales en las matrices las matrices PE, Q, G y NDC. Como se puede observar, los patrones de difracción presentan picos característicos para cada fase metálica (Ni o Co *fcc*, y una fase bimetálica *fcc* para la mezcla Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> junto con picos en las posiciones a  $2\theta$  correspondientes a cada matriz. La matriz de PE (Fig. 10a) presenta dos picos bien definidos ubicados a  $21$  y  $24^\circ$  atribuidos a los planos cristalográficos (111) y (200), respectivamente [55]. Por el contrario, la matriz de Q (Fig. 10b), presenta dos picos anchos y poco definidos en las posiciones a  $2\theta$  de  $8,4$  y  $23^\circ$  lo que indica que esta matriz posee una estructura poco cristalina [56] similar a lo reportado por los autores J. Rhim; X. Yang; M. Jaworska [57-59]. Tanto la matriz de G como la de NDC (Fig. 10c y 10d, respectivamente) presentan un pico de intensidad media en la posición a  $2\theta$  de  $26,14^\circ$  asociado al plano cristalográfico (002) de grafito [60].

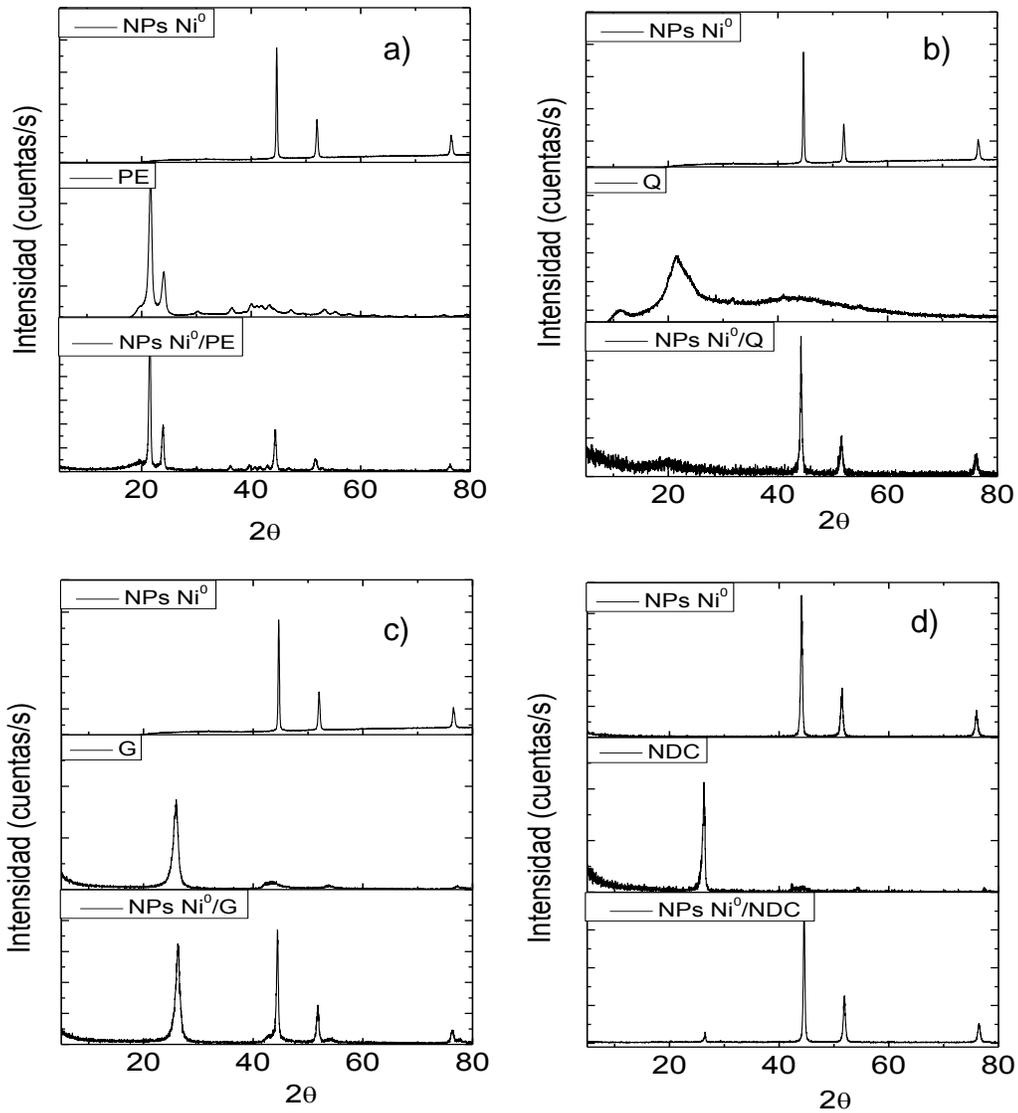


Fig. 10- Patrones de difracción para nanocompuestos de níquel: a) NPs Ni<sup>0</sup>/PE, b) NPs Ni<sup>0</sup>/Q, c) NPs Ni<sup>0</sup>/G y d) NPs Ni<sup>0</sup>/NDC.

En la figura 11 se pueden ver los patrones de difracción obtenidos para los nanocompositos de cobalto; figura 11a en matriz de grafeno y figura 11b en matriz de nanodiscos de carbono. En ellos se observa la presencia tanto de la matriz como la de la fase metálica *fcc*. Sin embargo, la presencia de las intensidades de los picos característicos de esta última son muy débiles.

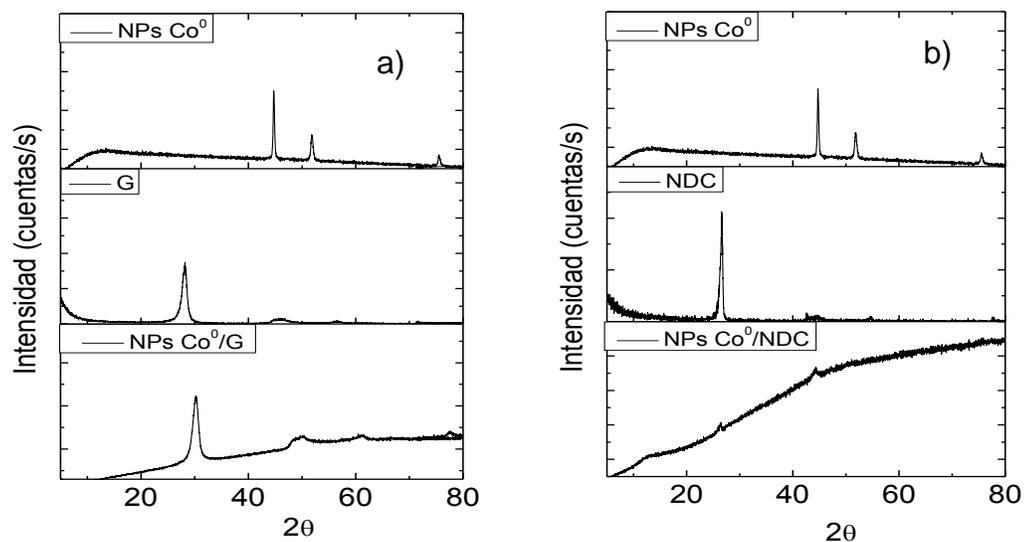


Fig. 11- Patrones de difracción para nanocompositos de cobalto: a)  $\text{NPs Co}^0/\text{G}$  y b)  $\text{NPs Co}^0/\text{NDC}$ .

Los patrones de difracción obtenidos para los nanocompositos de mezclas bimetalicas mostrados en la figura 12, también presentan picos característicos que corresponden a las fases metálicas y poliméricas que están formando el nanocomposito.

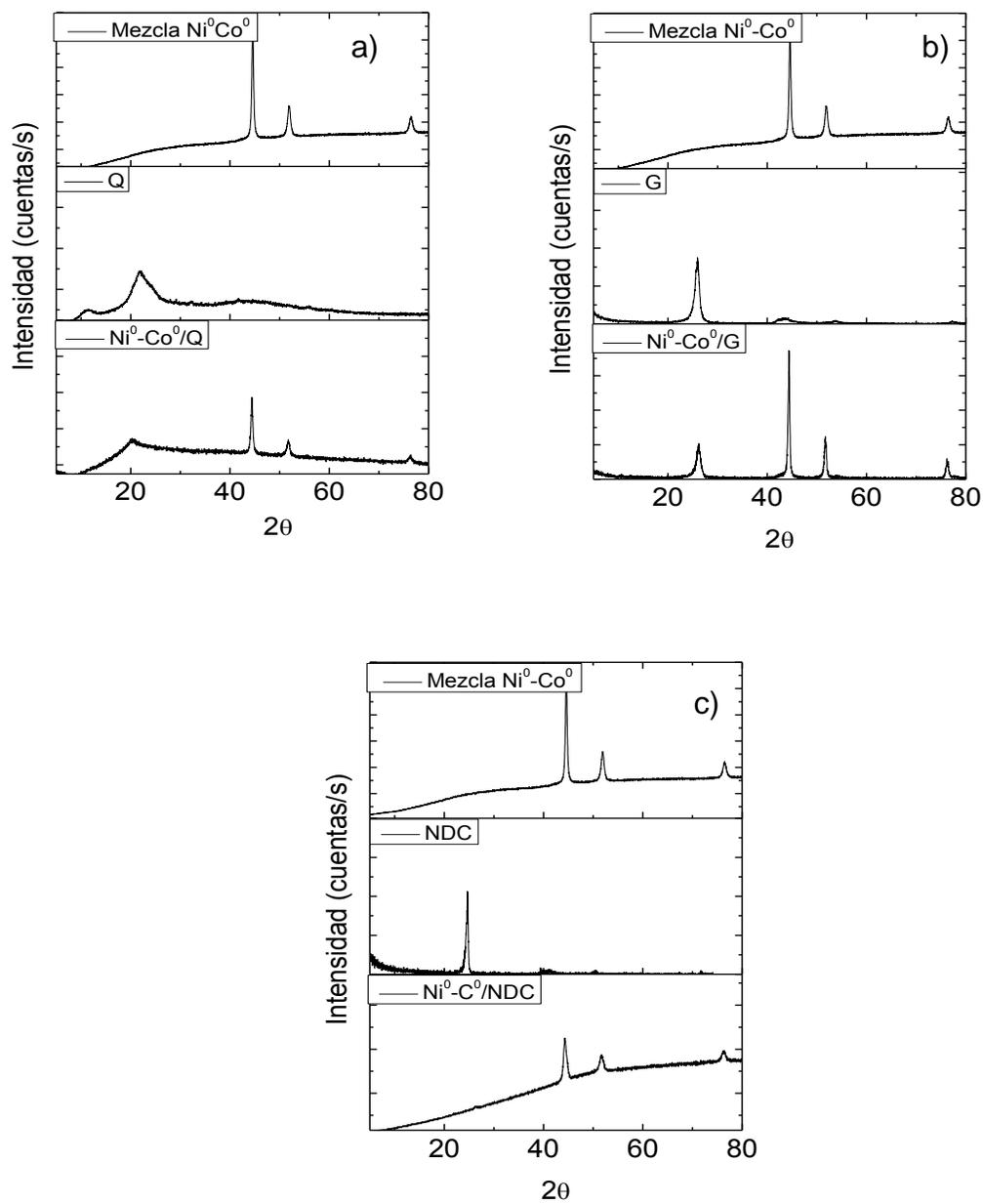


Fig. 12- Patrones de difracción para nanocompuestos de mezclas: a) Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>/Q, b) Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>/G y c) Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>/NDC.

Los patrones de difracción obtenidos para cada producto, muestran que las NPs metálicas sintetizadas de manera aislada, o en las matrices corresponden a una sola fase cristalina (*fcc*), y no presentan picos asociados a óxidos de níquel o de cobalto. Esto último puede ser avalado por el trabajo realizado por los autores B. Sub [61] y D. Tai y col [62], quienes obtuvieron óxido de níquel (JCPDS 044-1149) y óxido de cobalto (JCPDS 42-1467) respectivamente, y cuyos difractogramas se muestran en la figura 13a y 13b.

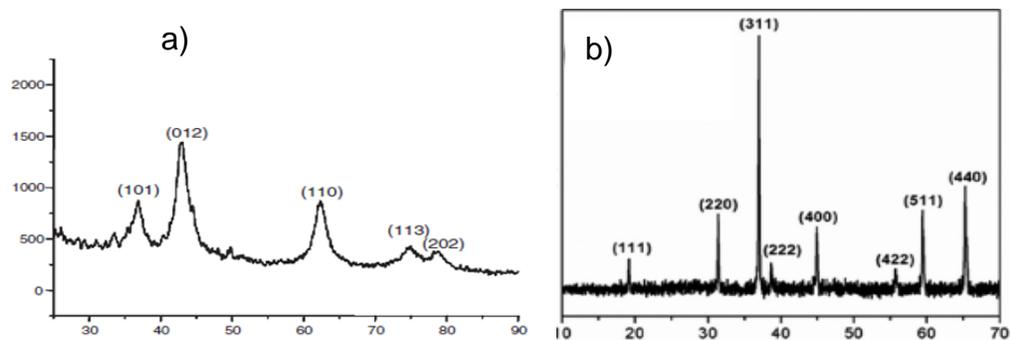


Fig. 13- Patrones de difracción para a) NiO [61] y b) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [62].

En literatura también se ha informado la síntesis y caracterización de nanocompositos de níquel, cobalto y mezclas bimetálicas con estructura *fcc*. Sin embargo, la síntesis de éstos es bastante más compleja que la síntesis solvotermal descrita en esta tesis. Por ejemplo, los autores A. Manukyar y col. [47] sintetizaron nanocompositos formados por NPs de níquel sobre una matriz de carbono (C/Ni) a partir de ftalocianina de níquel, usando la técnica de

pirólisis en fase sólida, una técnica que requiere de elevadas temperaturas comparada con la síntesis solvotermal. Los autores D. Kuang y col. [63] describen la preparación de un nanocomposito de níquel en grafeno (G/Ni) sintetizado a través de una técnica de electrodeposición, a partir de óxido de grafeno (GO) y una solución de sulfamato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  y  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Ambas técnicas, pirólisis en fase sólida y electrodeposición, son más complejas que la solvotermal para obtener nanocompositos de  $\text{Ni}^0$ . Los patrones de difracción de rayos-X de polvo obtenidos para los nanocompositos sintetizados a través de pirólisis en fase sólida por los autores A. Manukyar y col. [47] y los obtenidos por electrodeposición por los autores D. Kuang y col [63] (Fig. 14a y 14b) para C/Ni y G/Ni respectivamente, no presentan diferencias cristalográficas significativas si se comparan estos difractogramas con los obtenidos para los nanocompositos de  $\text{Ni}^0$  sintetizado bajo condiciones solvotermales. En ellos también se observan picos bien definidos en las posiciones a  $2\theta$  de 44,5; 51,9 y 76,4°, que corresponden a la fase metálica de níquel *fcc*, y un pico en la posición a  $2\theta$  de 26° correspondiente a la matriz. Por lo que, en este caso la técnica solvotermal resulta más ventajosa para la producción de nanocompositos de níquel que las mencionadas anteriormente.

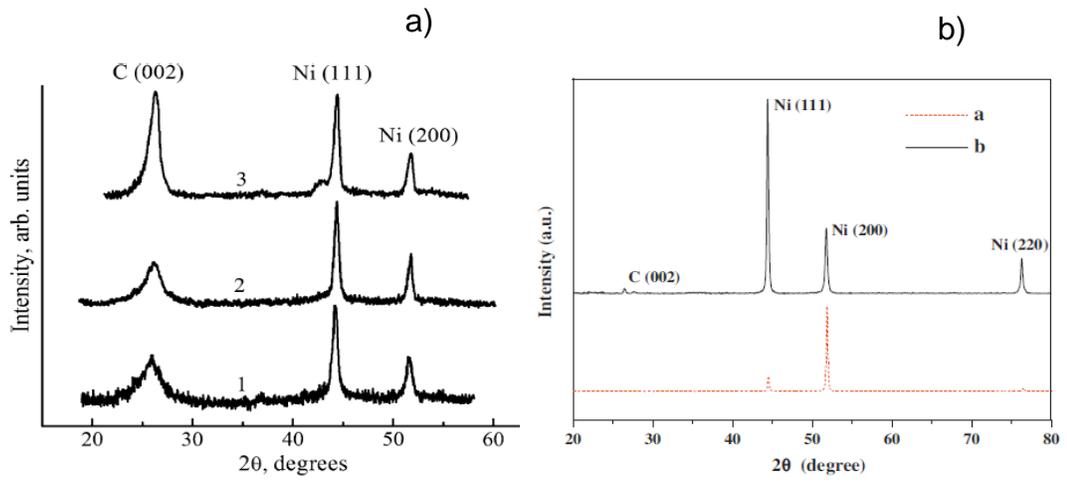


Fig. 14- Patrones de difracción para nanocompositos de a) C/Ni [47] y b) G/Ni [63].

## **Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

### **Nanopartículas de níquel**

La figura 15 muestra las micrografías SEM y TEM obtenidas para las NPs de níquel sintetizadas en relación molar 1:1 (M/AA). En la imagen SEM (Fig. 15a) se observan aglomerados metálicos de forma cúbica y esférica de tamaños que se encuentran entre 200 y 500 nm, distribuidos de manera aleatoria, los cuales están constituidos a su vez por un particulado metálico más pequeño. La micrografía TEM (Fig. 15b), permite observar NPs de níquel de 63 hasta 113 nm de diámetro, y también la delgada capa orgánica que recubre las NPs, que impide la oxidación de éstas. Cabe señalar que este recubrimiento orgánico no pudo ser identificado previamente a través de análisis de reflectancia difusa en el espectro infrarrojo (DRIFT) dada la rugosidad que este metal presenta. Sin embargo, en el trabajo realizado previamente por los autores F. Silva y col. [64], los cuales sintetizaron partículas de cobre bajo las mismas condiciones solvotermales que las descritas en esta tesis, se pudo observar a través de análisis DRIFT que estas partículas presentan un recubrimiento orgánico proveniente del aminoácido L-serina, ya que en el espectro DRIFT obtenido para las partículas de cobre se observan bandas de absorción en posiciones semejantes al espectro DRIFT obtenido para el aminoácido L-serina. Los autores identifican tres bandas de absorción características, una cercana a los

3260  $\text{cm}^{-1}$  atribuible al estiramiento O-H del ácido carboxílico, otra banda a los 1620  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la tensión N-H del grupo amino y una banda de estiramiento C-H alifática los 2970  $\text{cm}^{-1}$ . Con este antecedente, podríamos inferir que el recubrimiento orgánico observado en la micrografía TEM para las NPs correspondería al aminoácido L-serina o a derivados de éste.

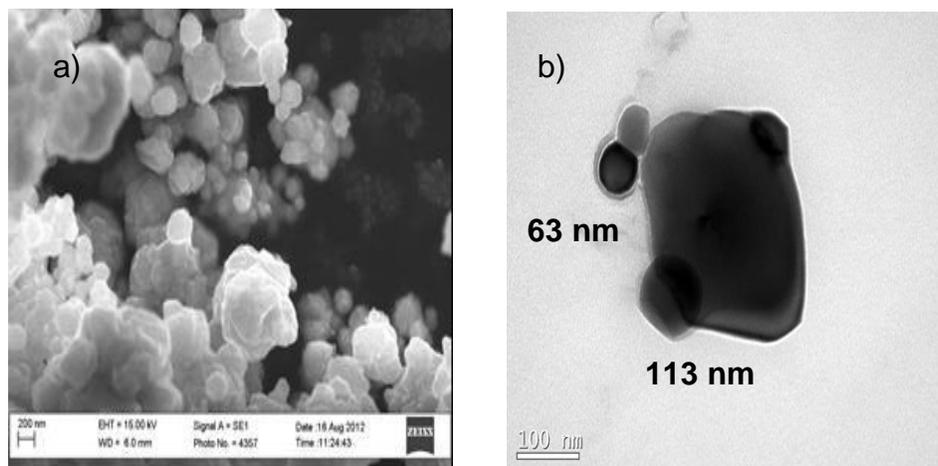


Fig. 15- Micrografías obtenidas para NPs de níquel: a) SEM y b) TEM.

Las NPs de níquel sintetizadas en este trabajo de tesis presentan similares características morfológicas que las reportadas por F. Jia y col. [65], pero con diferente organización y tamaños. Los autores describen una organización de NPs en forma de cadenas (Fig. 16a), mientras que la organización de NPs sintetizadas en este trabajo de tesis es aleatoria. El tamaño de las NPs de níquel que forman las cadenas informadas por F.Jia y col. es de 50 nm de

diámetro (Fig. 16b), menor al tamaño más pequeño de las NPs de níquel informado en esta tesis (63-113 nm). La organización en cadena y el menor tamaño de NPs de níquel obtenido por F. Jia y col. podrían ser atribuidas al tipo de síntesis (sol-gel), usado por los autores para obtener las NPs correspondientes.

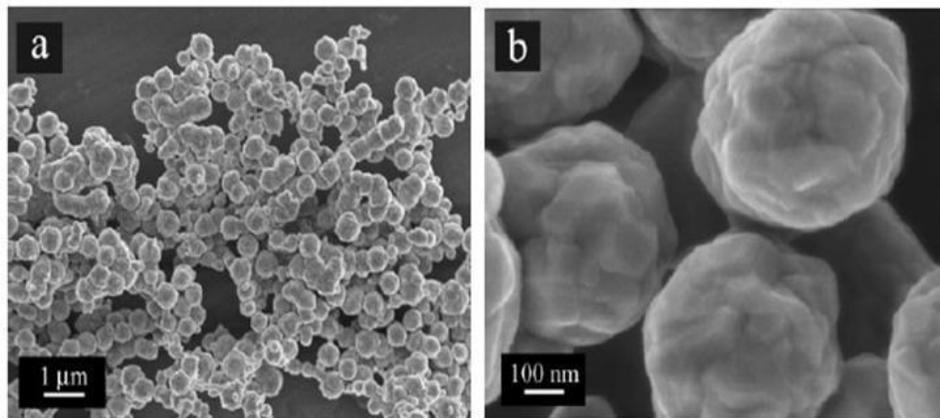


Fig. 16- Micrografía SEM obtenida para NPs de níquel sintetizadas por F. Jia y col [66], a) organización en cadenas y b) Magnificación de imagen 16a, mostrando la morfología de las partículas sintetizadas.

El tipo de síntesis y los reactivos con los cuales son obtenidas las NPs de níquel juegan un rol importante en la morfología de éstas. Así lo comprobaron los autores Y. Feng y col. [66], quienes sintetizaron NPs de níquel con diferentes formas y tamaños (Fig. 17), a partir de una síntesis realizada en varios pasos, y bajo las mismas condiciones sintéticas pero agregando un modificador al sistema. Usaron acetato de níquel, hidracina, y compuestos orgánicos, estos últimos usados como modificadores: ácido cítrico (AC),

polivinilpirrolidona (PVP) y D-sorbitol (DS). Las NPs de Ni sintetizadas con AC como modificador presentan forma de estrellas (Fig. 17a), y tienen un tamaño de 8 nm. Las obtenidas con PVP presentan una forma poco definida (17b) y el tamaño de las partículas es de 222 nm, y las obtenidas con DS presentan una forma esférica perfecta y son las que tienen el tamaño más grande de partícula (313 nm) (Fig 17c).

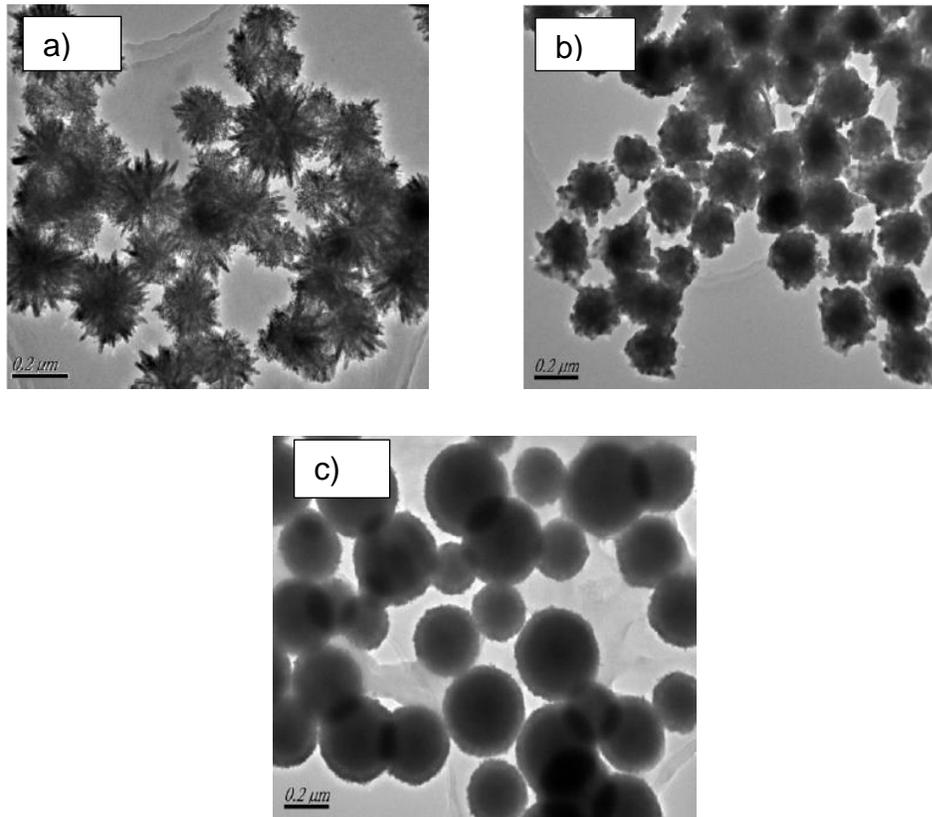


Fig. 17- Micrografías TEM para NPs de níquel preparadas por reducción de acetato de níquel e hidrato de hidracina y usando como modificador a) AC, b) PVP y c) DS [66].

También, el trabajo publicado durante el año 2013 por V. Paredes-García y col. [67] muestra un estudio morfológico de NPs de Ni preparadas bajo condiciones solvo e hidrotermales, a partir de diferentes sales de níquel, como  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ni(OAC)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en relaciones molares (M/AA) 1:1 y 1:2. Las formas obtenidas para las NPs de Ni bajo condiciones solvotermales fueron: esféricas (Fig. 18a) cuando se trabajó con  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en relación molar 1:1 (M/AA) y cúbicas (Fig. 18b) cuando se usó  $\text{Ni(OAC)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en relación molar 1:2 (M/AA). También se observó un cambio en la morfología de las NPs esféricas de Ni cuando éstas fueron recalentadas bajo las mismas condiciones sintéticas; en este caso las NPs de Ni adoptaron una forma similar a una flor (Fig. 18c).

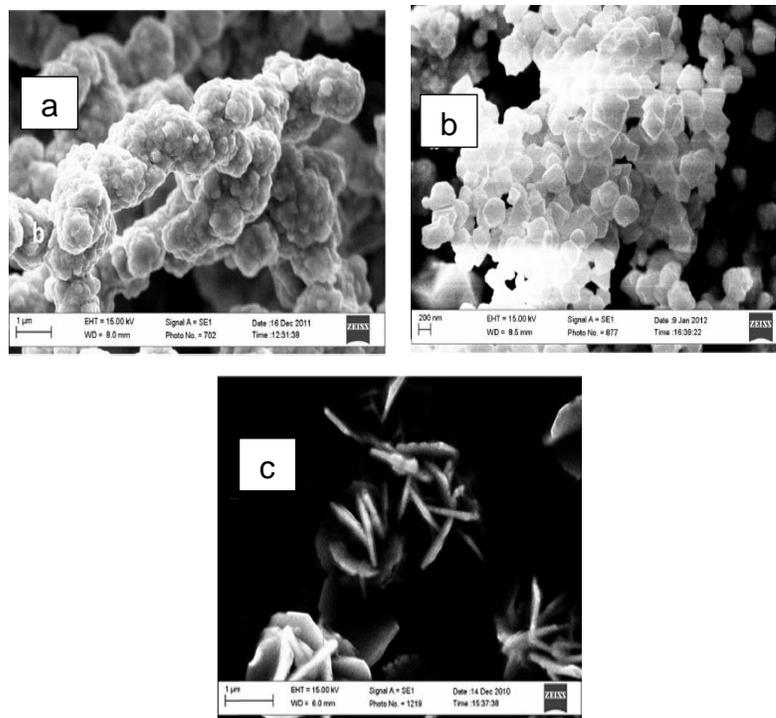


Fig. 18- Imagen SEM para NPs de Ni a) esféricas, b) poliédricas y c) “flores” [67].

Se puede concluir entonces que la morfología, la disposición y los tamaños de las NPs son dependientes de muchos factores, entre ellos, tipo de síntesis, tiempo de reacción, fuente metálica, solventes, estabilizadores, modificadores, etc. Esto hace favorable el diseño de NPs con determinadas características, controlando las variables involucradas en la síntesis.

### **Nanopartículas de cobalto**

La figura 19a muestra la micrografía SEM obtenida para las nanopartículas de cobalto. En ella se puede observar que las NPs forman aglomerados esféricos mejor definidos y de tamaños más homogéneos que lo observado para las NPs de Ni<sup>0</sup> (Fig. 15a). Los aglomerados metálicos de cobalto tienen un diámetro aproximado de 2,8 μm, los que a su vez están formados por NPs de tamaños inferiores a 150 nm de diámetro. La figura 19b muestra la micrografía TEM obtenida para las NPs de Co<sup>0</sup>; la imagen permite ver que también estas NPs presentan un recubrimiento orgánico, el cual las estabiliza y es similar al observado en las NPs de níquel. Además, en esta imagen TEM se logra observar NPs de Co<sup>0</sup> de 20 nm de diámetro, tamaño considerablemente menor a las partículas más pequeñas observadas para Ni<sup>0</sup> (63 nm). Por otra parte, la forma esférica y el tamaño de los aglomerados de nanopartículas de Co<sup>0</sup> sintetizados en este trabajo de tesis, es análogo a lo reportado por Y. Zhang y col. [68] para NPs de Co<sup>0</sup> (Fig. 20), sintetizadas también a través de síntesis

solvotermal, usando como surfactantes polivinilpirrolidona (PVP) y etilenglicol (EG). Sin embargo, pese a la analogía entre estas nanopartículas, las sintetizadas por Y. Zhang y col. poseen estructura cristalina con empaquetamiento hexagonal compacta (*hcp*) JCPDS 05-0727, diferente a la estructura *fcc* observada para las nanopartículas obtenidas es esta tesis.

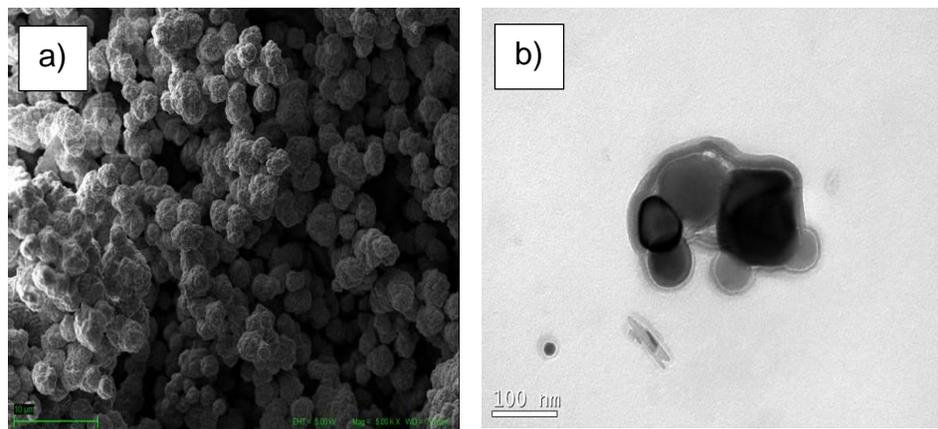


Fig. 19- Micrografías a) SEM para NPs  $\text{Co}^0$ , b) TEM para NPs  $\text{Co}^0$ .

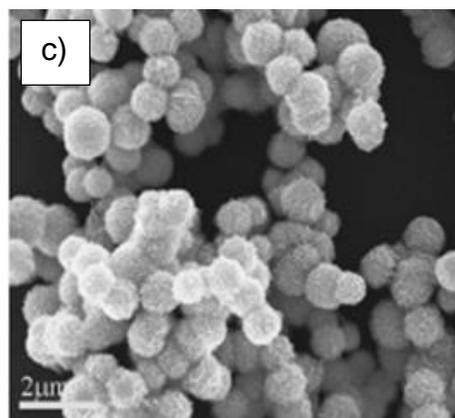


Fig. 20- Micrografías SEM para NPs de  $\text{Co}$  *hcp* sintetizadas por Y. Zhang y col [68].

También los autores P. Koskela y col. [69] sintetizaron NPs de  $\text{Co}^0$  de 50 nm de diámetro, estables a la oxidación, ya que las NPs presentan una fina capa de carbono, tal como se puede ver en la figura 21. Este producto ( $\text{Co}^0\text{-C}$ ) fue obtenido usando la síntesis en fase gaseosa para la obtención de NPs metálicas recubiertas [70], a partir de sales metálicas de cobalto, y eteno como fuente del recubrimiento.

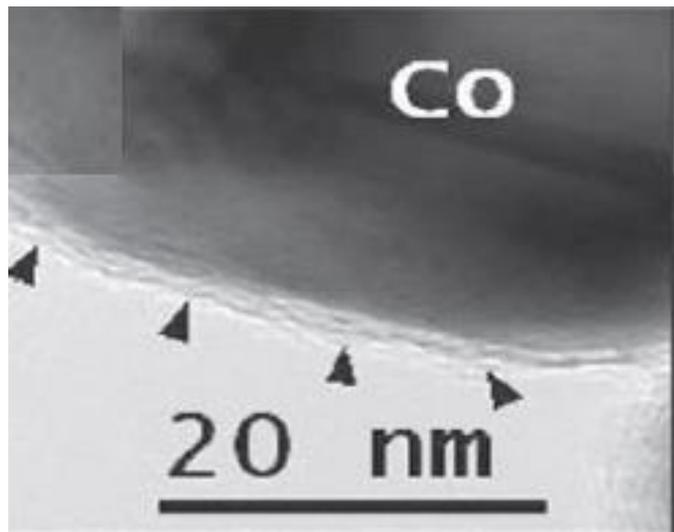


Fig. 21- Micrografía TEM para NPs de  $\text{Co}^0\text{-C}$  informadas por P. Koskela y col. [69].

## Nanocompositos de níquel

Las figuras 22a, 22b, 22c y 22d muestran las micrografías obtenidas para los nanocompositos de níquel en las matrices de PE, Q, G y NDC, respectivamente. En ellas se puede ver la diferente organización y tamaño que adoptan los aglomerados metálicos sobre las matrices usadas. Cabe destacar que en literatura se ha encontrado poca información de nanocompositos análogos a los obtenidos en esta tesis, por lo que la comparación y discusión de resultados es bastante acotada. Uno de los trabajos encontrados en la literatura es el de los autores C. Cruzat y col. [71], quienes informaron la síntesis y caracterización de NPs de Ni<sup>0</sup> y de Co<sup>0</sup>, a través del método “*chemical liquid deposition*” (CLD) en 2-propanol, para luego dispersarlas en Q mediante “*solvated metal atom dispersive method*” (SMAD). La figura 23 muestra la micrografía SEM obtenida para el nanocomposito (Ni/Q) sintetizado por estos autores; el diámetro de las NPs de Ni<sup>0</sup> depositadas sobre quitosano es de 10 a 80 nm. Los autores informaron que el uso de la matriz de quitosano previno la oxidación de las NPs metálicas, las cuales no están recubiertas por ningún tipo de material. Además, la matriz ayudó a disminuir las aglomeraciones del metal. No obstante, se observa en la micrografía SEM (Fig. 23) que los aglomerados metálicos presentan una distribución menos homogénea sobre la matriz, que lo observado en las NPs de Ni<sup>0</sup>/Q sintetizados en esta tesis.

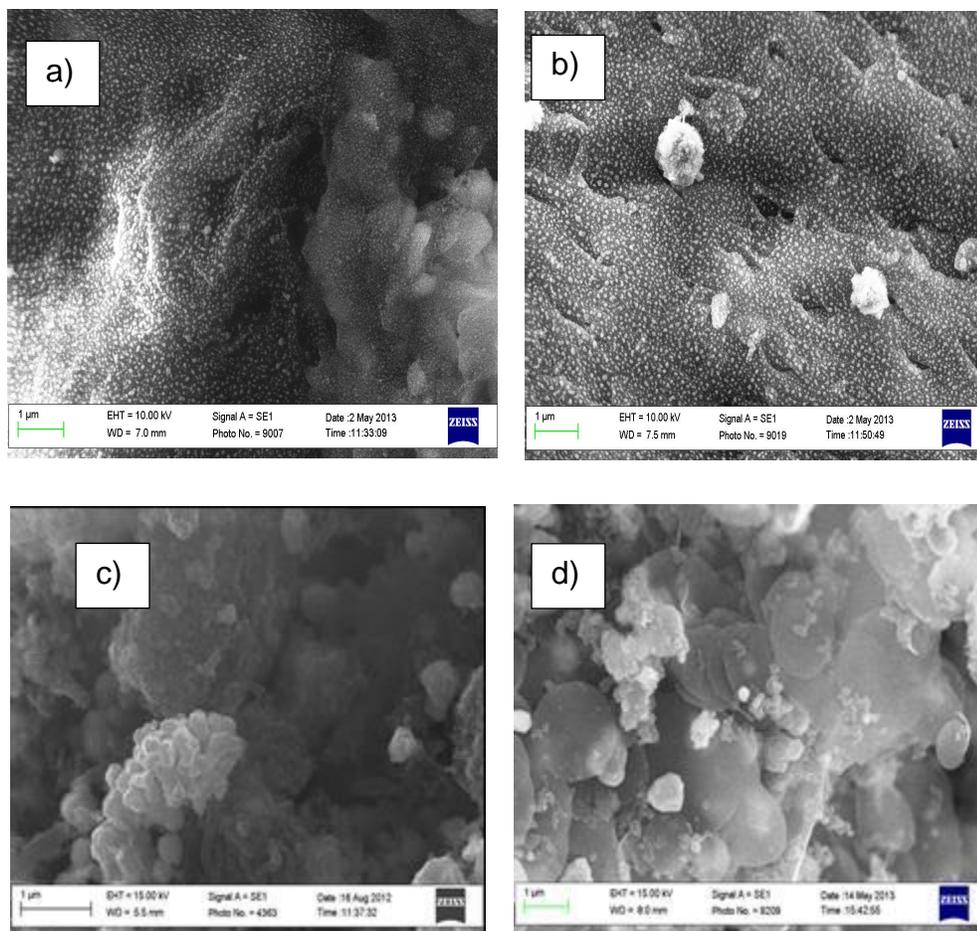


Fig. 22- Micrografía SEM para NPs Ni<sup>0</sup> dispersadas en a) PE, b) Q, c) G y d) NDC.

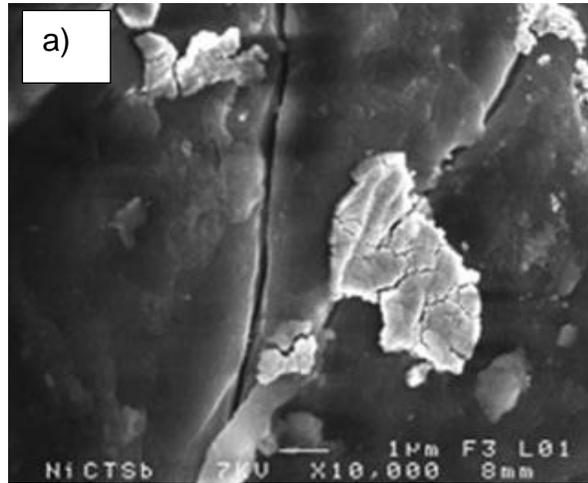


Fig. 23- Micrografía SEM para nanocomposito CS-Ni<sup>0</sup>, sintetizada por C. Cruzat y col. [71].

El trabajo realizado por D. Kuang y col. [63] muestra cómo la inserción de una matriz puede modificar las características morfológicas de las NPs. Los autores D. Kuang y col. sintetizaron NPs de níquel por electroprecipitación en solución de sulfamato de níquel. La figura 24a permite observar a través de imágenes SEM la morfología para estas nanopartículas, las cuales previa a la inserción de la matriz de G forman un continuo de NPs. Sin embargo, al incorporar la matriz al sistema, bajo las mismas condiciones de síntesis, este continuo de NPs metálicas se dispersa formando aglomerados esféricos de aproximadamente 3 µm (Fig. 24b). Los autores infieren que la incorporación de la matriz de G en la síntesis de NPs, produce modificaciones de organización y tamaños de los aglomerados metálicos.

En este trabajo de tesis, la incorporación de la matriz logró separar los aglomerados metálicos y dispersarlos sobre las superficies de ellas, manteniendo inalteradas las formas y los tamaños de las NPs metálicas.

Se observó que la matriz de quitosano favoreció una mejor dispersión de los aglomerados metálicos en comparación con el resto de las matrices usadas como soportes. Esto puede ser atribuido a las interacciones químicas entre los grupos funcionales OH y NH<sub>2</sub> presentes en el quitosano con el catión metálico y también a que esta matriz es altamente quelante [72,73].

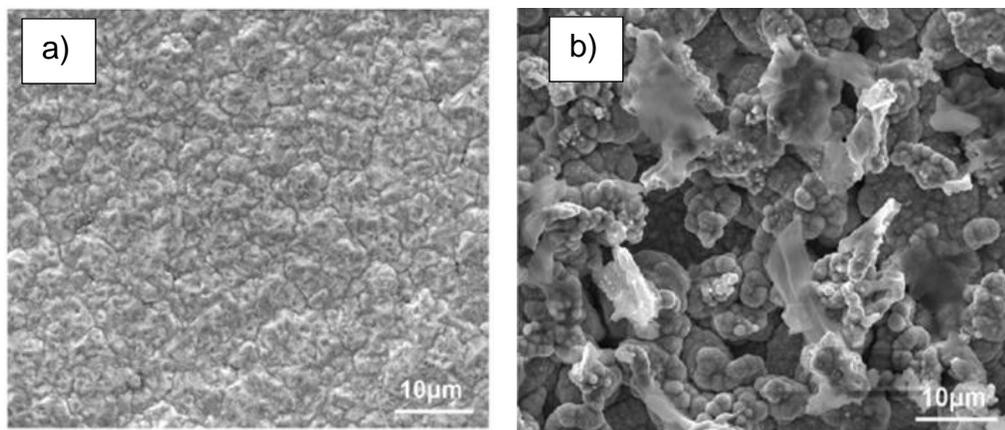


Fig. 24- Imagen SEM obtenida para a) NPs de níquel, b) níquel-grafeno reportadas por D. Kuang y col. [63].

Cabe destacar que para el nanocompositoio de Ni<sup>0</sup>/PE obtenido en una relación molar de 0,25:1(M/AA) se generó una dispersión de aglomerados metálicos

diferente a las observadas en las otras relaciones molares. Esta distribución se puede describir como “Islas metálicas de níquel”. Las micrografías SEM para este nanocomposito son presentadas como material suplementario en esta tesis.

### **Nanocompositos de cobalto**

La figura 25 presentan las micrografías SEM obtenidas para el nanocomposito de  $\text{Co}^0/\text{NDC}$  1:1 (M/AA). En la imagen 25a se observan las características morfológicas de los nanodiscos de carbono y aglomerados metálicos, estos distribuidos de manera aleatoria. Sin embargo, al realizar una magnificación de la imagen (Fig. 25b) se logra observar sobre la superficie de los nanodiscos, NPs de  $\text{Co}^0$  de forma esférica dispuestas aleatoriamente, las cuales tienen un diámetro inferior a 100 nm. La dispersión de las NPs y su tamaño es análogo al observado en el nanocomposito de  $\text{Ni}^0/\text{NDC}$  (Fig. 22d). La figura 26 muestra la micrografía obtenida para el nanocomposito  $\text{Co}^0/\text{G}$ . Esta imagen permite observar una gran cantidad de aglomerados metálicos dispuestos sobre la matriz; éstos presentan una forma esférica bien definida y un diámetro aproximado de 4  $\mu\text{m}$ . La imagen 27 muestra la micrografía SEM obtenida para el nanocomposito  $\text{Co}^0/\text{G}$ , sintetizado por los autores Y. Yao y col. [74]. Estos autores obtienen los nanocompositos usando el método de Hummers [75-77], el cual consiste en mezclar  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con agua destilada y óxido de grafeno

(GO) a un pH básico, usando ultrasonido, agitación, altas temperaturas y atmosfera de Ar/H<sub>2</sub> para la obtención de estos nanocompositos. Así, las NPs de Co<sup>0</sup> obtenidas sobre la matriz de G, sintetizadas por los autores mencionados, presentan una distribución y tamaños más uniformes (30 nm de diámetro) que lo observado en el nanocomposito de Co<sup>0</sup>/G, presentado en esta tesis.

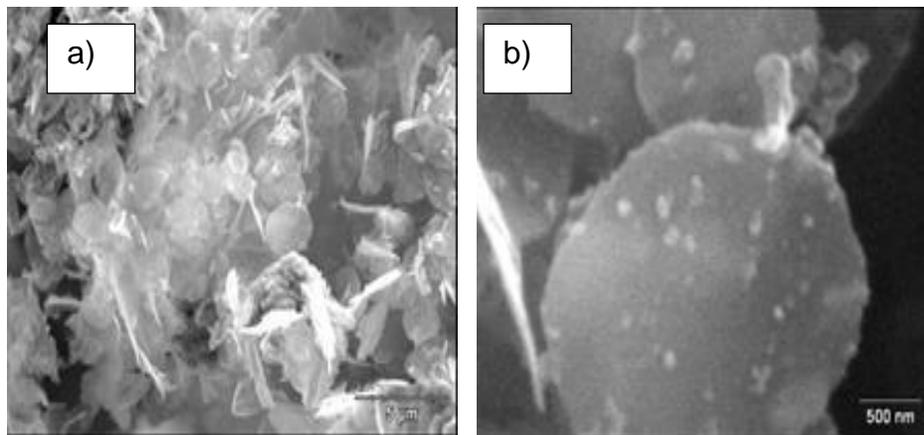


Fig. 25- Imagen SEM obtenida para el nanocomposito Co<sup>0</sup>/NDC a) Magnificación 5500 y b) Magnificación 37000.

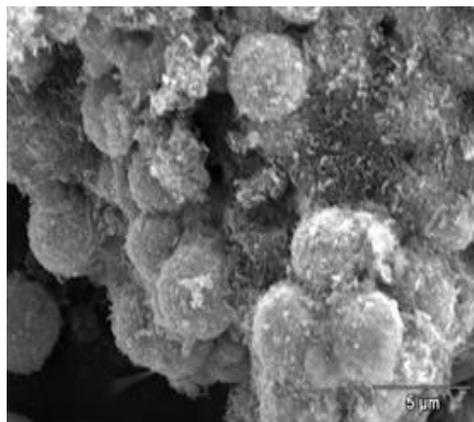


Fig. 26- Imagen SEM obtenida para el nanocomposito Co<sup>0</sup>/G.

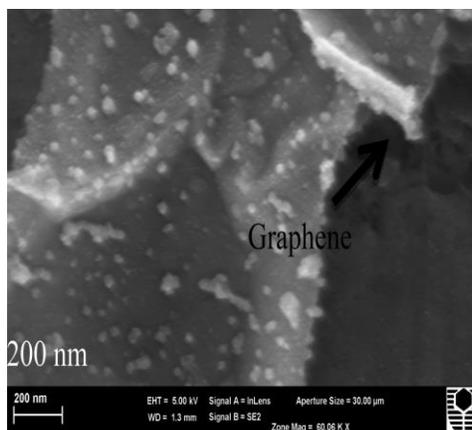


Fig. 27- Imagen SEM obtenida para el nanocomposito Co<sup>0</sup>/G informado por Y. Yao y col. [74].

### **Mezclas de nanopartículas de níquel-cobalto**

La figura 28a muestra la micrografía SEM obtenida para las mezclas Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>; en ella se observan aglomerados metálicos aleatoriamente distribuidos, de forma esférica, y con tamaños heterogéneos que se encuentran entre 200 y 500 nm de diámetro. Junto a la micrografía SEM se presentan los mapas elementales realizados a la mezcla bimetálica obtenidos a través de un detector de microanálisis elemental (EDS), acoplado a un microscopio electrónico de barrido (SEM). Los mapas elementales permiten confirmar la presencia de ambos metales, níquel en color amarillo (Fig. 28b) y cobalto en color celeste (Fig. 28c). De acuerdo a la distribución de partículas observada en las imágenes, se podría inferir que tanto las partículas de níquel como las de cobalto están ubicadas en la misma posición. Para visualizar mejor la

disposición de estos elementos, se realizó otra magnificación (Fig. 29a) de la zona enmarcada en color amarillo tomando nuevamente un mapeo elemental. Esto permitió identificar que las partículas de níquel forman un centro esférico tal como lo muestra la Fig. 29b. Por el contrario, el cobalto se encuentra dispersado en toda la superficie de la imagen (Fig 29c), lo que haría suponer que la mezcla bimetálica Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> está formada por un centro esférico de níquel recubierto por cobalto, análogo a lo informado por los autores T. Yamauchi y col. para la mezcla bimetálica Ni-Co del tipo “*core-shell*”. Esto coincide además, con lo observado en el patrón de difracción. Recordemos que en ambos difractogramas se observaron picos asimétricos en las posiciones a 2θ para los planos 111 correspondientes a la fase metálica *fcc*, lo que fue atribuido a la formación de una mezcla bimetálica. Adicionalmente la figura 30a muestra la micrografía tomada por los autores para este tipo de mezcla de Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> a través de la técnica de “*high-angle anular dark-field scanning transmission electron microscope*” (HAADF-STEM). En ella se puede ver la organización en cadenas que adoptan las partículas, las cuales presentan forma esférica y tienen un tamaño cercano a los 50 nm de diámetro. Las imágenes 30b y 30c corresponden a una mapeo elemental obtenido a través de un EDS acoplado a HAADF-STEM para los elementos Co y Ni, respectivamente. Claramente se puede ver que la estructura “*core-shell*” sintetizada por estos autores, está compuesta por un “*core*” de Ni y un “*shell*” de Co. Las analogías observadas tanto en los patrones de difracción como en las imágenes de microscopía

electrónica entre la mezcla bimetálica sintetizada en esta tesis con lo reportado por T. Yamauchi y col. permiten confirmar la obtención de una mezcla  $\text{Ni}^0\text{-Co}^0$  del tipo “*core-shell*” a través de síntesis solvotermal.

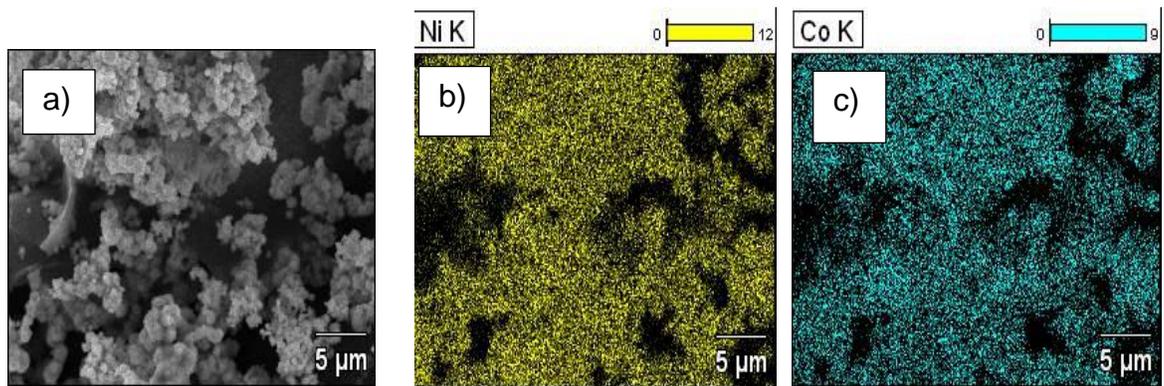


Fig. 28- a) Imagen SEM obtenida por la mezcla  $\text{Ni}^0\text{-Co}^0$ , b) Mapa elemental para Ni, c) mapa elemental para Co.

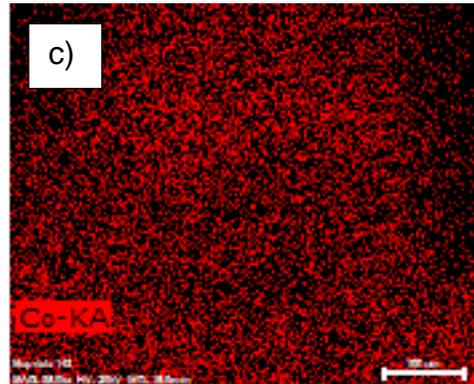
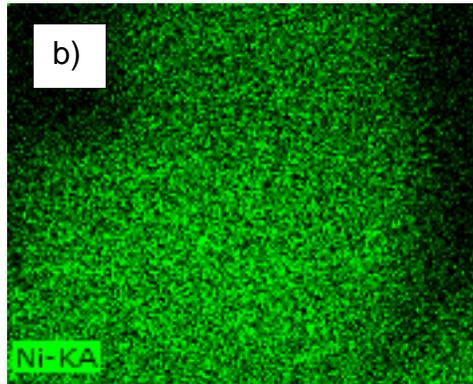
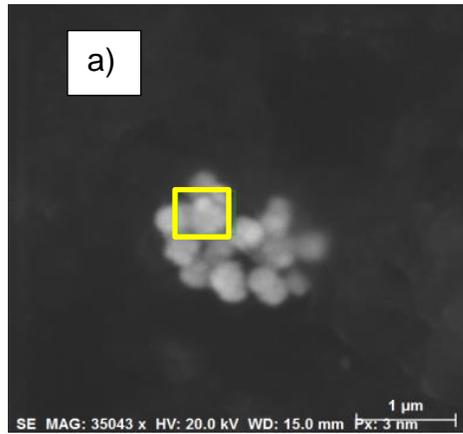


Fig. 29- a) Imagen SEM obtenida por la mezcla  $\text{Ni}^0\text{-Co}^0$ , b) Mapa elemental para  $\text{Ni}^0$ , c) mapa elemental para  $\text{Co}^0$ .

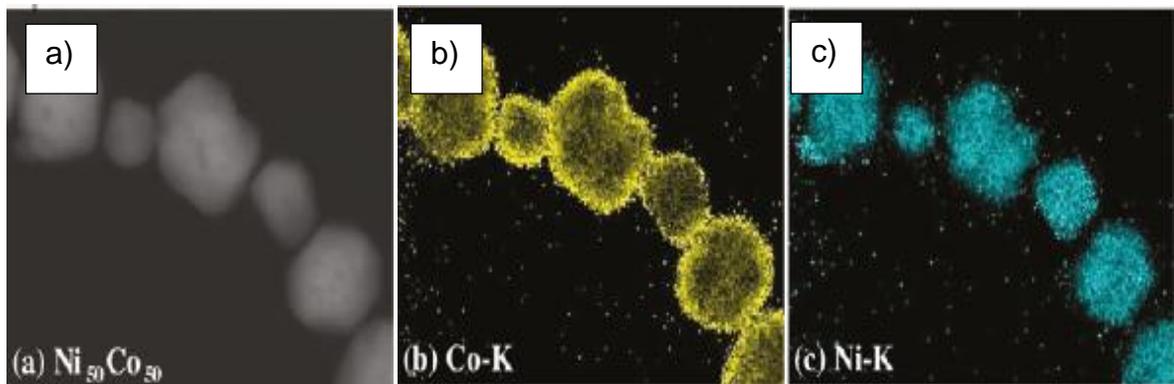


Fig. 30- a) Imagen “*high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscope*” (HAADF-STEM) para mezcla  $\text{Ni}^0\text{-Co}^0$  tipo “*core-shell*”, b) mapa elemental para  $\text{Co}^0$  y c) mapa elemental para  $\text{Ni}^0$  [51].

### Nanocompositos de mezcla níquel-cobalto

La figura 31 muestra las micrografías SEM y análisis de energía dispersiva de rayos-X (EDX) obtenidas para los nanocompositos  $\text{Ni}^0\text{-Co}^0$  en las matrices de Q, G y NDC (Fig. 31a, 31b y 31c, respectivamente). En las imágenes SEM se puede ver la presencia del material metálico dispuesto de distintas maneras sobre las matrices, las cuales corresponden efectivamente a níquel y cobalto tal como se muestra en los gráficos de EDX ubicado a la derecha de cada micrografía SEM.

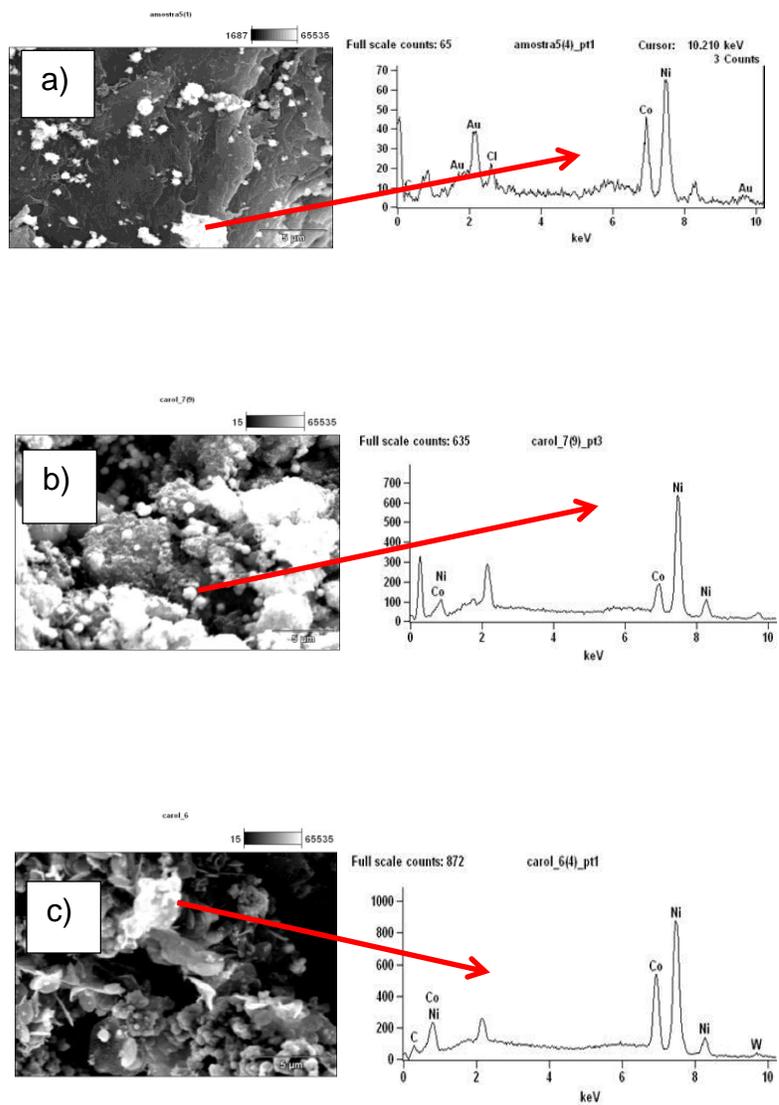


Fig. 31- Micrografía SEM para nanocompositos a) Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>/Q, b) Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>/G y c) Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>/NDC.

Existe poca información bibliográfica con la que se pueda comparar los nanocompositos formados por mezclas de níquel y cobalto. Sin embargo, el trabajo publicado en literatura por los autores A. Sarkar [78] y col. informa la síntesis de un novedoso nanocomposito bimetálico con potenciales aplicaciones en la elaboración de materiales de ingeniería. Este nanocomposito está formado por NPs superparamagnéticas ultrafinas de níquel y cobalto de 3 a 5 nm de diámetro, dispersadas sobre un gel de poliacrilamida usada como matriz polimérica, preparado por radiación- $\gamma$  a temperatura ambiente [79]. Los autores observaron que las NPs metálicas permanecen estables a la oxidación a pesar de no contar con un material protector como el revestimiento orgánico observado en las NPs sintetizadas en esta tesis. No obstante, las NPs son estables, debido a que son retenidas en el gel polimérico, el cual evita el contacto entre ellas y el medio ambiente.

Los autores Nasser y col. [52] sintetizaron a través del método de Hummer [80,81] un nanocomposito formado por la aleación de NiCo en grafeno ( $\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}/\text{G}$ ) a partir de acetatos de níquel y cobalto, y óxido de grafeno (GO). Este nanocomposito fue estudiado como catalizador en la electrooxidación de metanol mostrando excelentes resultados, lo que es atribuido por los autores al pequeño tamaño de las NPs de níquel y cobalto, y también a la homogénea organización de los aglomerados bimetálicos sobre la matriz. Los autores proponen el siguiente esquema (Fig. 32) para la formación y disposición de las

NPs sobre la matriz, el cual se divide en dos etapas: Etapa 1: atracción dipolo-dipolo entre las cargas positivas de los iones metálicos ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) con los enlaces polarizados de los grupos funcionales que posee el GO, antes de ser sometido a altas temperaturas; Etapa 2: reducción de los cationes<sup>2+</sup> y disposición final de las NPs bimetálicas cuando el compuesto es sometido a altas temperaturas. En esta última etapa se identifican esferas bicolors rojo-azul sobre la matriz de G, que corresponden a níquel y cobalto respectivamente.

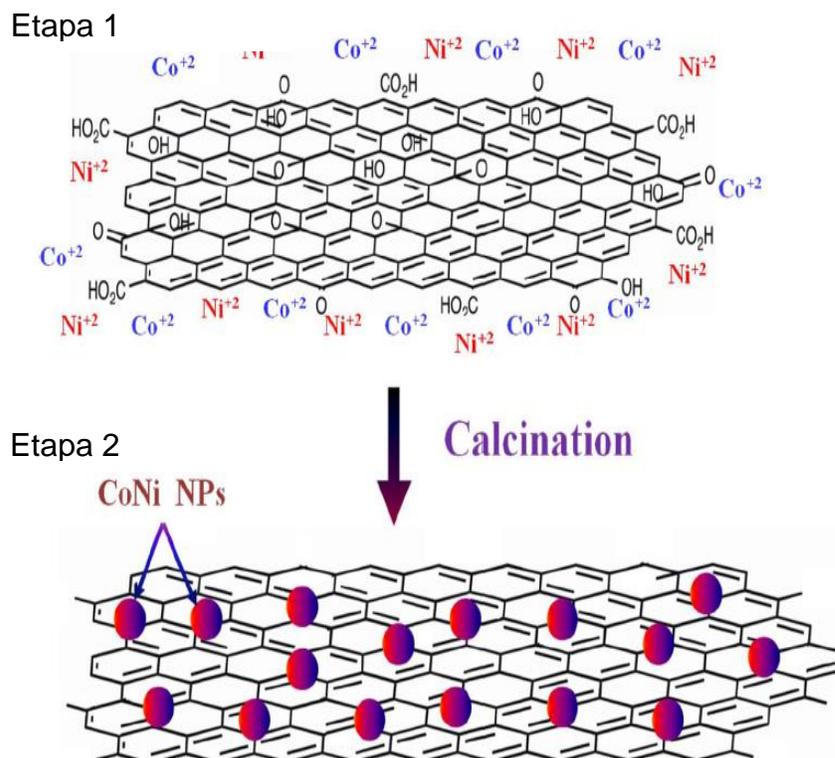


Fig. 32- Esquema de distribución de NPs de  $\text{Ni}^0\text{Co}^0$  en grafeno propuesto por los autores Nasser y col. [52].

El trabajo realizado por los autores Nasser y col. [52] deja en evidencia que es posible controlar la dispersión de las NPs, o de los aglomerados metálicos a partir de la elección de una determinada matriz. Por lo tanto, las características estructurales y morfológicas de las matrices seleccionadas contribuirán en la dispersión del material metálico.

Este antecedente bibliográfico nos permite inferir para este trabajo de tesis, que las características estructurales de la matriz de Q, como la presencia de grupos funcionales hacen que esta matriz presente dispersiones de NPs metálicas más homogéneas en comparación con el resto de las matrices usadas en la síntesis de estos nanocompositos.

## Curvas de $M(H)$ ; ciclos de histéresis magnética

La caracterización magnética de los productos obtenidos en este trabajo de tesis fue realizada a través de ciclos de histéresis magnética. Los valores de los parámetros magnéticos informados en esta tesis, tanto para las NPs como para los nanocompositos, están calculados en base a la masa total de cada muestra y no a la cantidad de metal presente en ellos.

El ciclo de histéresis magnética, magnetización ( $M$ ) a un campo aplicado ( $H$ ) ( $M$  v/s  $H$ ) de partículas, está estrictamente ligado a la estructura de dominios magnéticos presentes en el material. (Se entiende por dominio magnético un conjunto de spines alineados en una misma dirección). Los dominios magnéticos están separados por una pared de dominio, que corresponde a una región de transición entre diferentes dominios magnéticos de magnetización uniforme, que se desarrolla cuando un material magnético forma dominios para reducir al mínimo su energía magnetoestática. Esta energía, junto a la energía magnetocristalina, influye en la formación, y en la estructura de los dominios de un material ferromagnético [82,83].

Un ciclo de histéresis magnética se interpreta de la siguiente manera (Fig. 33): en el punto cero del campo magnético externo la muestra está desmagnetizada; a medida que aumenta la magnetización los spines de la muestra se van alineando de forma paralela al campo externo aplicado, hasta que todos los spines están alineados, zona que se denomina saturación magnética  $M_s$  (punto

a). Si en cambio, desde el punto de saturación magnética se disminuye la intensidad del campo externo, la magnetización no sigue la misma trayectoria previa dado a que los mecanismos de alineación de los spines, los movimientos de las fronteras de dominios y la agitación térmica, son altamente no lineales. Cuando el campo externo alcanza un valor nulo, se observa que el material queda magnetizado, creando un campo de inducción residual, denominado remanencia  $M_r$  (punto b). Si se aumenta el campo magnético externo en valores negativos, el material queda desmagnetizado al llegar al punto (c) denominado coercividad  $H_c$ . Es decir, la coercividad es la magnitud de campo magnético externo aplicado en sentido opuesto que es necesario para desmagnetizar el material. Si se continúa aumentando el campo magnético externo, se produce otra saturación en sentido opuesto (punto d). Si desde allí se disminuye el campo magnético externo se vuelve a repetir el mismo comportamiento dando lugar a un ciclo de histéresis [84]. Parámetros como  $M_r$  y  $H_c$  dependen no sólo de la naturaleza del material sino también de la microestructura, presencia de defectos y tamaño de grano de la muestra, vale decir, de las propiedades extrínsecas del cada material. Sin embargo, la saturación magnética depende más bien del tipo de material, es decir, de sus propiedades intrínsecas.

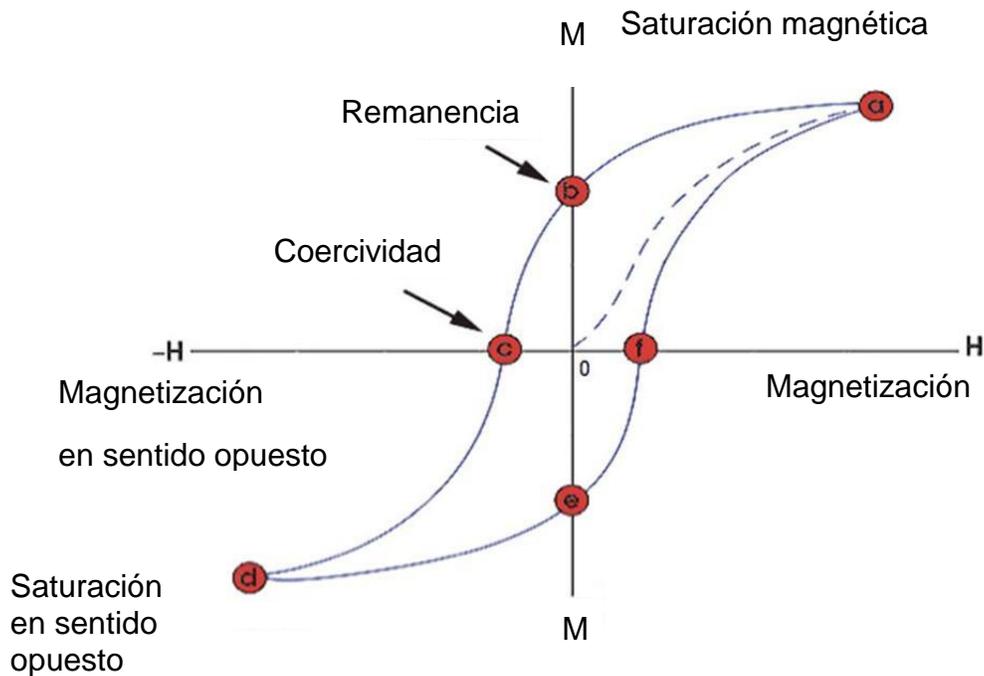


Fig. 33- Esquema de ciclo de histéresis magnética para un material ferromagnético.

Según el valor de  $H_c$  obtenido para los materiales ferromagnéticos, éstos se pueden clasificar como: “*soft magnetic materials*” (SMM) o “*hard magnetic materials*” (HMM). Los materiales magnéticos blandos son aquellos cuya característica principal es que son fácilmente imanables y desimanables, y presentan ciclos de histéresis estrechos (Fig.34). Generalmente estos materiales tienen valores de  $H_c$  menores a 1000 Oe y son usados en dispositivos sometidos a corrientes alternas, como por ejemplo, núcleos de transformadores. Algunas aleaciones metálicas más usadas son “permalloy” y

“permendur”, la primera corresponde a una aleación de Ni-Fe compuesta por un 50% de Ni<sup>0</sup> y un 50 % de Fe<sup>0</sup>, y la segunda a una aleación de Fe-Co en las mismas proporciones que el permalloy. La tabla 2 muestra un resumen de los materiales magnéticos blandos más usados y sus aplicaciones [84].

Tabla 2- Materiales magnéticos y sus aplicaciones

Materiales	Aplicaciones
Fe blando, Fe-Co (permendur), Ni-Fe (permaloy)	Electroimanes
Acero-Si, permaloy	Transformadores, motores y generadores
Láminas de permaloy Fe-Si-Al Mn-Zn ferrita	Inductores y transformadores
Mn-Zn ferrita Ni-Zn ferrita	Inductores

Por el contrario, los “*hard magnetic materials*” (HMM) se caracterizan por poseer elevado campo coercitivo e imanación remanente. Presentan ciclos de histéresis magnéticos cuyos valores de saturación y coercividad son mayores que para los SMM (Fig. 34). Estos materiales son muy difíciles de desimanar, por lo que su aplicación fundamental se centra en la fabricación de imanes permanentes. El HMM más conocido es el “alnico”, una aleación en distintas proporciones de hierro con aluminio, níquel y cobalto. También en la elaboración de imanes permanentes se usan aleaciones de metales con tierras raras, principalmente samario. Una de las aleaciones más usadas con Sm es el

$\text{SmCo}_5$ . Algunos imanes permanentes son usados en la fabricación de motores eléctricos y generadores. Su potencia oscila entre unos pocos  $\mu\text{Watts}$  para motores de reloj de pulsera hasta cientos de  $\text{KWatts}$  para dispositivos industriales [84].

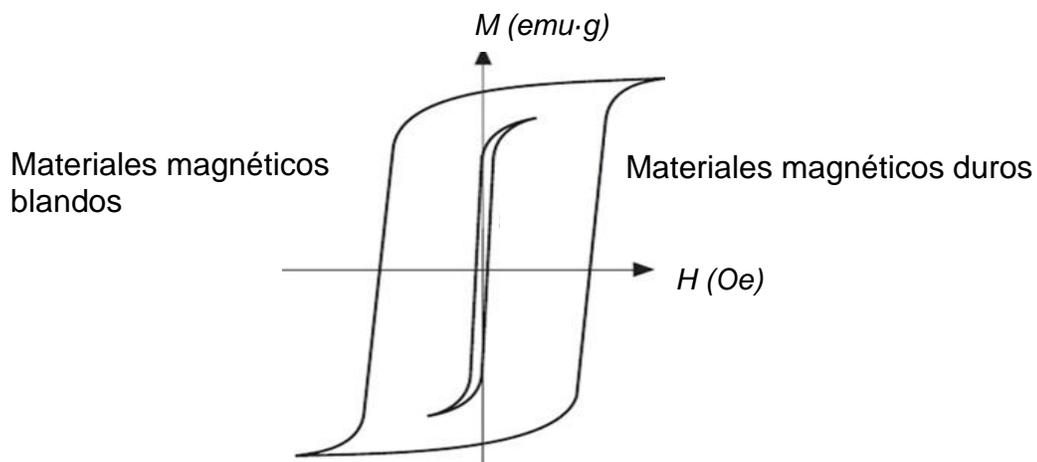


Fig. 34- Ciclos de histéresis magnéticas para materiales magnéticos duros (HMM) y materiales magnéticos blandos (SMM).

Un comportamiento magnético bastante estudiado debido a las interesantes propiedades observadas en las partículas, es la variación del parámetro  $H_c$  con respecto al diámetro de éstas. En la gráfica de la figura 35 se muestra una relación directa entre el tamaño de partículas con el valor de coercividad cuando éstas se encuentran en escala nanométrica. Además, se identifican tres zonas denominadas zona de multidominio, zona de monodominio y zona superparamagnética, las que dependen del tamaño de cada partícula magnética

estudiada. El diámetro crítico ( $d_c$ ), corresponde a la transición desde la zona de multidominio a la zona de monodominio [85],  $d_c$  entonces corresponde al punto donde energéticamente es favorable que exista la partícula sin una pared de dominio [86,87], o dicho de otra manera,  $d_c$  corresponde al tamaño máximo dónde pueda existir una partícula con estructura de monodominio. Sin embargo, debido a que es difícil definir un punto discreto para  $d_c$  en NPs, los investigadores han definido el término de “*pseudo single-domains*” para los materiales magnéticos que se encuentren en la superposición de estas dos zonas [88]. Por otro lado, el punto  $d_0$  corresponde a la transición desde la zona de monodominio a la zona superparamagnética, lugar donde las NPs presentan interesantes diferencias en sus propiedades comparadas con las observadas en el mismo material pero de mayor tamaño. En esta zona las NPs presentan un ciclo de histéresis magnética que se caracteriza por la ausencia  $H_c$  y  $M_r$ , tal como se muestra en el ciclo de histéresis magnética obtenido para NPs de Co de 10 nm de diámetro, sintetizadas por los autores M. Alagiri y col. [49] (fig. 36). La figura 37 muestra los diámetros  $d_0$  para distintas NPs, entre ellas las de  $\text{Co}^0$  y  $\text{Ni}^0$  con un  $d_0$  de 10 y 30 nm, respectivamente [89].

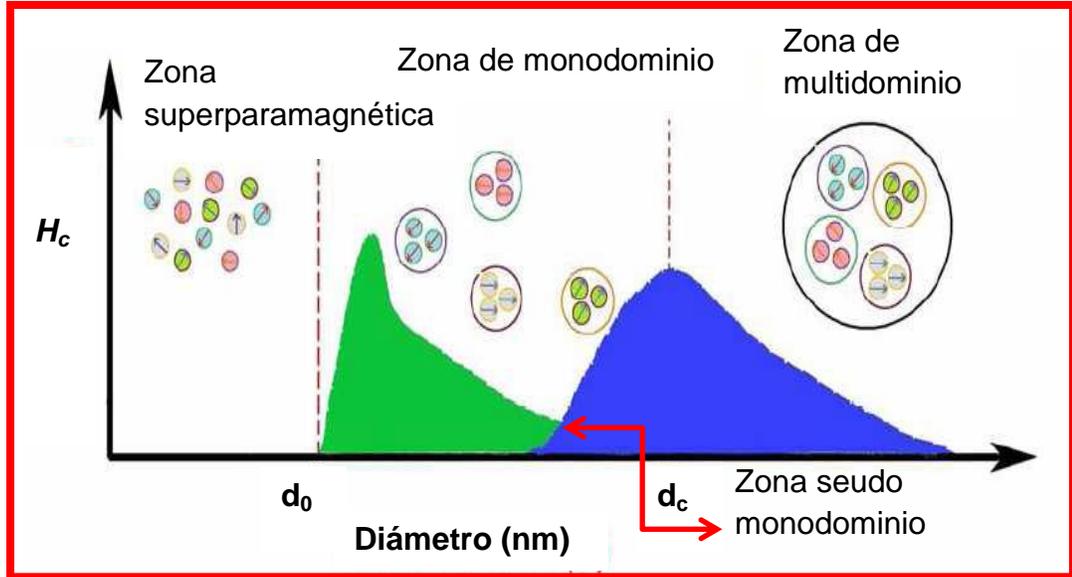


Fig. 35- Gráfico de coercividad v/s diámetro de NPs magnéticas.

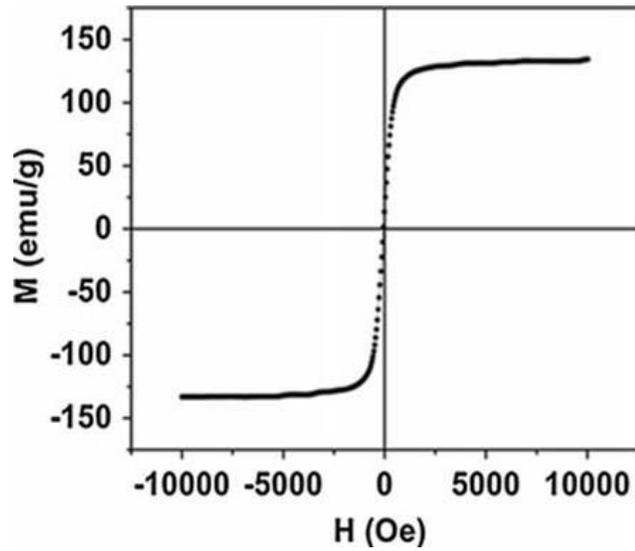


Fig. 36- Ciclo de histéresis para NPs de  $\text{Co}^0$  fcc superparamagnéticas [49].

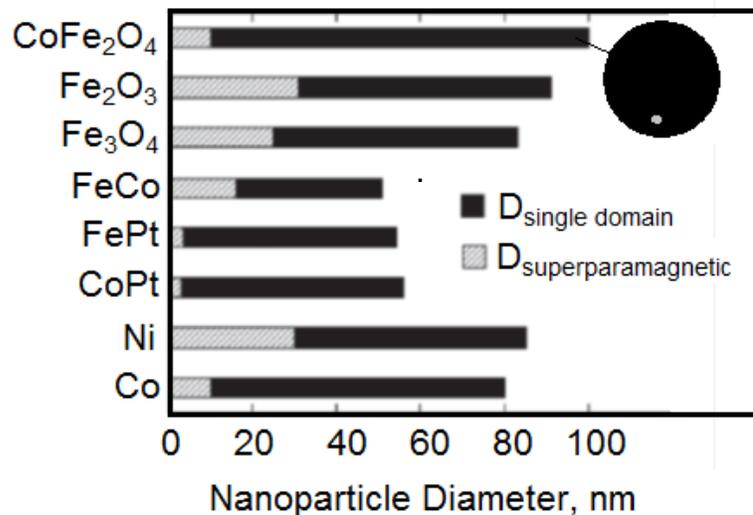


Fig. 37- Diámetros máximos para zonas superparamagnéticas y monodominio de NPs de diferente composición [89].

## Caracterización magnética

### Nanopartículas de níquel y cobalto

El níquel y el cobalto en tamaño macroscópico y a temperatura ambiente tienen un valor de  $M_s$  y  $H_c$  de  $54,4 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  y  $0,7 \text{ Oe}$  para Ni [90], y  $163 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  y  $10 \text{ Oe}$  para cobalto [91]. Normalmente las nanoestructuras presentan un valor de saturación magnética menor que los materiales a escalas mayores [92-94], debido a la gran área superficial que presentan las NPs, lo que acelera el proceso de oxidación en la superficie de éstas, y el óxido generado o las imperfecciones del cristal disminuyen el valor de  $M_s$  [95].

Las figuras 38a y 38b presentan los ciclos de histéresis magnética obtenidos para las NPs Ni<sup>0</sup> y NPs Co<sup>0</sup>, respectivamente. En ellos se puede observar que las NPs sintetizadas a través de la síntesis solvotermal presentan un valor de  $M_s$  inferior al reportado en literatura para estos metales en tamaño macroscópico, lo que es atribuido en este caso a la presencia de la capa orgánica protectora que fue observada con anterioridad en las imágenes TEM (Fig. 15b y 19b). Por el contrario el valor de  $H_c$  observado para ambas NPs (NPs de Ni<sup>0</sup> y NPs de Co<sup>0</sup>) es mayor al informado para estos metales en tamaño “bulk”, debido a la disminución de los tamaños de las partículas metálicas, lo que era esperado. De acuerdo a estos resultados y a la heterogeneidad de tamaños de los aglomerados metálicos observados en las micrografías SEM, estas NPs podrían ser clasificadas en la zona de “*pseudo single-domain*”. Es decir, las NPs de níquel y las de cobalto se encuentran en la superposición de dos zonas (multidominio y monodominio), tal como se puede ver en la figura 35.

La tabla 3 resume los parámetros magnéticos obtenidos y los diámetros aproximados para los aglomerados metálicos de las NPs de Ni<sup>0</sup> y de Co<sup>0</sup>, comparadas con el metal en tamaño macroscópico.

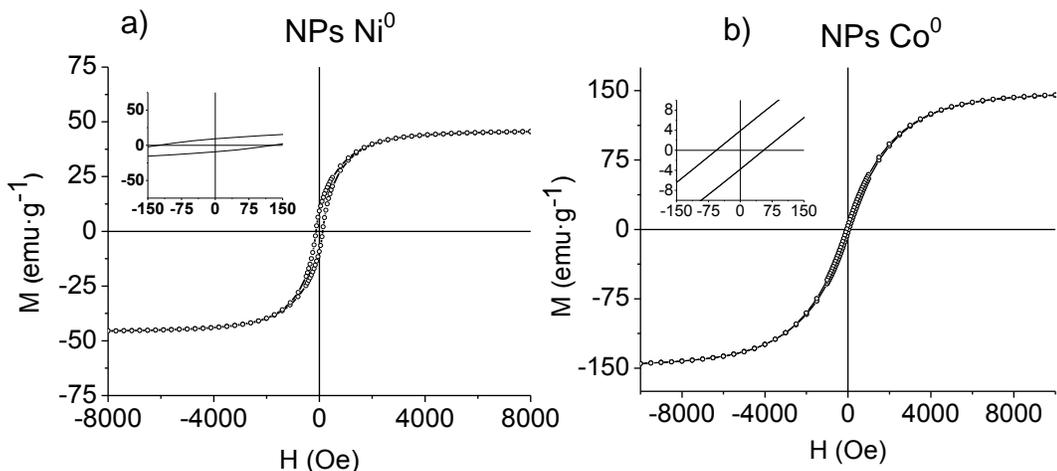


Fig. 38- Ciclos de histéresis magnética para NPs Ni<sup>0</sup> y NPs Co<sup>0</sup>.

Tabla 3- Resumen de parámetros magnéticos para NPs de Ni<sup>0</sup> y NPs de Co<sup>0</sup>

Producto	Rango de tamaño aprox. de aglomerados metálicos (nm)	$M_s$ (emu·g <sup>-1</sup> )	$H_c$ (Oe)
NPs Ni <sup>0</sup>	200-500	46	127
"Bulk" Ni <sup>0</sup>	Tamaño macroscópico [91]	54,4	0,7
NPs Co <sup>0</sup>	150-2800	148,6	56
"bulk" Co <sup>0</sup>	Tamaño macroscópico [92]	163	10

En los últimos años muchos investigadores han publicado trabajos de síntesis y caracterización para NPs magnéticas. Así por ejemplo, los autores Z. Zhang y col. [96] sintetizaron NPs de Ni *fcc* de forma esféricas y de 100 nm de diámetro, las cuales fueron obtenidas a través de una síntesis solvoltermal a partir de

NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y DMF, usado como solvente y reductor de la sal metálica. La caracterización magnética informada por los autores mostró resultados similares en cuanto al comportamiento de  $M_s$  y  $H_c$  en comparación a los resultados obtenidos para las NPs de níquel sintetizadas en esta tesis. Sin embargo, los autores atribuyen la disminución de  $M_s$  ( $M_s= 42,2 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ) a la existencia de una fina capa de óxido generado en el borde de las NPs de Ni, y el aumento del valor de  $H_c$  ( $H_c= 222,5 \text{ Oe}$ ) al tamaño obtenido para éstas. No obstante, el valor de  $H_c$  informado para las NPs de níquel de 100 nm de diámetro, obtenidas por los autores Z. Zhang y col. [96], es casi el doble en unidades de Oe que la coercividad observada para las NPs de Ni<sup>0</sup> (63 nm) sintetizadas en esta tesis. Esto se puede explicar por el hecho que las NPs de níquel sintetizadas por los autores mencionados presentan un tamaño muy cercano al diámetro crítico necesario (85 nm) para pasar a la zona de multidominio (figura 37) por lo que éstas pueden presentar valores de  $H_c$  mayores de acuerdo al gráfico de  $H_c$  v/s diámetro de partículas, presentado en la figura 35.

En general, el parámetro magnético  $H_c$  es similar para nanopartículas esféricas que presentan tamaños análogos entre sí. Sin embargo, cuando éstas presentan formas heterogéneas, se observan diferencias de valores en esta propiedad magnética. Por ejemplo, los autores M. Alagiri y col. [16] sintetizaron a través del método solvotermal dos tipos de nanopartículas de níquel, cada una de 10 nm de diámetro. Las nanopartículas con forma de “nanorod”

presentaron comportamiento ferromagnético con  $H_c = 189$  Oe, mientras que en las NPs con forma esférica se observó un comportamiento superparamagnético (ausencia de  $M_r$  y  $H_c$ ), como era esperado para NPs de níquel con tamaños inferiores a 30 nm. Los autores en este caso concluyeron que la diferencia observada en el parámetro  $H_c$  entre ambas NPs con el mismo tamaño, es función de la morfología adquirida por éstas. De acuerdo a la coercividad y al tamaño obtenido en los “nanorod” de  $Ni^0$  los autores proponen a éstos como potencial material para la elaboración de dispositivos magnéticos de almacenamiento de datos. Por su parte los autores F. Cao y col. [97] sintetizaron micro esferas de  $Co^0$  con un diámetro de aglomerados metálicos entre 1.000 y 2.000 nm formadas a su vez por NPs de 50 y 100 nm, las que presentaron similar tamaño y forma comparadas con las NPs de  $Co^0$  informadas en esta tesis (20-100 nm). A pesar de esto, el valor de  $H_c$  informado para las NPs de  $Co^0$  sintetizadas por F. Cao y col. (125 Oe) es mayor al obtenido para las NPs de  $Co^0$  producidas en este trabajo ( $H_c = 56$  Oe). Esta diferencia de  $H_c$  podría ser atribuida al tipo de interacción magnética, la cual está relacionada con la distribución de las partículas que forman los aglomerados metálicos, aumentando el valor de  $H_c$  cuando la distribución de partículas magnéticas es más homogénea.

## Mezclas de nanopartículas de níquel-cobalto

La figura 39 muestra el ciclo de histéresis magnética obtenido para la mezcla  $\text{Ni}^0\text{-Co}^0$ , en relación (M/AA) 1:1. El resumen de los parámetros magnéticos y los tamaños de aglomerados metálicos se muestran en la tabla 4. Los valores magnéticos obtenidos en esta mezcla bimetálica son más bien semejantes a los obtenidos para NPs de  $\text{Ni}^0$  que para NPs de  $\text{Co}^0$  sintetizados de manera aislada (parámetros magnéticos para NPs de  $\text{Ni}^0$ :  $M_s = 46 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $H_c = 127 \text{ Oe}$ ). Utilizando estos parámetros, podríamos inferir que en la mezcla existe mayor cantidad de  $\text{Ni}^0$  que de  $\text{Co}^0$

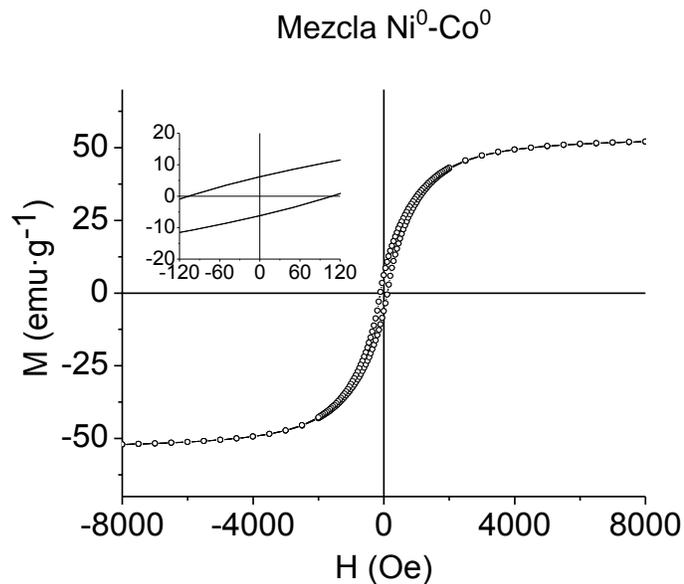


Fig. 39- Ciclo de histéresis magnética para las NPs de la mezcla  $\text{Ni}^0\text{-Co}^0$ .

Tabla 4- Resumen de parámetros magnéticos para las NPs de la mezcla Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>

<b>Producto</b>	<b>Rango de tamaño aprox. de aglomerados metálicos (nm)</b>	<b><math>M_s</math> (emu·g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>H_c</math> (Oe)</b>
Ni <sup>0</sup> -Co <sup>0</sup>	200-500	53,2	107

De acuerdo a los antecedentes bibliográficos presentados con anterioridad, se sabe que el comportamiento de  $H_c$  de un material ferromagnético dependen tanto de la forma, el tamaño o de las interacciones magnéticas entre las partículas metálicas. No obstante, cuando se analiza el comportamiento magnético de una mezcla de materiales ferromagnéticos, como la mezcla níquel-cobalto sintetizada en este trabajo de tesis, se debe tener en cuenta además de la morfología y el tamaño de las partículas bimetálicas, el tipo de estructura, organización y disposición que estas adoptan, por lo que resulta difícil interpretar o atribuir un comportamiento magnético. Por ejemplo, los autores A. Nasser y col. [98] obtuvieron parámetros magnéticos inesperados para las nanofibras de Ni<sup>0</sup> decoradas con NPs esféricas de Co<sup>0</sup> (CoNi) ( $M_s= 32,2$  emu·g<sup>-1</sup>;  $H_c= 42$  Oe;  $M_r= 2,3$  emu·g<sup>-1</sup>). Los autores esperaban un aumento de  $H_c$  cuando el Co<sup>0</sup> fuera depositado sobre Ni<sup>0</sup>, según lo informado por otros autores en trabajos previos [100]. Sin embargo, esto no se observó y el resultado magnético obtenido lo atribuyeron a efectos de bicapas específicas

para Co-Ni formado por una fibra de Ni<sup>0</sup> recubierta por nanoesferas de Co<sup>0</sup>. Por otra parte, los autores T. Yamauchi y col. [51] quienes sintetizaron la mezcla Ni-Co del tipo “*core-shell*” de 50 nm de diámetro, obtuvieron parámetros magnéticos significativamente mayores a los obtenidos en la mezcla Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> sintetizada en esta tesis. Los autores informan un valor de  $M_s = 90,7 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ , el cual se encuentra entre los valores de saturación magnética para ambos metales en tamaño “*bulk*”, mientras que en la mezcla bimetálica sintetizada en esta tesis, el valor de este parámetro es casi idéntico al del níquel “*bulk*”. El alto valor de  $H_c = 546 \text{ Oe}$  fue atribuido por los autores al pequeño tamaño obtenido para las NPs bimetálicas (50 nm), las que son considerablemente más pequeñas que las observadas en la mezcla de NPs de Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> informadas en esta tesis (200-500 nm aproximadamente).

## Nanocompositos de níquel

La figura 40 muestra los ciclos de histéresis magnética obtenidos para los nanocompositos de níquel en las matrices de PE, Q, G, y NDC, los cuales fueron sintetizados en relaciones molares 1:1 (M/AA). Las curvas magnéticas obtenidas para todos los nanocompositos presentan la forma características para un material ferromagnético, y valores de  $H_c$  mayores que el níquel “*bulk*” (0,7 Oe), y muy cercanos a la coercividad observada en las NPs de  $Ni^0$  sintetizadas de manera aislada en esta tesis (127 Oe). Los valores de  $M_s$  y  $M_r$  observados en los nanocompositos (Tabla 5) presentan una disminución en comparación con los presentados por las NPs de  $Ni^0$ ; esto se debería en parte a la presencia del recubrimiento orgánico, pero en gran medida a la presencia de la matriz, ya que los parámetros magnéticos de  $M_s$  y  $M_r$  fueron calculados en base a la masa total del nanocompositos y no a la cantidad de metal presente en ellos. A partir de estas curvas se puede inferir que el nanocomposito formado por NPs de  $Ni^0$  en NDC presenta una mayor cantidad de material magnético comparado con el resto de los nanocompositos de níquel, ya que en él se observó el valor de  $M_s$  más alto. Este parámetro tiene directa relación con la cantidad de material magnético presente en la muestra. En base a esto podemos decir entonces que el nanocomposito con PE incorpora la menor cantidad de material ferromagnético, ya que presenta el valor de  $M_s$  más bajo.

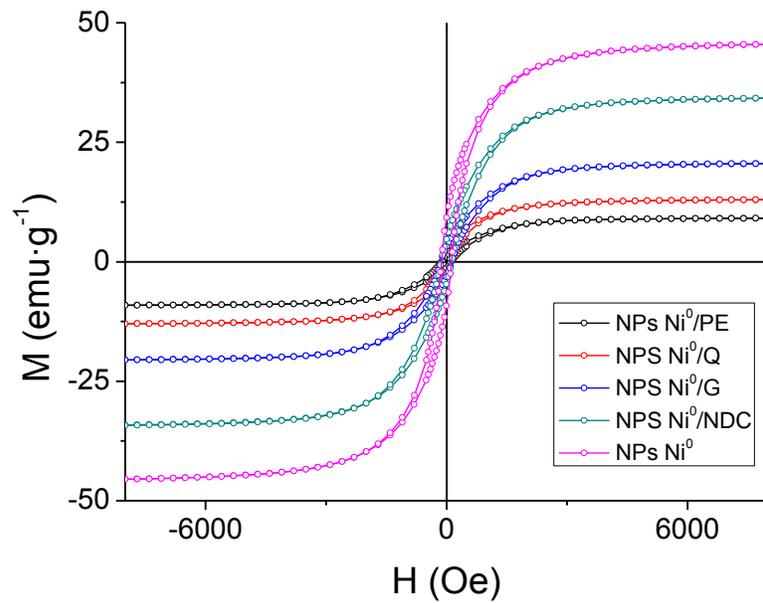


Fig. 40- Ciclos de histéresis magnética para nanocompositos de níquel.

Tabla 5- Parámetros magnéticos para nanocompositos de níquel

Producto	Rango de tamaño aprox. De NPs metálicas (nm)	$M_s$ ( $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$H_c$ (Oe)
NPs Ni <sup>0</sup> /PE	60-170	9,2	126
NPs Ni <sup>0</sup> /Q	60-140	13	137
NPs Ni <sup>0</sup> /G	50-200	20,7	137
NPs Ni <sup>0</sup> /NDC	30-270	34,6	133

Así también, lo comprobaron los investigadores Z. Xiao y col. [99] quienes estudiaron el comportamiento de  $M_s$  en función de la cantidad de NPs de níquel soportadas sobre una matriz de carbono, en diferente relación molar entre el metal y la matriz. En la tabla 6 podemos ver que el valor de saturación magnética es mayor en el nanocomposito con el porcentaje de níquel más alto, análogo a lo observado en todos los nanocompositos obtenidos en esta tesis.

Tabla 6- Resumen de parámetros magnéticos para Ni-C [99]

<b>Nanocomposito</b>	<b><math>M_s</math> (emu·g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>H_c</math> (Oe)</b>	<b>%(p/p)de níquel</b>	<b>Diámetro en (nm)</b>
Ni-C (1:50)	11,82	220	86,31	12,6
Ni-C (1:20)	3,84	140	52,57	36,6
Ni-C (1:10)	5,20	180	75,15	12,2

### **Nanocompositos de cobalto**

La figura 41 muestra los ciclos de histéresis magnética para los nanocompositos de cobalto; en ellos también vemos un comportamiento ferromagnético como el observado en los nanocompositos de níquel. Los parámetros magnéticos están resumidos en la tabla 7, y según el criterio

aplicado se puede inferir que el nanocomposito formado por NPs  $\text{Co}^0$  en NDC presentaría mayor cantidad de metal, al igual que en el nanocomposito  $\text{Ni}^0/\text{NDC}$ . Además, los valores de  $H_c$  obtenidos en los nanocompositos de cobalto no son similares entre sí, pese a que estas NPs metálicas están dentro del mismo rango de tamaños y son esféricas. En este caso la diferencia en la coercividad podría ser atribuida a la interacción magnética de las NPs de cobalto, dada la distribución de estas en la matriz.

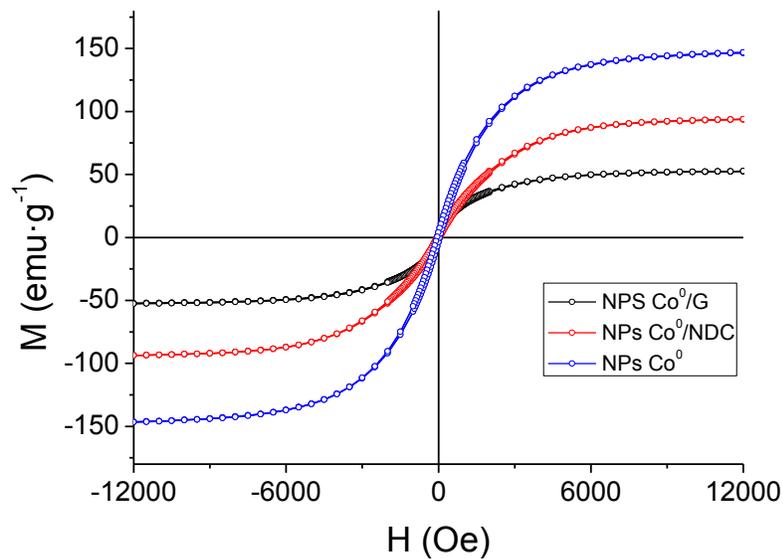


Fig. 41- Ciclos de histéresis magnética para nanocompositos de cobalto sintetizados en esta tesis.

Tabla 7- Parámetros magnéticos para nanocompositos de cobalto

Producto	Rango de tamaño de NPs metálicas (nm)	$M_s$ (emu·g <sup>-1</sup> )	$H_c$ (Oe)
NPs Co <sup>0</sup> /G	70-180	53,1	14
NPs Co <sup>0</sup> /NDC	60-130	94,7	66

Por su parte, los autores J. Yan y col. [53] sintetizaron un nanocomposito formado por NPs de cobalto con tamaños similares a las obtenidas en esta tesis, en una matriz mixta de grafito-grafeno (Co<sup>0</sup>-grafito/grafeno) a través de “*chemical vapor deposition process*” (CVP). Este composito presentó un fuerte carácter ferromagnético con  $H_c = 486$  Oe, como se observa en el ciclo de histéresis (figura 42). El aumento de la coercividad es atribuida por los investigadores J. Yan y col. al tipo de interacción magnética entre las NPs. En este caso la aglomeración de las NPs es inhibida por la presencia de la matriz, la cual encapsula a las NPs con una capa de aproximadamente 3 nm de espesor, favoreciendo una dispersión más homogénea de NPs, y por lo tanto, un aumento del valor de coercividad.

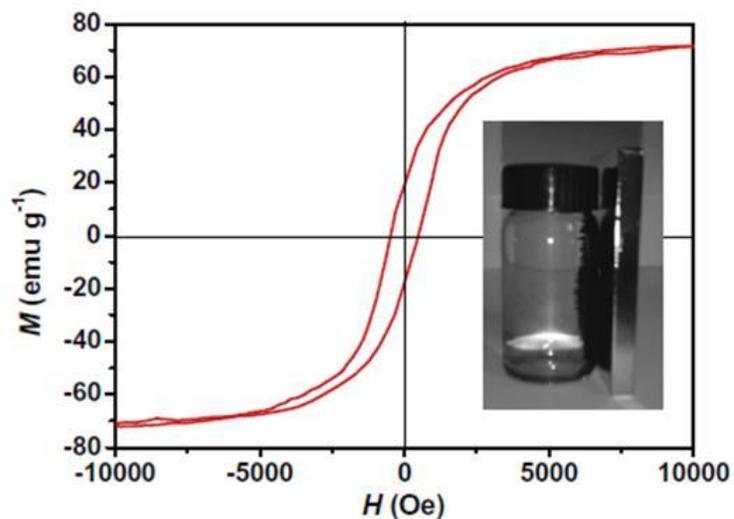


Fig. 42- Ciclo de histéresis magnética para Co-grafito/grafeno sintetizado a través de CVP, y fotografía del nanocomposito bajo un campo magnético externo. Reportado por J. Yan y col. [53].

### Nanocompositos de la mezcla níquel-cobalto

La figura 43 muestra los ciclos de histéresis magnética obtenidos para los nanocompositos de la mezclas  $\text{Ni}^0\text{-Co}^0$  en las matrices de Q, G y NDC. La tabla 8 resume los parámetros magnéticos para estos compositos. Se observa también un comportamiento ferromagnético, como el obtenido en los sistemas de níquel y de cobalto. Además, nuevamente vemos que el nanocomposito con matriz de NDC presenta mayor valor de  $M_s$ , por lo que podemos inferir que esta matriz es la que retiene o incorpora mayor cantidad de material magnético, en comparación con el resto de las matrices usadas en la síntesis de los

nanocompositos obtenidos en esta tesis. De igual manera a lo observado en la mezcla bimetálica, en estos nanocompositos el valor de  $M_s$  es cercano al valor de saturación magnética para el níquel “*bulk*”, lo que hace suponer que existe mayor cantidad de este metal en la mezcla, por lo menos mayor al 70 %, de acuerdo a las saturaciones magnéticas informadas por los autores S. Bai y col. [100] para los nanocompositos de  $Ni_{25}-Co_{75}/G$ ,  $Ni_{50}-Co_{50}/G$  y  $Ni_{75}-Co_{25}/G$  (98, 86, 63  $emu \cdot g^{-1}$ , respectivamente). Cabe destacar que las morfologías de las NPs de las mezclas bimetálicas sintetizadas por los autores presentaron similares características respecto a las mezclas bimetálicas aisladas y dispersadas sobre las matrices obtenidas en este trabajo de tesis.

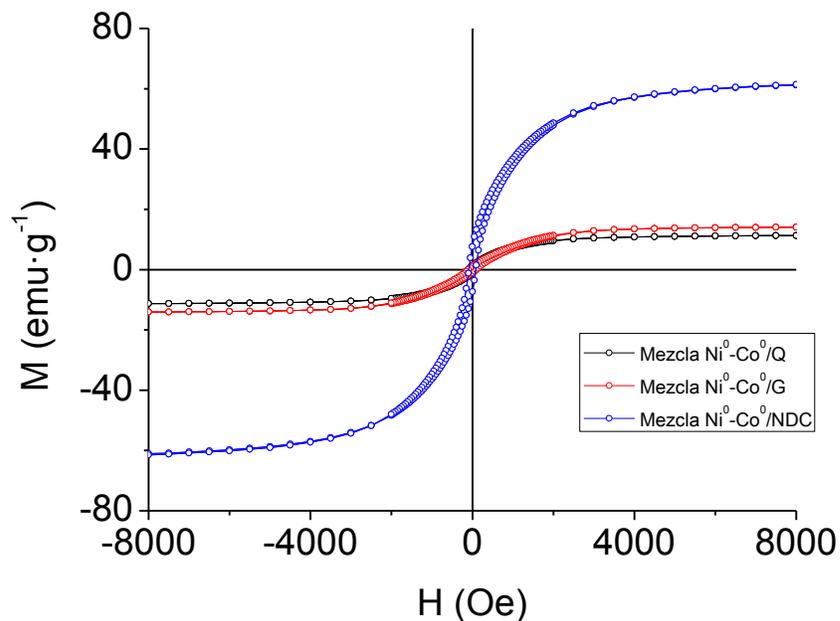


Fig. 43- Ciclos de histéresis magnética para nanocompositos de la mezcla  $Ni^0-Co^0$ .

Tabla 8- Parámetros magnéticos para nanocompositos de mezcla Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>

<b>Producto</b>	<b>Rango de tamaño aprox. de NPs metálicas (nm)</b>	<b><math>M_s</math> (emu·g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>H_c</math> (Oe)</b>
Ni <sup>0</sup> -Co <sup>0</sup> /Q	100-300	11,5	101
Ni <sup>0</sup> -Co <sup>0</sup> /G	130-500	14,3	102
Ni <sup>0</sup> -Co <sup>0</sup> /NDC	80-200	63,2	87

Para finalizar y a modo de comparar los resultados magnéticos obtenidos para las NPs de níquel, cobalto, mezclas y nanocompositos de estos metales, se presentan en la tabla 9 los valores de  $M_s$ ,  $H_c$  y cantidad de metal expresada en %. El porcentaje fue calculado a partir del valor de saturación magnética experimental. Para los cálculos se utilizó la ecuación:

$$M_s \text{ total} = M_s \text{ Ni} \cdot 85\% \cdot X + M_s \text{ Co} \cdot 91\% \cdot (X-100)$$

Tabla 9- Resumen de las propiedades magnéticas obtenidos para los productos con relación (M/AA) 1:1

<b>Productos</b>	<b><math>M_s</math> (emu·g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>H_c</math> (Oe)</b>	<b>% de metal</b>
NPsNi <sup>0</sup>	46	127	84,6
NPs Ni <sup>0</sup> /PE	9	126	16,9
NPs Ni <sup>0</sup> /Q	13	137	23,9
NPs Ni <sup>0</sup> /G	21	137	38,1
NPs Ni <sup>0</sup> /NDC	35	133	63,6
NPsCo <sup>0</sup>	149	56	90,8
NPs Co <sup>0</sup> /G	53	14	32,6
NPs Co <sup>0</sup> /NDC	95	66	58,1
Ni <sup>0</sup> -Co <sup>0</sup>	53	107	77,8 de Ni y 22,2 de Co
Ni <sup>0</sup> -Co <sup>0</sup> /Q	12	101	77,7 de Ni y 22,3 de Co
Ni <sup>0</sup> -Co <sup>0</sup> /G	14	102	77,7 de Ni y 22,3 Co
Ni <sup>0</sup> -Co <sup>0</sup> /NDC	63	87	77,9 de Ni y 22,1 de Co

Como se puede observar no existe gran variación del valor del parámetro de  $H_c$  respecto al obtenido en las NPs sintetizadas en forma aisladas, con los obtenidos en los nanocompositos, puesto que éstas no presentan variaciones de tamaños significativos. Sin embargo, en el caso del nanocomposito de Co<sup>0</sup>/G pese a que el tamaño de NPs de cobalto se mantuvo dentro del rango, el valor de  $H_c$  se escapó de la media, lo que fue atribuido a la interacción de las NPs de acuerdo a la dispersión de éstas sobre la matriz.

El análisis de los parámetros magnéticos obtenidos a través de los ciclos de histéresis magnética para todos los productos, muestran que éstos presentan

un comportamiento ferromagnético débil, por lo que estos nuevos materiales (nanocompositos mono y bimetálicos) podrían ser potencialmente usados en la elaboración de imanes blandos, electroimanes y memorias volátiles. La integración de nanopartículas magnéticas sobre la matriz de grafeno ha permitido abrir un variado y promisorio campo de aplicación, como por ejemplo, en resonancia magnética de imagen, entrega de fármacos y purificación de agua. En todas estas aplicaciones se ha estudiado principalmente el comportamiento de las NPs de Fe. Asimismo los metales de níquel y cobalto también presentan interesantes propiedades cuando son obtenidos en tamaños nanométricos, por lo que el estudio de estos metales en las aplicaciones antes mencionadas podría ser sorprendente.

También estos materiales podrían tener interesante actividad catalítica, dado al tamaño que son obtenidos, y la estabilidad química que presentan debido al recubrimiento orgánico. Es por ello, que se realizó un estudio catalítico preliminar con las NPs de Ni<sup>0</sup> y a los nanocompositos de Ni<sup>0</sup>/PE y Ni<sup>0</sup>/Q, con la finalidad de comparar la actividad catalítica de las NPs metálicas sintetizadas de manera aislada frente a la actividad catalítica de las NPs metálicas cuando éstas se encuentran dispersadas sobre una matriz.

## **Estudio de las propiedades catalíticas para NPs Ni<sup>0</sup> y nanocompositos.**

### **Actividad Catalítica de nanopartículas de níquel y nanocompositos de níquel en polietileno y quitosano en relación molar (M/AA) 0,5:1.**

Últimamente se ha puesto gran interés en la síntesis de nanopartículas metálicas con tamaños, formas y morfologías controlados [101,102], dado que las NPs de Ni<sup>0</sup> presentan particulares aplicaciones, como por ejemplo el uso en el crecimiento de nanotubos de carbono [103] o como catalizador en reacciones de reducción de una gran variedad de grupos funcionales [104]. Algunos investigadores han informado el estudio de catalizadores basados en níquel metálico, principalmente en la reducción de grupos carbonilos en la reacción de transferencia de hidrogeno, utilizando 2-propanol como dador de hidrógeno [105], y en la hidrogenación de nitrobenceno, ambos usados en importantes procesos industriales [106]. La reducción de un compuesto carbonilo a su correspondiente alcohol es una importante reacción orgánica en la industria de colorantes, farmacia y agroquímica [107]. Aunque los nanomateriales sirven como excelentes catalizadores heterogéneos, a menudo necesitan de un soporte adicional para adquirir estabilidad térmica y también estabilidad química. Es por eso que algunos materiales como TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, zeolitas/aluminosilicatos, quitosano, grafeno y nanotubos de carbono entre otros, han sido usados como soporte para nanocatalizadores [108].

En esta tesis los productos seleccionados para realizar un estudio catalítico fueron NPs Ni<sup>0</sup>, NPs Ni<sup>0</sup>/PE y NPs Ni<sup>0</sup>/Q en relación molar (M/AA) 0,5:1, debido a que en éstos se observó menor aglomeración y mejor dispersión de tamaños de partículas en comparación con el resto de los productos sintetizados. Los catalizadores NPs Ni<sup>0</sup>, NPs Ni<sup>0</sup>/PE y NPs Ni<sup>0</sup>/Q contienen alrededor de 84,6; 3,8 y 8,7 % de Ni<sup>0</sup> respectivamente. Estos valores fueron calculados a partir de los resultados de  $M_s$  obtenidos para cada uno de ellos, suponiendo un 100 % de níquel cuando el valor de saturación magnética es igual a  $54,4 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ , el cual corresponde a la saturación magnética para níquel macroscópico. Los catalizadores fueron utilizados en la reacción de transferencia de hidrógeno. El sistema investigado fue la catálisis heterogénea de la reacción de hidrogenación de la acetofenona, en presencia de i-PrOH como dador de hidrógeno y NaOH como activante de la reacción. (Fig. 44).

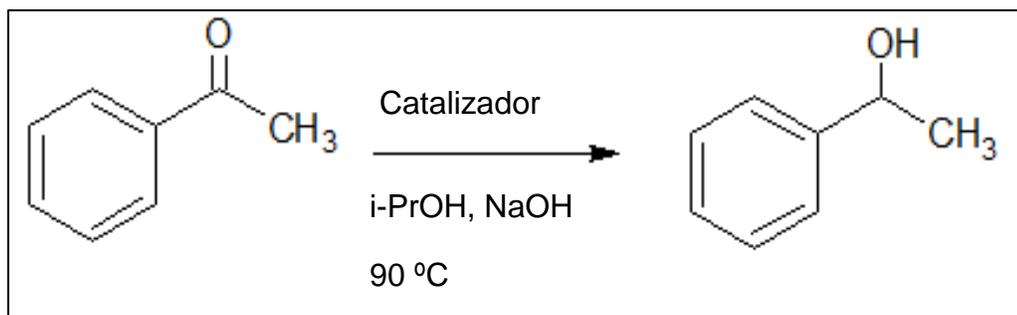


Fig. 44- Esquema de reacción de transferencia de hidrógeno desde isopropanol a acetofenona para obtener 1-feniletanol.

La figura 45 muestra los porcentajes de conversión en función del tiempo para los catalizadores heterogéneos estudiados (NPs de Ni<sup>0</sup> y los nanocompositos de Ni<sup>0</sup>/PE y de Ni<sup>0</sup>/Q). Las curvas muestran que los catalizadores comienzan su actividad catalítica después de 15 min (tiempo de inducción); tiempo necesario para que el NaOH modifique el recubrimiento orgánico que estabiliza las NPs metálicas. Posteriormente a ello, comienza la reacción de reducción de acetofenona al producto 1-feniletanol. A tiempos cortos de reacción (30 min) se observa que los nanocompositos presentan mejor conversión hacia el producto esperado, comparado con las NPs de níquel sintetizadas de manera aislada. Este mismo comportamiento es observado a los 60 y 90 min de reacción, donde el nanocomposito con matriz de Q es el que presentó mejor rendimiento hacia el producto (65 % Ni<sup>0</sup>/Q v/s 54 % Ni<sup>0</sup>/PE). En la gráfica también se puede ver que el nanocomposito con PE alcanza a menor tiempo de reacción (45 min) un valor máximo constante de conversión, comparado con los otros catalizadores estudiados, lo que podría ser atribuido a la poca cantidad de níquel metálico presente en él, de acuerdo al porcentaje calculado a partir del valor de  $M_s$  (3,7% de Ni).

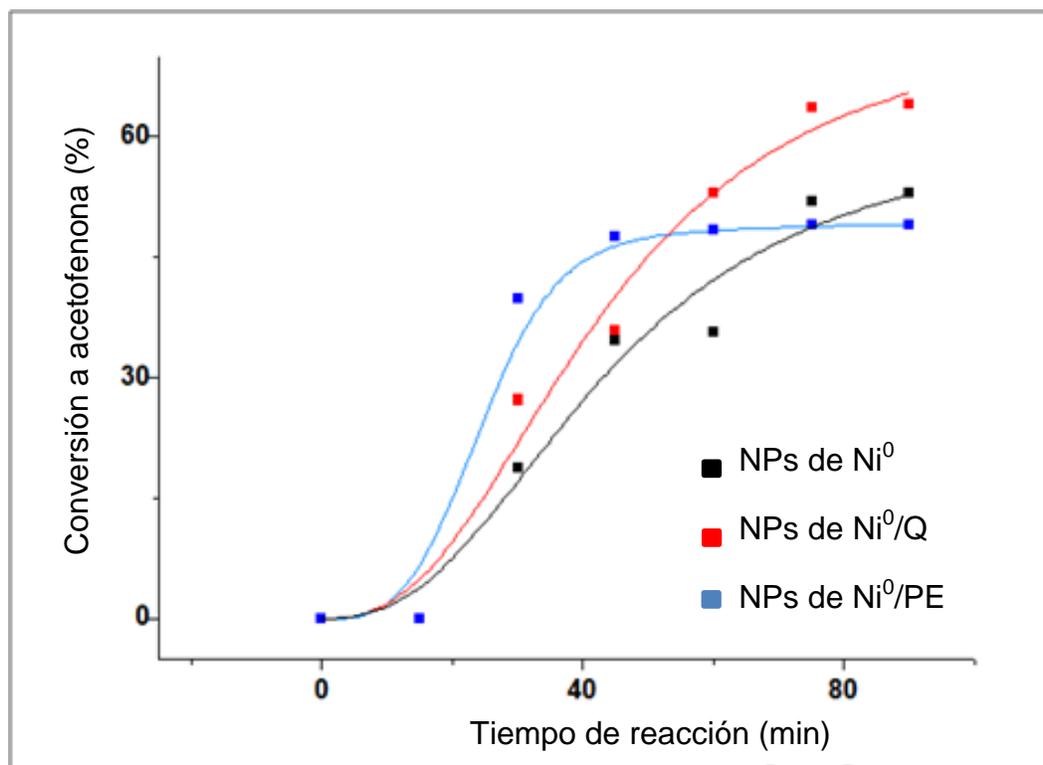


Fig. 45- Porcentaje de conversión de acetofenona a 1-feniletanol en función del tiempo de reacción.

Los resultados de conversión obtenidos muestran que las NPs de níquel que forman parte de los nanocompositos son mejores catalizadores a 90 min si se comparan con las NPs de níquel en ausencia de matriz. También se observó una diferencia en los porcentajes de conversión obtenidos por los nanocompositos en las matrices de PE y Q. En este trabajo se tesis se observó a través de las imágenes SEM, obtenidas para los nanocompositos de níquel,

que la matriz de Q presentó una distribución más homogénea de nanopartículas metálicas en comparación con el resto de las matrices estudiadas. Esto se puede explicar debido a que el quitosano es la única matriz de las usadas que tiene grupos funcionales en su estructura química (Fig. 46), los cuales interaccionan con las NPs metálicas generando un orden u homogeneidad de dispersión. Este factor podría incidir en un mejor desempeño de este composito como catalizador.

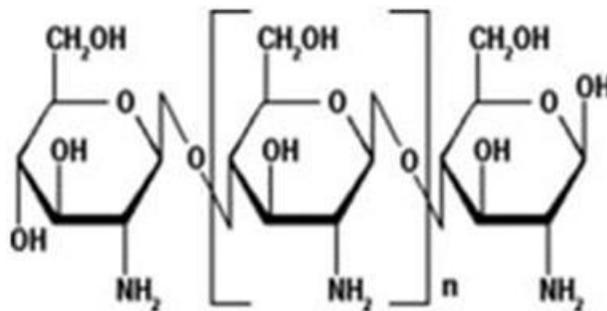


Fig. 46- Unidades monoméricas del quitosano, formando la cadena polimérica.

Es importante destacar que para los compositos estudiados, la reacción catalizada por estos no alcanza un valor asintótico de la conversión, a diferencia del sistema catalítico cuando se utilizan las nanopartículas de níquel. Este hecho permite inferir que en el caso de los compositos se va a obtener una conversión mayor a tiempos más largos de reacción.

Por otra parte, el estudio catalítico muestra 100 % de selectividad hacia el 1-feniletanol. Si se comparan los catalizadores estudiados en esta tesis con el catalizador comercial níquel Raney resultan los primeros más interesantes para realizar reacciones catalíticas de hidrogenación de acetofenona, ya que el catalizador de níquel Raney además de producir 1-feniletanol genera como segundo producto de reacción el etilbenceno.

También metales nobles como Ru, Rh e Ir han sido utilizados como catalizadores en este tipo de reacciones, en las cuales se usa 2-propanol como dador de hidrógeno. El Ru ha sido lejos el catalizador más estudiado, sin embargo, en las últimas décadas el níquel y NPs de Ni han sido ampliamente estudiadas en este tipo de catálisis, debido a que se ha observado un buen desempeño catalítico [58,109] y un alto porcentaje de conversión hacia el producto esperado. Además, la obtención del níquel y de las NPs de níquel es más económica, en comparación con la de los metales nobles antes mencionados. Es por esto y por las interesantes propiedades que las NPs presentan, que actualmente su estudio en el campo de la catálisis se ha masificado.

La actividad catalítica de las NPs de Ni<sup>0</sup> sintetizado en este trabajo de tesis es menor comparada con lo informado por F. Alonso y col. [104] para NPs esféricas de níquel de 2 nm de diámetro, (sintetizadas a partir de cloruro de níquel (II) anhidro, litio en polvo y 4,4-diter-butylbifenilo (DTBB) al 5 % en

tetrahidrofurano (THF)). Este catalizador presenta un 80 % de conversión a 1-feniletanol a una hora de reacción, mayor a lo obtenido para el catalizador de Ni<sup>0</sup>/Q y Ni<sup>0</sup>PE al mismo tiempo de reacción (50 y 45 % respectivamente). Esta diferencia de porcentajes es atribuida a que las NPs de níquel sintetizadas por Alonso y col. son más reactivas, debido al pequeño tamaño que presentan (2 nm), y tienen por lo tanto mayor área superficial que las NPs sintetizadas en este trabajo (63-113 nm aproximadamente). Este antecedente bibliográfico junto a otros estudios catalíticos realizados a NPs de níquel [67] dan cuenta que se favorece la actividad catalítica cuando las NPs son obtenidas en tamaños menores.

Por otro lado, la actividad catalítica también se favorece cuando las NPs se encuentran dispersadas homogéneamente sobre un soporte o matriz, como lo observado en el nanocomposito con matriz de Q. Así lo demostraron los autores D. Dutta y col. [110] para nanopartículas de níquel soportado en montmorillonita (MT). Este catalizador fue sintetizado in situ por impregnación de los nanoporos de la MT con Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> y su posterior reducción con polietilenglicol. Dicha MT fue modificada con HCl para el control del tamaño de los poros. Las NPs de níquel obtenidas dentro de los poros de MT también son esféricas y tienen un diámetro menor a 8 nm. Los autores concluyeron que el tamaño y la monodispersidad de las NPs de níquel lograron una actividad catalítica del 100 % de conversión en la reacción de hidrogenación de acetofenona a 1-feniletanol.

El mecanismo de reacción propuesto para una catálisis homogénea en la que participan metales de transición e isopropanol como dador de hidrógeno es el mecanismo hídrico [111], el cual tiene dos rutas posibles que son mostradas en el esquema (Fig. 47). En el mecanismo monohidruro, el hidruro y el protón mantienen su identidad. Sólo el hidrógeno del enlace C-H del isopropanol forma el hidruro con el metal, mientras el hidrógeno del enlace O-H ataca al oxígeno del grupo carbonilo de la acetofenona. En el mecanismo dihidruro los dos hidrógenos del isopropanol son equivalentes y son transferidos después al metal para formar el dihidruro [112].

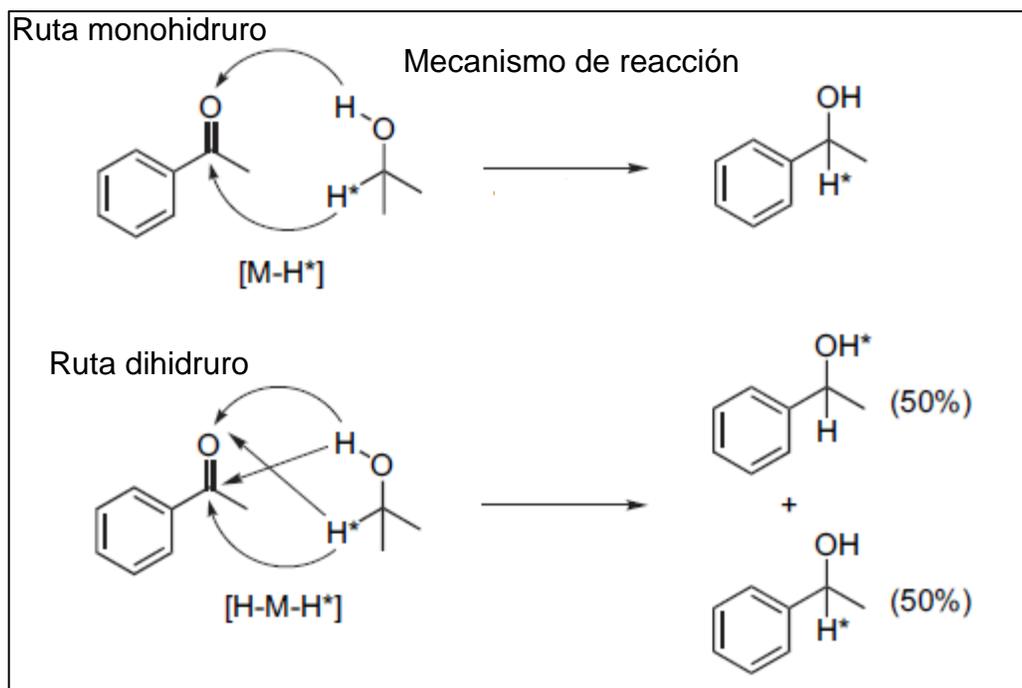


Fig. 47- Mecanismo de reacción de transferencia de hidrógeno para las rutas mono y di hidruro propuesto en literatura para catálisis homogénea con metales de transición [112].

A pesar de que este mecanismo es propuesto para una catálisis homogénea, los autores Alonso y col. [113] informaron que para NPs de níquel usadas como catalizador, el mecanismo de reacción más adecuado es del tipo dihidruro; esto de acuerdo a los datos obtenidos mediante un estudio previo realizado con isopropanol deuterado [114].

En el caso de nuestros catalizadores, la ruta de formación del dihidruro también podría ser un posible mecanismo de reacción, considerando el hecho de que durante el tiempo de inducción catalítica se modifica el recubrimiento orgánico dejando expuesta la superficie metálica para la formación del intermediario metálico, el cual es necesario para la transformación de acetofenona a 1-feniletanol.

De acuerdo a los datos bibliográficos obtenidos de los estudios catalíticos de la reacción de hidrogenación de acetofenona para la obtención de 1-feniletanol para las NPs de níquel, se puede concluir que las partículas de níquel con tamaños menores a los 10 nm, presentan 100 % de conversión hacia el producto esperado. De acuerdo a esto, podríamos inferir que nuestros catalizadores también presentarán alta actividad catalítica si se crean las condiciones sintéticas adecuadas para sintetizar NPs de níquel de menores tamaños que las sintetizadas hasta ahora.

## CONCLUSIONES

- Las condiciones de síntesis solvotermal utilizadas en esta tesis permitieron obtener de manera simple, eficiente y en un solo paso nanopartículas metálicas estables a la oxidación.
- La estabilidad química que presentaron las nanopartículas se debe a la presencia de una fina capa de material orgánico.
- En todos los productos obtenidos se observó la presencia de una sola fase metálica, la cual corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras *fcc*.
- Las nanopartículas de cobalto presentaron tamaños menores y una dispersión más homogénea de los aglomerados metálicos en comparación con las nanopartículas de níquel.
- La inserción de las matrices orgánicas si bien no logró disminuir el tamaño de las partículas, permitió separar los aglomerados metálicos y distribuir de diferente manera las nanopartículas metálicas dependiendo de las características morfológicas y químicas de cada matriz.
- Se observó que la distribución de las NPs magnéticas sobre la matriz de quitosano es más homogénea que en las otras matrices, probablemente como consecuencia de los grupos funcionales presentes en esta matriz.
- Todos los productos informados en este trabajo tienen comportamiento de ferromagneto blando.

- La disminución del valor de saturación magnética observado en las NPs se debe a la existencia de la capa orgánica protectora que las rodea y en los nanocompositos, el valor de este parámetro disminuye además, por la presencia de la matriz.
- Se observó un aumento en el valor de coercividad con respecto al material en tamaño macroscópico debido a la disminución del tamaño de las partículas metálicas.
- Los datos de micrografía electrónica de barrido junto con los de difracción de rayos-X de polvo, permitieron confirmar la existencia un ordenamiento tipo “*core-shell*”, formado por un “*core*” de níquel y un “*shell*” de cobalto.
- Ensayos preliminares de la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de acetofenona, usando nanopartículas de níquel (NPs de Ni<sup>0</sup>) y nanocomopompositos de Ni<sup>0</sup>/PE y Ni<sup>0</sup>/Q mostraron una selectividad del 100% hacia la formación 1-feniletanol.
- A tiempos de reacción inferiores a 40 min los nanocompositos de Ni<sup>0</sup>/PE y Ni<sup>0</sup>/Q mostraron una mejor conversión hacia 1-feniletanol en comparación con las NPs de Ni<sup>0</sup> sintetizadas de manera aislada.

## BIBLIOGRAFÍA

1. L. Liz-Marzán. *Materials Today*. 26, (2004).
2. U. Kreibig, M. Vollmer. *Springer-Verlag*, Berlin. (1995).
3. H. Hovel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, M. Vollmer. *Phys Rev*. **B48**, 18178, (1993).
4. M. Colombo, S. Carregal-Romero, M. Casula, L. Gutierrez, M. Morales, I. Bohm. *Chem Soc Rev*. **41**, 4306, (2012).
5. I. Koh, L. Josephson, *Sensors*. **9**, 8130, ( 2009).
6. D. Kami, S. Takeda, Y. Itakura, S. Gojo, M. Watanabe, M. Toyoda, *Int J Mol Sci*. **12**, 3705, (2011).
7. J. Dobson. *Drug Dev Res*.**67**, 55, ( 2006).
8. D. Maity, G. Zoppellaro, V. Sedenkova, J. Tucek, K. Safarova, K. Polakova, K. Tomankova, C. Diwoy, R. Stollberger, L. Machala, R. Zboril, *Chem. Commun.*48, 11398, ( 2012).
9. F. Gazeau, M. Levy, C. Wilhelm, C. *Nanomedicine*. **3**, 831, (2008).
10. C. Isps, D. Andreescu, A. Pahuél, D. Goia. *Environ Sci Technol*. 43, 6349, (2009).
11. M. Knecht, J. García-Martinez, R. Crooks. *Chem Mater*, **18(21)**, 5039, (2006).
12. C. Rui-Ying, Z. Kang-Gen. *Trans. Nonferrous. Met Soc China*. **16**, (5), 1223, (2006).
13. V. Vladimir, N. Valentin, V. Nikplay. *Chem Vap Depositon*. **11**, 368, (2005).
14. Q. Zhen-Ping, G. Hong-Xia, L. Dong-Sheng, S. Xue-Ping. *Functional Mater and Devices*, **10**, (1), 95, (2004).
15. H. Yuan-Qing, L. Xue-Geng. *Chem Mater*. **17**, (5), 1017, (2005).
16. M. Alagiri, C. Muthamizhchelvan, S. Ponnusamy. *Mater Lett*. **65**, 1565, (2011).

17. V. Paredes-Garcia, C. Cruz, J. Denardín, D. Venegas-Yazigi, C. Castillo, E. Spodine, Z.Luo. *New J Chem.* **38**, 837, (2014).
18. G. Bao-Jiao, G. Jian-Feng, Z. Jia-Qi. *Inorg Chem.* **17**, (4), 491, (2001).
19. D. Chen, S. Wu. *Chem Mater.* **12**, 1354, (2000).
20. L. Yun-jun, L. Wei-ping, W. Xian-ni. West Leacher, 2 20-50 (2002).
21. J. Cheng, X. Zhang, F. Li, J. Tu, Y. Ye, Y. Ji. *Chem Carbon.* **41**, 1965, (2003).
22. D. Shi, P. He, P. Zhao, F. Guo, F. Wang, C. Huth , X. Chaud, S. Bud'ko, J. Lian. *Composite: Part. B*, 1532, (2011).
23. N. Shukla, E. Svedberg, J. Ell, A. Roy. *Mater Lett.* **60**, 1950, (2006).
24. A. Elaissari. *Progr Colloid Polym. Sci.* **13**, 39, (2006).
25. V. Dravid, J. Host, M. Teng, D. Elliot, J. Hwang, D. Johnson, T. Mason, J. Weertman, *Nat.* **374**, 602, (1995).
26. R. Brayner, M. Vaulay, F. Fievet, T. Coradin. *Chem Mater.* **19**, 1190–1198, (2007).
27. G. Mattei, C. Fernandez, P. Mazzoldi, C. Sada, G. Battaglin, C. Sangregorio, D. Gatteschi. *Chem Mater.* **14**, 3440–3447, (2002).
28. G. Zhang, S. Sun, M. Bostetter, S. Poulin, E. Sacher. *J Colloid Interf Sci.* **350**, 16–21, (2010).
29. H. Wu, P. Cao, W. Li, N. Ni, L. Zhu, X. Zhang, X. *J Alloys Compd.* **509**, 1261–1265, 2011.
30. J. Siepmann, F. Siepmann. *Prog Colloid Polym. Sci.* **133**, 15, (2006).
31. G. Cárdenas, J. Díaz, M. Meléndrez, C. Cruzat. *Polym Bull.* **62**, 511, (2009).
32. A. Geim, K. Novoselov. *Nat Mater.* **6**, 183, (2007).
33. C. Rao, A. Sood, K. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. Angew Chem Int.* **48**, 7752, (2009).
34. S. Pati, T. Enoki, C. Rao, Eds. *Graphene and Its Fascinating Attributes; World Scientific: Singapore*, (2011).
35. O. Yazyev, L.Helm. *Phys Rev. B* **75**, 125408, (2007).
36. S. Bhowmick, V. Shenoy. *J Chem Phys.* **128**, 244717, (2008).

37. Y. Wang, Y. Huang, Y. Song, X. Zhang, Y. Ma, J. Liang, J. Y. Chen. *Nano Lett.* **9**, 220, (2009).
38. H. Matte, K. Subrahmanyam, C. Rao. *J Phys Chem. C* **113**, 9982, (2009).
39. C. Rao, H. Matte, K. Subrahmanyam, U. Maitra. *Chem. Sci.* **3**, 45, (2012).
40. D. Li, R. Kaner. *Sci*, **320**, 1170, (2008).
41. J. Jiménez-Soto, S. Cárdenas, M. Valcárcel. *J Chromatogr. A*, **1216**, 5626, (2009).
42. J. Li, C. Gu, Q. Wang, P. Xu, Z. Wang, Z. Xu, X. Bai, X. D. *Appl Phys Lett.* **87**, 143107, (2005).
43. M. Endo, Y. Kim, M. Ezaka, K. Osada, T. Yanagisawa, T. Hayashi, T. M. Terrones, M. Dresselhaus. *Nano Lett.* **3**, 723, (2003).
44. Yoon, S. H.; Park, C. W.; Yang, H. J.; Korai, Y.; Mochida, I.; Baker, R.T. K.; Rodriguez, N. M. *Carbon.* **42**, 21, (2004).
45. M. Richard, M. Guillot, S. Vilminot, C. Luvrey, C. Estournès, M. Kurmoo. *Chem Mater.* **19**, 865, (2007).
46. S. Wu, D. Chen. *J Colloid Interf Sci.* **259**, 282, (2003).
47. A. Manukyar, A. Mirzakhanyan, G. Badalyan, G. Shirinyan, A. Fedorenko, N. Lianguzou, Y. Yuzyk, L. Bugaev, E. Sharoyan. *Nanopart. Res.* **14**, 982, (2012).
48. M. Liu, L. Chen, L. Zhang, H. Song. *J Colloid Interf Sci.* **410**, 116, (2013).
49. M. Alagiri, C. Muthamizhchelvan, *J Mater Sci Mater Electron.* **24**, 4157, (2013).
50. M. Li, K. Xie, Y. Wu, Q. Yang, L. Liao. *Mater Lett.* **111**, 185, (2013).
51. T. Yamauchi, Y. Tsukahara, K. Yamada, T. Sakata, Y. Wada. *Chem Mater.* **23**, 75, (2011).
52. A. Nasser, M. Moaaed. *Appl Catal B-Environ.* **154**, 221, (2014).
53. J. Yan, T. Wei, J. Feng, Z. Fan, L. Zhang, F. Wei. *Carbon.* **50**, 2347, (2012).
54. S. Pan, X. Liu, X. Wang. *Mater Charact.* **62**, 1094, (2011).
55. M. Minus, H. Chae, S. Kumar. *ACS Appl Mater Interfaces.* **4**, 326, (2012).
56. M. Jaworska, K. Sakurai, P. Gaudon, E. Guibal. *Polym Int.* **2**, 198, (2003).

57. J. Rhim, S. Hong, H. Park, P. Ng. *J Agric Food Chem.* **54**, 5814, (2006).
58. X. Yang, Y. Tu, L. Li, S. Shang, X. Tao. *ACS Appl Mater Interfaces.* **2**, 1707, (2010).
59. M. Jaworska, K. Sakurai, P. Gaudon, E. Guibal. *Polym Int.* **2**, 198, (2003).
60. J. Yan, T. Wei, J. Feng, Z. Fan, L. Zhang, F. Wei. *Carbon.* **50**, 2347, (2012).
61. B. Sub, B. Choi, M. Ji, S. Park, M. Kang. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* **18**, 11, (2012).
62. D. Tai, J. Lee. *ACS Appl Mater Interfaces.* **6**, 20729, (2014).
63. D. Kuang, L. Xu, L. Liu, W. Hu, Y. Wu. *Appl. Surf. Sci.* (2013).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.006>.
64. F. Silva. **2013**. Síntesis y caracterización de sistemas bimetálicos de cobre-níquel. Tesis de químico Industrial, Licenciado en ciencias Mención Química. Santiago, Universidad Tecnológica Metropolitana, Facultad de ciencias Naturales, Matemáticas y del medio ambiente, escuela de Química.
65. F. Jia, L. Zhang, X. Shang, Y. Yang. *Adv. Mater.* **20**, 1050, (2008).
66. Y. Feng, H. Yim, A. Wang, T. Xie, T. Jiang. *Appl Catal.* **425**, 205, (2012).
67. V. Paredes-García, C. Cruz, J. Denardín, D. Venegas-Yazigi, C. Castillo, E. Spodine, Z.Luo. *New J Chem.* **38**, 837, (2014).
68. Y. Zhang, Q. Yao, Y. Zhang, T. Cui, W. Liu, Z. Zhang. *Crystal Growth Des.* **8**, 3207, (2008).
69. P. Koskela, M. Teirikangas, a. Alastala, J. Forsman, J. Juuti, U. Tapper, A. Auvinen, H. Seppa, H. Jantunen, J. Jokiniemi. *Adv Powder Technol.* **22**, 649, (2011).
70. J. Forsman, U. Tapper, A. Auvinen, J. Jokiniemi. *J Nanopart Res.* **10**, 745, (2008).
71. C. Cruzat, O. Peña, M. Melendrez, J. Diaz, G. Caárdenas. *Colloid Polym Sci.* **289**, 21, (2011).
72. C. Lu, P. Liu. *J Mater Sci: Mater Med.* **23**, 393, (2012).
73. J. Hardy, S. Hubert, D. Macquarrie, A. Wilson. *Green Chem.* **6**, 53, (2004).
74. Y. Yao, C. Xu, J. qin, F. Wei, M. Roa, S. Wang. *Ind Eng Chem Res.* **52**, 17341, (2013).

75. Y. Yao, S. Miao, S. Yu, L. Ma, H. Sun, S. Wang. *J Colloid Interf Sci.* **379**, 20, (2012).
76. T. Hartono, s. Wang, Q. Ma, Z. Zhu. *J Colloid Interf Sci.* **333**, 114, (2009).
77. P. Bradder, S. Ling, S. Wang, S. Liu. *J. Chem Eng Data.* **56**, 138, (2011).
78. A. Sarkar, S. Kapoor, G. Yashwant, H. Salunke, and T. Mukherjee. *J Phys Chem B*, **109**, 7203, (2005).
79. J. Spinks, R. Wood. *An Introduction to Radiation chemistry.* 3<sup>a</sup> Ed. John Wiley and Sans, New York. 243, (1990).
80. Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, G. Shi. *Jacs.* **130**, 5856, (2008).
81. W. Hummers, R. Offeman. *Jacs.* **80**, 1339, (1958).
82. A. Kolhatkar, A. Jamison, D. Litvinov, R. Willson, T. Randall. *Int J Mol Sci.* **14**, 15977, (2013).
83. N. Spaldin. "Magnetic materials fundamental and applications". Second Edition, Editorial Cambridge, 149, (2003).
84. J. Coey. "*Magnetism and magnetic materials*". 1<sup>a</sup> Ed. Editorial Cambridge, 9, (2009).
85. A. Hubert, R. Schofer. *Magnetic Domains. The analysis of magnetic microstructures.* Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg. Germany; New York, Ny, Usa. 2000. 156-180.
86. C. Kittel. *Rev Mod Phys.* **21**, 541, (1949).
87. D. Craik. D. Mcintyre. *Proc Phys Soc Lond Sect A.* **302**, 99, (1967).
88. D. Gignoux. *Phenomenology of Magnetism at the Macroscopic Scale.* New York, Ny, Usa. 2005.
89. K. Krishnan. *IEEE Trans Magn,* **46**, 2523, (2010).
90. B. Cullity. "*Intruduction to Magnetic Materials*". Second Edition, Editorial Wiley, 539, (2009).
91. G. Dumpich, T. Krome, B. Hausmans. *J Magn Mater.* **248**, 241, (2002).
92. X. Yan, G. Liu, M. Haessler, B. Tang. *Chem Mater,* **17**, 6053, (2005).
93. X. Yan. G. Liu, F. Liu, B. Tang, H. Peng, A. Pakhomov, C. Wong. *Angew Chem Int.* **40**, 3593, (2001).

94. N. Burker, H. Stover, F. Dawson. *Chem Mater.* **14**, 4752, (2002).
95. H. Wu, R. Zhang, X. Liu, D. Lin, W. Pan. *Chem Mater.* **19**, 3506, (2007).
96. Z. Zhang, X. Chen, X. Zhang, C. Shi. *Solid State Commun.* **139**, 403, (2006).
97. F. Cao, R. Deng, J. Tang, S. Song, Y. Lei, H. Zhang. *Cryst Eng Comm.* **13**, 223, (2013).
98. A. Nasser, K. Bongsoo, Y. Chuan, J. Younghum, J. Myung-Hwa, C. Kong, K. Hak. *J Phys Chem. C*, **113**, 19452, (2009).
99. Z. Xiao, R. Zhang, X. Chen, X. Li, T. Zhou. *Appl. Surf. Sci.* **263**, 795, (2012).
100. S. Bai, X. Shen, G. Zhu, M. Li, H. Xi, K. Chen. *Appl Mater Interfaces.* **4**, 2378, (2012).
101. D. Chen, S. Wu. *Chem. Mater.* **12**, 1354, (2000).
102. D. Shi, P. He, P. Zhao, F. Guo, F. Wang, C. Huth, X. Chaud, S. Bud'ko, J. Lian. *Compos: Part B.* 1532, (2011).
103. J. Geng, B. Johnson, B. Zhou, S. Hermans, G. Somorjai. *Nan. Sci. Tec.* **1**, 159, (2004).
104. F. Alonso. M. Yus. *Chem. Soc. Rev.* **33**, 284, (2004).
105. F. Alonso, P. Riente, J. Sirvent, M. Yus. *Appl Catal A- Gen.* **378**, 42, (2010).
106. F. Alonso, P. Riente, M. Yus. *Tetrahedron Lett.* **49**, 1939, (2008).
107. R. Larock. *Comprehensive Organic Transformation: a Guide to Funtional Group Preparations.* 2<sup>nd</sup> ed. Wiley-VCH, New York.
108. N. Neelakandeswaria, G. Sangamia, P. Emayavarambana, S. Ganesh, R. Karvembub, N. Dharmaraja. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **356**, 90, (2012).
109. M. Jaworska, K. Sakurai, P. Gaudon, E. Guibal. *Polym Int.* **2**, 198, (2003).
110. D. Dutta, B. Borah, L. Saika, M. Patak, P. Sengupta. *Applied Clay Science*, **53**, 650, (2011).
111. J. Ba"ckvall. *J. Organomet. Chem.* **105**, 652, (2002).
112. J. Samec, J. Ba"ckwall, P. Andersson, P. Brandt. *Chem Soc Rev.* **35**, 237, (2006).
113. F. Alonso, P. Riente, M. Yus, *Tetrahedron.* **64**,1847, (2008).

**114.** J. Trocha, H. Henbest,. *Chem Commun.* 545, (1967).

## MATERIAL SUPLEMENTARIO

1. Micrografías SEM para las “islas magnéticas de níquel”. Nanocomposito de Ni<sup>0</sup>/PE 0,25:1 (M/AA).

