

## ESTRUCTURA CRISTALINA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE Ni SINTETIZADAS MEDIANTE POLYOL

F. Pedro-García<sup>a</sup>, A. M. Bolarín-Miró<sup>a</sup>, F. Sánchez-De Jesús<sup>a</sup>, F. N. Tenorio-González<sup>a</sup>, A. Arenas-Flores<sup>a</sup>, G. Torres-Villaseñor<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo  
frndopdro@hotmail.com, abolarin@uaeh.edu.mx

<sup>b</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM

### RESUMEN

Las nanopartículas de níquel han sido de gran interés en los últimos años por sus diversos campos de aplicación. En este trabajo se estudia la síntesis de nanopartículas de níquel metálico, cuando se emplea el proceso polyol. Mezclas de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaOH}$  disueltos en dietilenglicol (DEG) se sometieron a ebullición y agitación mecánica continua durante 2 h. Los polvos sintetizados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), refinamiento Rietveld, magnetometría de muestra vibrante (VSM) y microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HR-MEB). La síntesis de las nanopartículas se produce a través de la complejación de los iones  $\text{Ni}^{2+}$  con DEG y posterior reducción química a baja temperatura ( $166^\circ\text{C}$ ). Los resultados demostraron la obtención exitosa de nanopartículas de Ni de  $\sim 50$  nm de diámetro, constituida por una mezcla de estructuras cristalinas: hexagonal compacta (hcp) y cúbica centrada en las caras (fcc). Las nanopartículas mostraron un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente, con magnetización específica de saturación de  $\sim 17$  emu/g y una coercitividad de 181 Oe. Los valores de magnetización específica son muy inferiores a los del Ni-fcc puro, debido que el 65% de la muestra presenta fase hexagonal, la cual es antiferromagnética.

**Palabras Clave:** Nanopartículas, níquel, polyol, reducción química, magnetización.

### ABSTRACT

Nickel nanoparticles are of great interest in recent years for its diverse applications. This work studies the synthesis of nanoparticles of metallic nickel, the polyol process is used.  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and mixtures of  $\text{NaOH}$  dissolved in diethylene glycol (DEG) were boiled and continued mechanical stirring for 2 h. The synthesized powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinement, vibrating sample magnetometer (VSM) and scanning electron microscopy high resolution (HR-SEM). The synthesis of the nanoparticles occurs by complexation of ions  $\text{Ni}^{2+}$  with DEG and subsequent chemical reduction at low temperature ( $166^\circ\text{C}$ ). The results demonstrated the successful synthesis of nanoparticles Ni  $\sim 50$  nm in diameter, consisting of a mixture of crystal structures: compacted hexagonal (hcp) and face centered cubic (fcc). Nanoparticles showed a ferromagnetic behavior at room temperature, with specific saturation magnetization  $\sim 17$  emu / g and

a coercivity of 181 Oe. Specific magnetization values are lower than those of pure Ni, because that 65% of the sample presents hexagonal phase, which is antiferromagnetic.

**Keywords:** Nanoparticles, nickel, polyol, chemical reduction, magnetization.

## 1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, se han realizado muchos esfuerzos para el desarrollo de nuevos materiales catalizadores para celdas de combustible, [1] que reduzcan el uso de combustibles fósiles, fomentando el uso deficiente del hidrógeno como combustible alterno, y que a su vez, no contengan platino, con lo cual se reduce notablemente su costo [2]. Estudios realizados sobre el uso del Ni y aleaciones de este metal como electro-catalizador, lo muestran como un candidato muy interesante para ésta aplicación en sustitución al platino [1]. Adicionalmente, este metal presenta propiedades magnéticas muy interesantes, puesto que se comporta como un material ferromagnético por debajo de temperatura de Curie ( $T_c=357^\circ\text{C}$ ), con estructura cúbica centrada en las caras (fcc) y, como material antiferromagnético por encima de la  $T_c$ , región en la que es estable la estructura hexagonal compacta (hcp) [1].

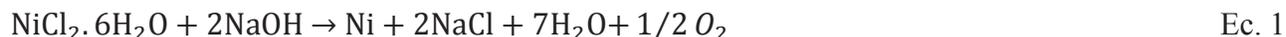
El principal electro-catalizador empleado en la actualidad es el platino, pero además de tener un costo muy elevado, éste se contamina por envenenamiento debido a la descomposición del carbono sobre posiciones activas del platino, haciendo que numerosas partes del material catalítico se deterioren con el tiempo, disminuyendo su eficiencia [1]. Por tales motivos, desde hace ya algunos años se han venido desarrollado nuevos catalizadores base níquel, los cuales no se ven afectados por envenenamiento, rentables en términos económicos y con un buen desempeño en diversos procesos catalíticos, pero sin alcanzar los niveles de eficiencia de los catalizadores de platino, esto último propicia un enorme interés de la comunidad científica en la búsqueda de mejorar su desempeño. Algunos de los trabajos realizados sobre la mejora de la eficiencia de estos catalizadores, es través del incremento del área superficial disminuyendo el tamaño de partícula, por lo que las partículas metálicas en tamaños nanométricos, es decir, un tamaño inferior a los 100 nm han despertado gran interés en sus aplicaciones catalíticas debido a su elevada relación superficie:volumen [3-4].

Existen diferentes métodos para la obtención de metales con estas características, tales como la reducción química de sales metálicas, descomposición térmica, sonoquímica, reducción y/o desplazamiento de ligandos de precursores organometálicos, polyol y reducción electroquímica [5-7], entre otros.

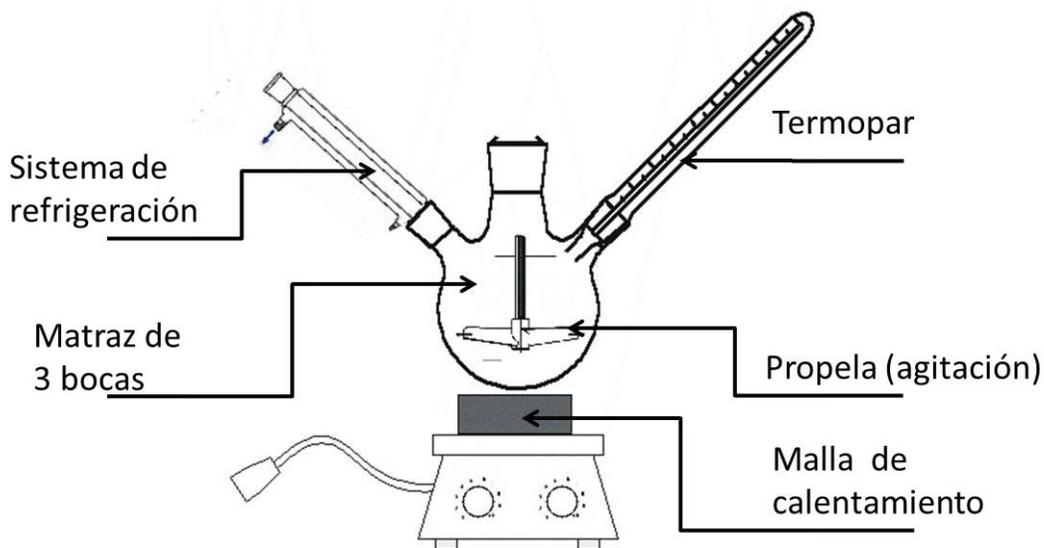
El níquel ya ha sido sintetizado exitosamente mediante el método del polyol [7-8], concluyendo que la morfología y el tamaño de las partículas sintetizadas dependen de un modo muy sensible del pH, el tiempo de nucleación y el tiempo de crecimiento. Cada autor reporta condiciones experimentales diferentes, obteniendo nanopartículas con propiedades muy dispares y conclusiones contradictorias. Es por lo anterior, que este trabajo tiene como objetivo describir un mecanismo de reacción, a partir de la síntesis y caracterización de partículas de níquel mediante el método polyol, en condiciones experimentales controladas, las cuales permitirán aplicarlo a distintas aleaciones base Ni.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se disolvieron mezclas estequiométricas de sales de níquel hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) en di-etilenglicol (DEG) para obtener níquel metálico de acuerdo a la ecuación:



Se mantuvo la relación 0.1M de  $\text{NaOH}$  con el fin de garantizar la reducción completa de la sal de níquel a níquel metálico. La mezcla se sometió a agitación a temperatura ambiente hasta obtener una disolución transparente de color verdosa. El proceso de polyol se llevó a cabo aplicando una rampa de calentamiento de  $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta llegar a la temperatura de  $166^\circ\text{C}$ , a la cual se observa un precipitado de color verde, posteriormente se continúa el calentamiento hasta temperatura de ebullición del complejo  $\text{Ni}^{+2}$ -DEG, la cual se determinó experimentalmente y resultó ser  $222^\circ\text{C}$ . Se mantuvo a la temperatura de ebullición durante 2 h con una agitación vigorosa de 700 rpm, para garantizar el crecimiento de la partícula sin aglomeración. Se muestra en la Figura 1 el esquema experimental empleado para llevar a cabo el proceso polyol. Una vez enfriada la solución, ésta se sometió a un proceso de centrifugación a 12000 rpm con lavados de etanol. El proceso se repitió 4 veces hasta obtener un polvo ligeramente húmedo, el cual se secó a  $80^\circ\text{C}$  durante 30 min.



**Figura 1.** Esquema experimental empleado para la síntesis mediante polyol.

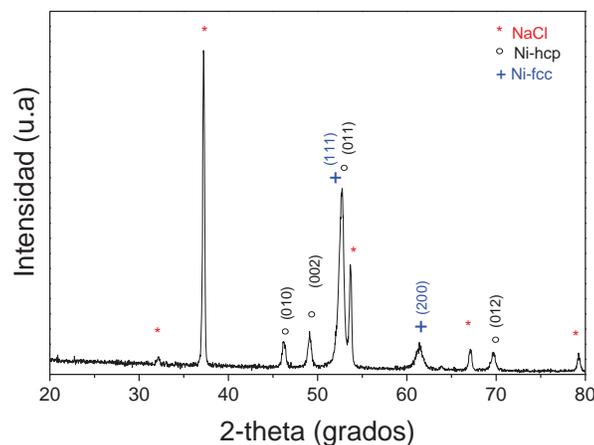
Los polvos obtenidos se caracterizaron, determinando su estructura cristalina y sus propiedades magnéticas. Para realizar los estudios cristalográficos, se empleó un difractómetro marca Inel modelo Equinox 2000, empleando radiación de  $\text{CoK}_{\alpha 1}$  en el rango de  $20$  a  $85^\circ$ . Posteriormente a los datos experimentales se les aplicó el método de refinamiento Rietveld, empleando el software Maud.

Las propiedades magnéticas fueron determinadas empleando un magnetómetro de muestra vibrante marca MicroSense EV7 aplicando un campo máximo de  $\pm 18$  kOe a temperatura ambiente.

El estudio morfológico se realizó empleando un Microscopio Electrónico de Transmisión marca Zeiss Libra 200FE equipado con un filtro en columna omega. Para obtener las imágenes se empleó un voltaje de 5.00 kV y el lente fue trabajado a 4.3 mm con amplificación de 50 kX.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

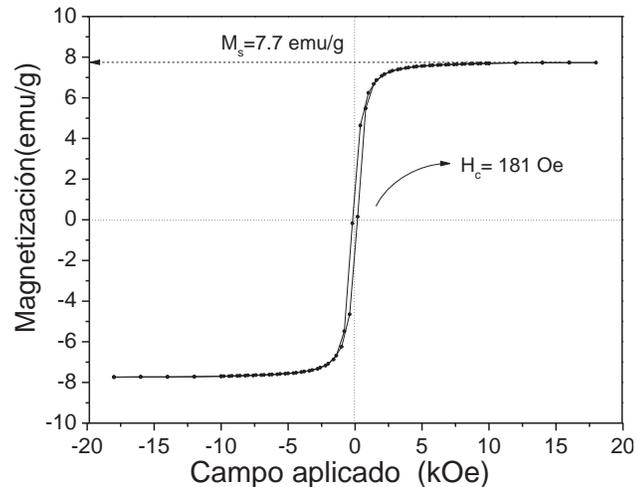
En la Figura 2 se presenta el difractograma del material obtenido del proceso del polyol, en el cual se pueden distinguir los picos correspondientes a una mezcla de estructuras, particularmente se obtiene cloruro de sodio (NaCl, PDF#96-900-8679,  $Fm-3m$ ), níquel hexagonal (PDF#99-101-0883,  $P63/mmc$ ) y níquel cúbico (PDF#99-101-2999,  $Fm-3m$ ). Del refinamiento mediante el método de Rietveld, se extrae que la proporción de Ni-hcp es de 22 % en peso y la del Ni-bcc es del 11 % en peso, mientras que la de NaCl es del 67 % en peso. Los resultados permiten concluir que la reacción de reducción de níquel se ha completado, y cumple la relación estequiométrica establecida en la ecuación 1.



**Figura 2.** Difractograma del polvo sintetizado mediante polyol.

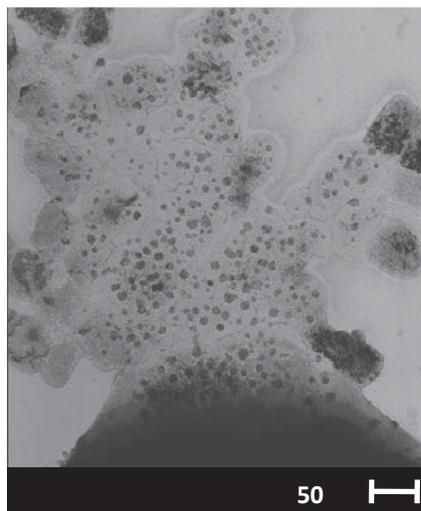
Con el fin de confirmar los resultados de DRX, en la Figura 3 se muestra el ciclo de histéresis de la misma muestra, en la cual se observa un comportamiento típico de un material ferromagnético, con una magnetización específica de saturación baja (7.7 emu/g) y una coercitividad de 181 kOe. Lo anterior corrobora la presencia de NaCl junto con una mezcla de Ni-hcp y Ni-fcc. Como se comentaba en párrafos anteriores, el Ni-fcc es antiferromagnético y el NaCl es un material diamagnético, por lo que ambos materiales no aportan momento magnético y por lo tanto, la magnetización específica ( $M_s$ ), que es una propiedad dependiente del aporte de cada uno de los componentes de la mezcla, es debida únicamente al Ni-fcc, el cual es ferromagnético con una  $M_s$  teórica de 60 emu/g, pero su magnetización queda diluida, debido a su baja proporción en la mezcla, que de acuerdo al refinamiento es de 5% en peso. Este resultado es de suma importancia, debido a que existen muy pocas referencias bibliográficas sobre la obtención de Ni-hcp a temperatura

ambiente [8], debido a que es una fase metaestable a dicha temperatura, haciendo que el rango de aplicabilidad de este material se pueda ampliar, ya que es posible que se haya modificado la temperatura de Curie del material.



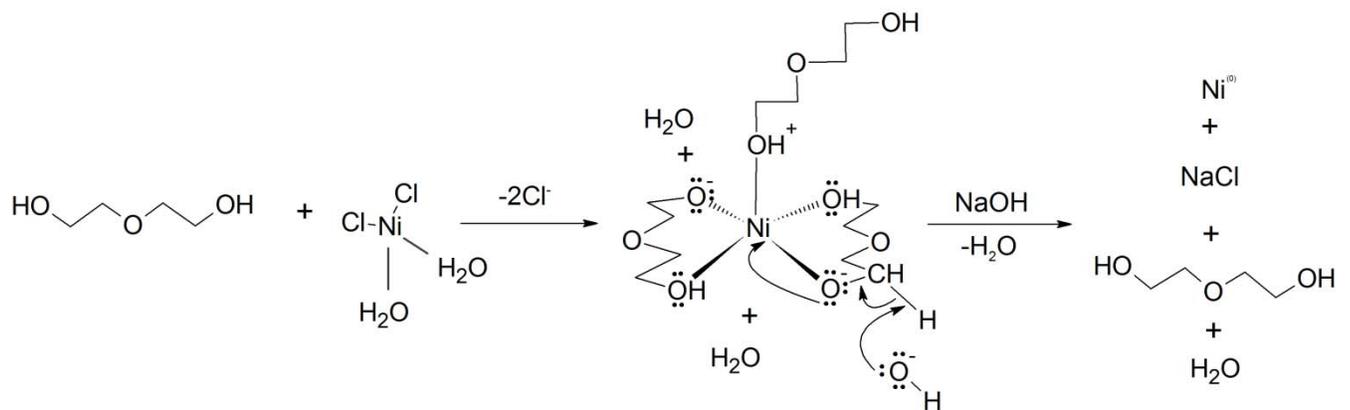
**Figura 3.** Ciclo de histéresis de los polvos sintetizados mediante polyol.

En la Figura 4 se presenta la micrografía obtenida del microscopio electrónico de transmisión donde se puede observar la morfología de los polvos sintetizados, además de que en la mayor parte de la muestra se encuentra presente el NaCl el cual muestra un aspecto translúcido y el níquel se observa como pequeños puntos oscuros, cabe mencionar que, con base a la longitud de escala, dichas partículas de níquel tienen un tamaño promedio menor de 100 nm.



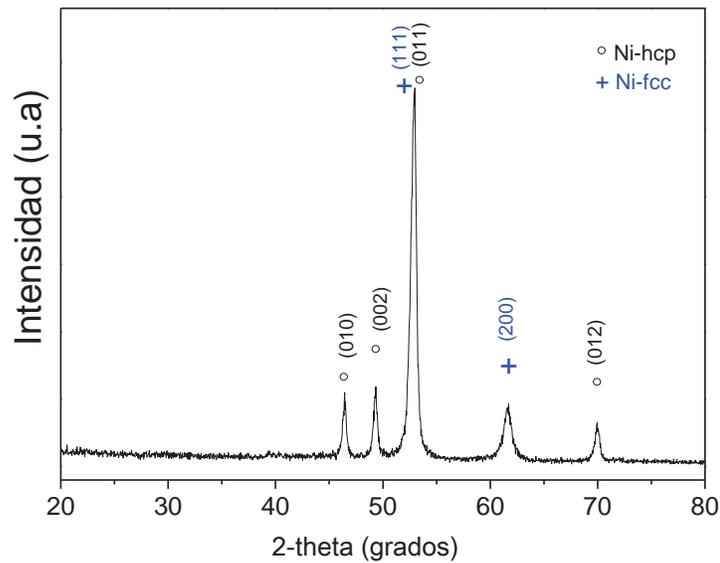
**Figura 4.** Microscopia electrónica de transmisión de polvos sintetizados mediante polyol.

Del análisis de los resultados obtenidos se puede proponer un mecanismo de reacción cuando se sintetiza níquel mediante el método polyol, el cual se muestra en la Figura 5 y se resume del siguiente modo: el proceso inicia con la disolución y solvatación de iones de  $\text{Ni}^{+2}$ , posteriormente se produce una sustitución de los grupos de  $\text{H}_2\text{O}$  por los del  $\text{OH}^-$  del DEG, ya que este actúa como agente quelante del  $\text{Ni}^{+2}$ , formando un complejo con el DEG, el cual es bidentado y atrapa al ión por sus extremos. Al alcanzar las condiciones termodinámicas adecuadas a  $166^\circ\text{C}$ , se produce un reacción de reducción por parte del NaOH, a la vez de una deshidratación del complejo, formando los núcleos metálicos de Ni y NaCl, los cuales comienzan a crecer a partir de este momento. Al alcanzar el punto de ebullición del solvente ( $244^\circ\text{C}$ ) la solución se somete a una agitación mecánica vigorosa durante dos horas, etapa en la cual las partículas de níquel crecen y se separan del DEG.



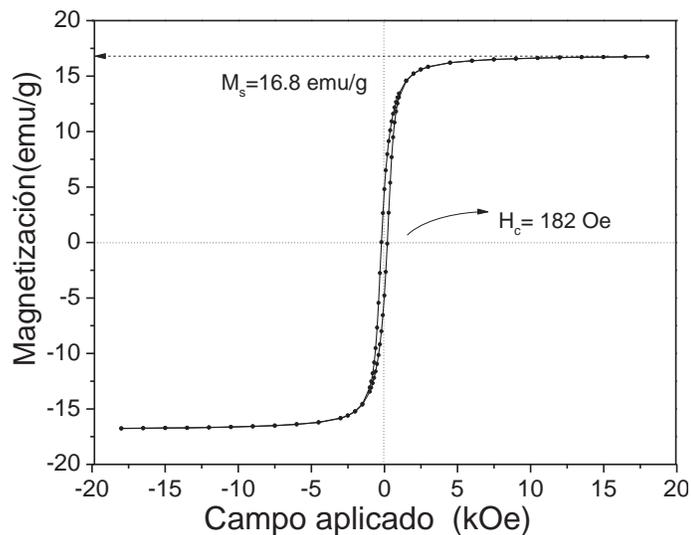
**Figura 5.** Mecanismo de síntesis de  $\text{Ni}^{(0)}$  mediante el método polyol.

Los resultados previos obtenidos muestran la presencia de grandes cantidades de NaCl mezclado con polvo de níquel, resultado de la reacción de síntesis (Ec. 1), lo cual reduce significativamente el valor de magnetización de los polvos sintetizados, es por lo anterior, que dichos polvos se sometieron a un proceso de remoción del NaCl, introduciendo los polvos en agua a  $88^\circ\text{C}$  durante 15 min en agitación. En la Figura 6 se presenta el difractograma de los polvos sintetizados y sometidos a remoción del NaCl. Tal como se puede observar, el método empleado logra eliminar completamente el NaCl, debido a que sólo se detectan los picos correspondientes a la mezcla de Ni-fcc y Ni-hcp.



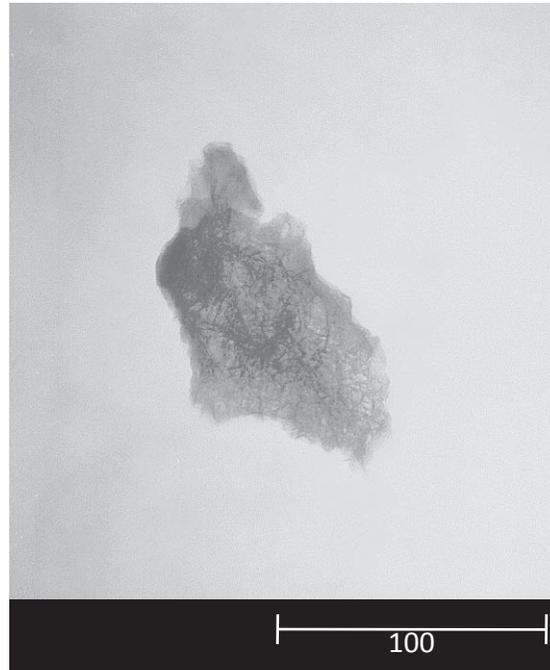
**Figura 6.** Difractograma del polvo sintetizado mediante polyol y sometido al proceso de remoción de NaCl.

Para valorar el efecto del NaCl en la mezcla, se determinó el ciclo de histéresis magnético del material sin NaCl, el cual se presenta en la Figura 7, donde se puede observar el comportamiento de un material ferromagnético con una magnetización específica de saturación de 16.8 emu/g, sustancialmente superior a los 7.7 emu/g correspondiente a la mezcla con NaCl, suficiente para concluir que el NaCl ha sido removido completamente.



**Figura 7.** Ciclo de histéresis de los polvos sintetizados mediante polyol sin NaCl.

Finalmente, en la micrografía mostrada en la Figura 8 se presenta la morfología irregular de partículas de níquel, con un tamaño menor a los 100 nm y con un aparente crecimiento dendrítico en su interior, el cual se presenta durante el proceso de crecimiento de fases de materiales puros.



**Figura 8.** Microscopia electrónica de transmisión de polvos de Ni-hcp y Ni-fcc obtenidos del polyol.

#### 4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron exitosamente partículas de níquel en tamaños nanométricos mediante el método polyol. Los resultados permitieron corroborar el mecanismo de síntesis, el cual se produce a través de la acomplejación de iones de  $\text{Ni}^{2+}$  con DEG, el cual actúa como agente quelante. Posteriormente, se produce la reducción química a baja temperatura ( $166^\circ\text{C}$ ) del ion  $\text{Ni}^{+2}$  para obtener partículas de  $\text{Ni}^{(0)}$  y su crecimiento a temperatura de ebullición del DEG ( $244^\circ\text{C}$ ). Los resultados demostraron la obtención exitosa de nanopartículas de Ni, constituidas por una mezcla de estructuras cristalinas: hexagonal metaestable y cúbica. Las nanopartículas presentaron un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente, con magnetización específica de saturación de  $\sim 17 \text{emu/g}$  y una coercitividad de 181 Oe. Los valores de magnetización específica son muy inferiores a los del Ni-fcc puro, debido que el 65% en peso de la muestra presenta fase hexagonal, la cual es antiferromagnética.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. AGUILAR MÉNDEZ MA. Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata: Efecto sobre *Colletotrichum gloesporioides* (Tesis doctoral). México, D.F., Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria. (2009).
2. HY. WANG AND AC. LUA. Methane descomposition using Ni-Cu alloy nano-particle catalysts and catalyst deactivation studies. *Chemical Engineering Journal*. 262 (2014) 1077-1089.
3. WYCKOFF RW. *Crystal Structures*. 2<sup>nd</sup> ed., Vol. 1, 1963.
4. TERANISHI T. AND TOSHIMA N. *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, Marcel Dekker Inc. New York. 2003. P. 49.
5. ROUCOUX A, SCHULZ J. and PATI H. Reduced Transition Metal Colloids: A novel Family of Reusable Catalysts?. *Chemical Reviews*. (2002). P. 3763.
6. BAI L, FAN J, CAO Y, YUAN F, ZUO A, TANG Q. Shape-controlled synthesis of Ni particles via polyol reduction. *Journal of Crystal growth*. 311 (2009). 2474-2479.
7. CARROL KJ, REVELES U, SCHULTZ MD, KHANNA SN, CARPENTER E. Preparation of Elemental Cu and Ni Nanoparticles by the Polyol method: An Experimental and Theoretical Approach. *The Journal of Physical Chemistry*. (2011). 115, 2656-2664.
8. KOTOULAS A, GJOKA M, SIMEONIDIS K, TSIAOUSSIS I, ANGELAKERIS M, KALOGIROU O, DENDRINOUS-SAMARA C. The role of synthetic parameters in the magnetic behavior of relative large hcp Ni nanoparticles *JNanopart Res* 13(2011) 1897–1908.