

**PREMIO A LA INVESTIGACIÓN DE LA FUNDACION DOMINGO MARTINEZ SOBRE EL  
TEMA: EMPLEO DE MEZCLAS DE ETILENO Y OXÍGENO EN LA OBTENCIÓN POR  
PIRÓLISIS LÁSER DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

**MEMORIA FINAL**

**Dr. Sabino Veintemillas Verdaguer**  
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC

**1) Resumen**

Durante el presente año, la investigación efectuada sobre el tema objeto del Premio que me fue concedido por la Fundación Domingo Martínez se ha centrado en los siguientes tres temas:

- a) Estudio de las condiciones de flujo de gas portador y potencia del láser que permiten obtener nanopartículas de hierro por pirólisis láser del  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  a 200, 400 y 700 mbar de presión total.
- b) Empleo del aire en la estabilización frente a la oxidación de las partículas de hierro generadas por pirólisis láser.
- c) Estudio del efecto de las variables del proceso sobre el tamaño de las nanopartículas de hierro.
- c) Síntesis de aleaciones Fe/Co por pirólisis láser de mezclas de pentacarbonilo de hierro y octacarbonilo de dicobalto disueltos en tolueno.

**2) Descripción del dispositivo experimental.**

En la figura 1 figura el esquema del aparato empleado con la descripción de sus componentes.

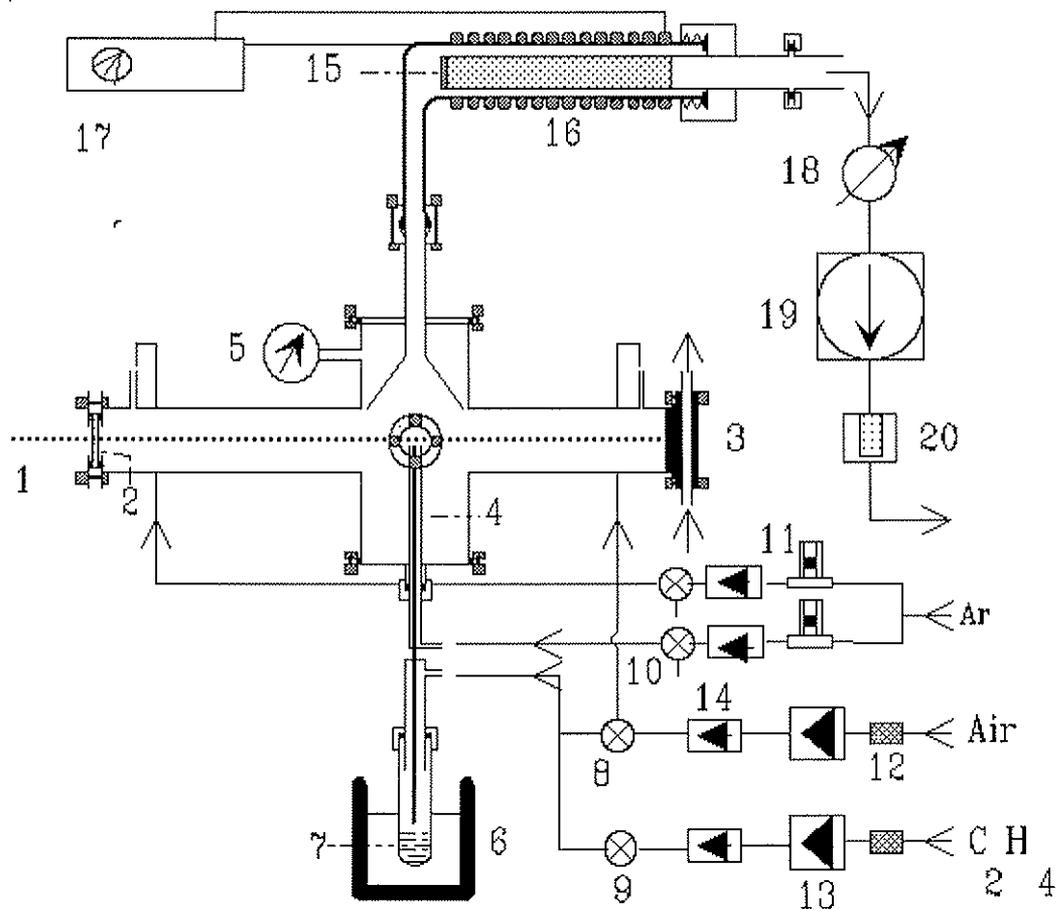


FIGURA 1

Descripción del equipo de pirólisis láser.

- 1) Haz láser (4mm diámetro)
- 2) Ventana de entrada ZnSe
- 3) Blanco refrigerado por agua
- 4) Boquilla de entrada del reactivo gas o aerosol
- 5) Manómetro
- 6) Generador aereosoles PYROSOL 7901 (RBI Instrumentation et Mesure)
- 7) Precursor líquido
- 8) Válvula de tres vías
- 9) Válvula
- 10) Válvula con venteo a la atmósfera
- 11) Rotámetro
- 12) Filtro
- 13) Controlador másico de flujo
- 14) Válvula antirretorno
- 15) Filtro colector de polvos
- 16) Resistencia calefactora
- 17) Controlador de temperatura del filtro colector de polvos
- 18) Válvula de regulación de presión
- 19) Bomba de vacío
- 20) Filtro para la eliminación de nieblas de aceite

Durante el período de tiempo mencionado hemos mejorado el sistema preexistente mediante la instalación y puesta a punto un sistema de producción de aerosoles PYROSOL, que permite nebulizar e introducir en la célula de pirólisis cualquier tipo de mezcla líquida respetando la composición de la misma, evitando así el inconveniente que representa la destilación selectiva del componente más volátil de la mezcla cuando se vaporizan disoluciones. En la figura 2 se muestra en detalle la cámara de pulverización y la bureta de alimentación del equipo. Hay que mencionar que se ha tenido que adaptar el uso de la bureta de alimentación al trabajo con presión reducida. Para ello se construyó un dispositivo que permite igualar la presión entre la bureta de alimentación y la cámara de nebulización.

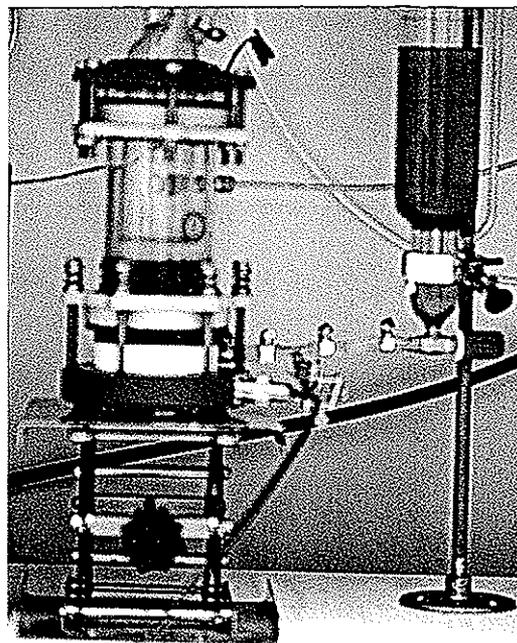


FIGURA 2 Cámara de nebulización y bureta de alimentación del PYROSOL 7901

### **3) Estudio de las condiciones de flujo de gas portador y densidad de potencia del láser que dan lugar a la producción de nanopartículas de hierro por pirólisis láser del pentacarbonilo de hierro a 200, 400 y 700 mbar de presión total.**

Anteriores experimentos de pirólisis láser de mezclas de vapores de pentacarbonilo de hierro y etileno, (el etileno se emplea porque absorbe la frecuencia de emisión del láser de CO<sub>2</sub> calentando la mezcla) habían mostrado que se producía hierro metal cuando la zona de reacción permanecía oscura mientras que se producía carburo de hierro (Fe<sub>3</sub>C, cohenita) cuando se observaba coloración rojo oscuro en la zona de reacción. Como quiera que por sus propiedades magnéticas nos interesaba más el hierro que la cohenita, hemos planteado y ejecutado una serie de experimentos para determinar las condiciones experimentales en las que se tiene una zona de reacción oscura. Para ello a una presión y flujo de etileno determinados, manteniendo el recipiente de precursor a temperatura ambiente subíamos la potencia del láser hasta observar aparición de polvo y después hasta la aparición de coloración. En la figura 3 se representan los resultados obtenidos a 200, 400 y 700 mbar de presión total, en el eje de abscisas se representan los flujos de etileno expresados en cm<sup>3</sup> medidos en condiciones "standard" (sccm) y en ordenadas la densidad de potencia del láser ( $\rho$ ) calculada como el cociente entre la potencia en vatios y la sección del haz en cm<sup>2</sup>. La curva superior ( $\rho_{MAX}$ ) representa la aparición de coloración en la llama y la inferior ( $\rho_{MIN}$ ) el comienzo de la pirólisis quedando definida entre ambas curvas el conjunto de condiciones experimentales que dan lugar a la producción de hierro metal. Es interesante hacer notar que la anchura de la zona útil de pirólisis aumenta con la presión y que para cada presión existe un flujo de etileno para el que el ancho de la zona oscura es mínimo, este flujo depende sólo ligeramente de la presión estando en torno de los 5-15sccm.

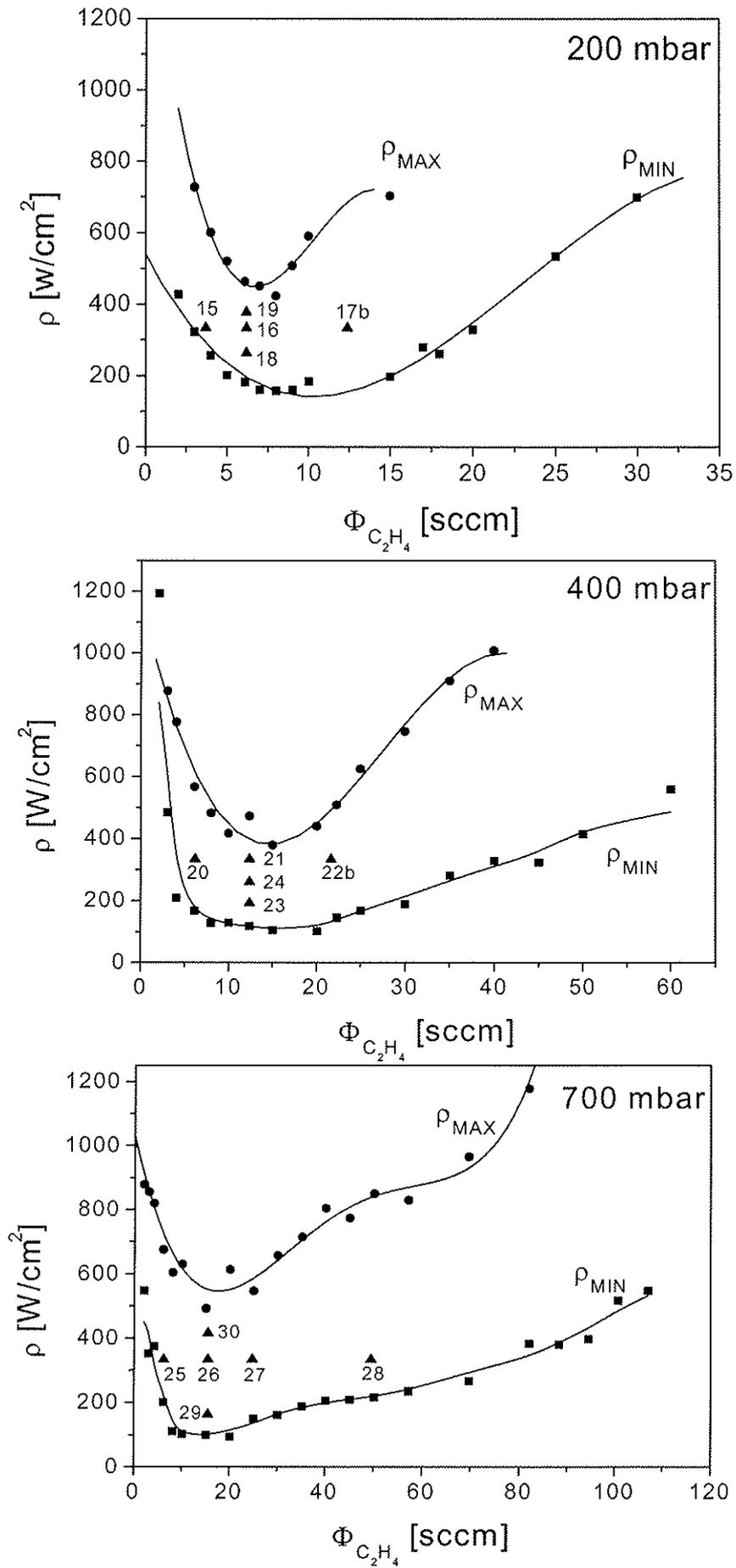


FIGURA 3. Zonas de pirólisis oscura en el sistema  $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{-C}_2\text{H}_4$  con indicación de las muestras sintetizadas

#### **4) Empleo del aire en la estabilización frente a la oxidación de las partículas de hierro generadas por pirólisis láser**

Uno de los principales problemas de la síntesis de partículas metálicas es evitar la oxidación violenta de las mismas por efecto del oxígeno atmosférico. Para paliar este problema se suele proceder a una oxidación suave de las mismas, ya sea durante el proceso de síntesis o bien en una etapa posterior, con el fin de formar una capa de óxido superficial que aisle a las partículas de la atmósfera. En experimentos previos hemos observado que la oxidación suave del producto obtenido inmediatamente antes de la extracción da lugar fácilmente a la agregación de las partículas, por ello hemos optado por una ligera oxidación en continuo de las partículas mediante la introducción de una pequeña proporción de aire en la atmósfera de argón presente en la cámara de reacción. El objetivo de esta serie de experimentos era evaluar la proporción mínima de aire necesaria. En la tabla 1 se describen las condiciones experimentales empleadas. La composición del reactivo es  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  10%, tolueno 90% en forma de aerosol. Este fue generado mediante un PYROSOL 7901 sintonizado en potencia y frecuencia para alcanzar la máxima productividad. La presión total se ha mantenido constante a lo largo de esta serie de experimentos a 400 mbar. Durante el proceso de nebulización se calienta el reactivo pasándose de 23°C a 37°C. En la figura 4 se representan en una escala de intensidades arbitraria los difractogramas de polvo de las muestras obtenidas.

	Potencia del láser [W]	Flujo de gas portador (etileno) [sccm]	Flujo axial de argón [sccm]	Flujo de ventana		Consumo [g/hr]	Producción [g/hr]	Identificación DRX y tamaño Sherrer [nm]
				Argón [sccm]	Aire [sccm]			
FE98	28.4	61	200	750	80	22.3	0.174	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5) $\alpha$ -Fe (9)
FE99	28.5	61	200	750	25	9.7	0.202	$\alpha$ -Fe (10) $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)
FE100	28.2	61	200	750	11	14.6	0.186	$\alpha$ -Fe (10) $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3) Fe <sub>3</sub> C (18)
FE101	19.5	61	200	750	0	12.14	0.190	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (32) $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (16)
FE102	29.5	61	200	750	5	11.78	0.219	Fe <sub>3</sub> C (16) $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)
FE103	29.2	61	200	750	2	10.83	0.198	Fe <sub>3</sub> C (18) $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)
FE104	20.0	61	200	750	5	14.10	0.164	$\alpha$ -Fe (9) $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)

Tabla 1 Condiciones experimentales de los experimentos de pirólisis láser realizados introduciendo en la cámara distintas proporciones de aire

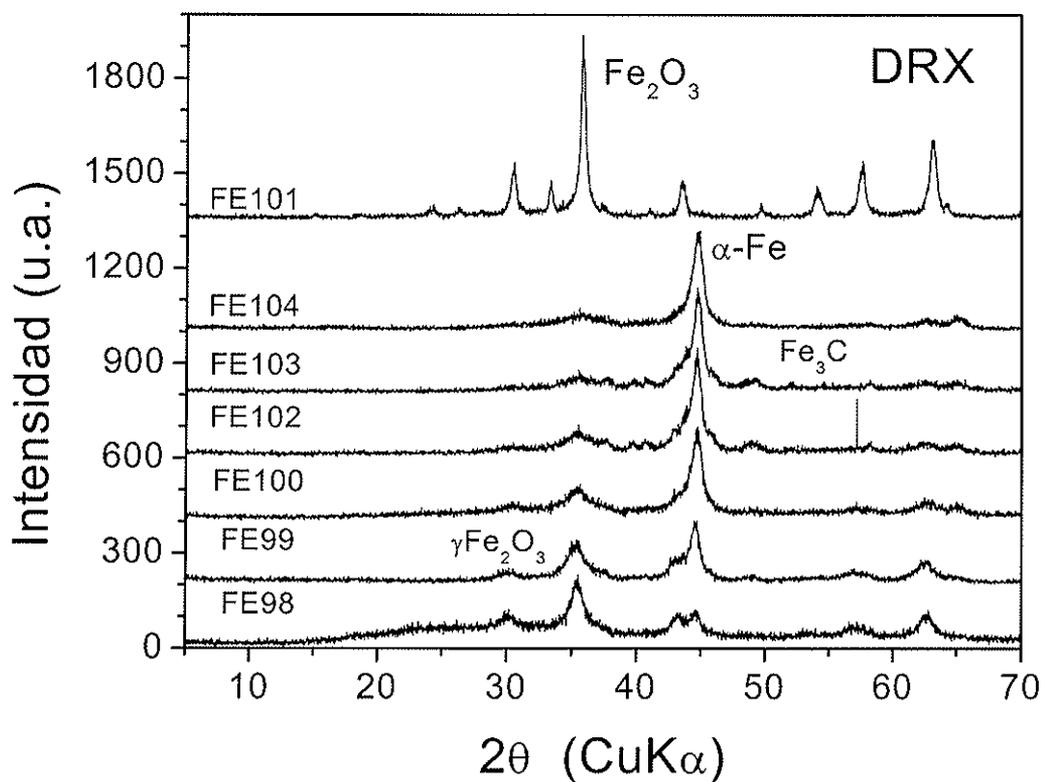


FIGURA 4 Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos

Salvo en los casos Fe102 y Fe103 donde se formó el carburo de hierro, todas las demás muestras pueden interpretarse como mezclas de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y hierro metal, variando directamente la proporción de maghemita con la cantidad de aire empleado. Hemos mostrado también el caso extremo de la muestra FE101 donde se inflamó completamente el material dando como resultado una mezcla de óxidos de hierro. En todos los casos donde se pudo aplicar la ecuación de Debye-Sherrer al pico del hierro ha podido observarse un tamaño cristalino de 10nm, consideramos por consiguiente que este es el tamaño de cristal formado inicialmente en la zona de reacción. Dependiendo si domina la oxidación o la carburización de dichos cristales de hierro, (potencia del láser demasiado alta), obtendremos de forma simultánea cristales de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  más pequeños que los originales de hierro o cristales de  $\text{Fe}_3\text{C}$  mayores que los originales.

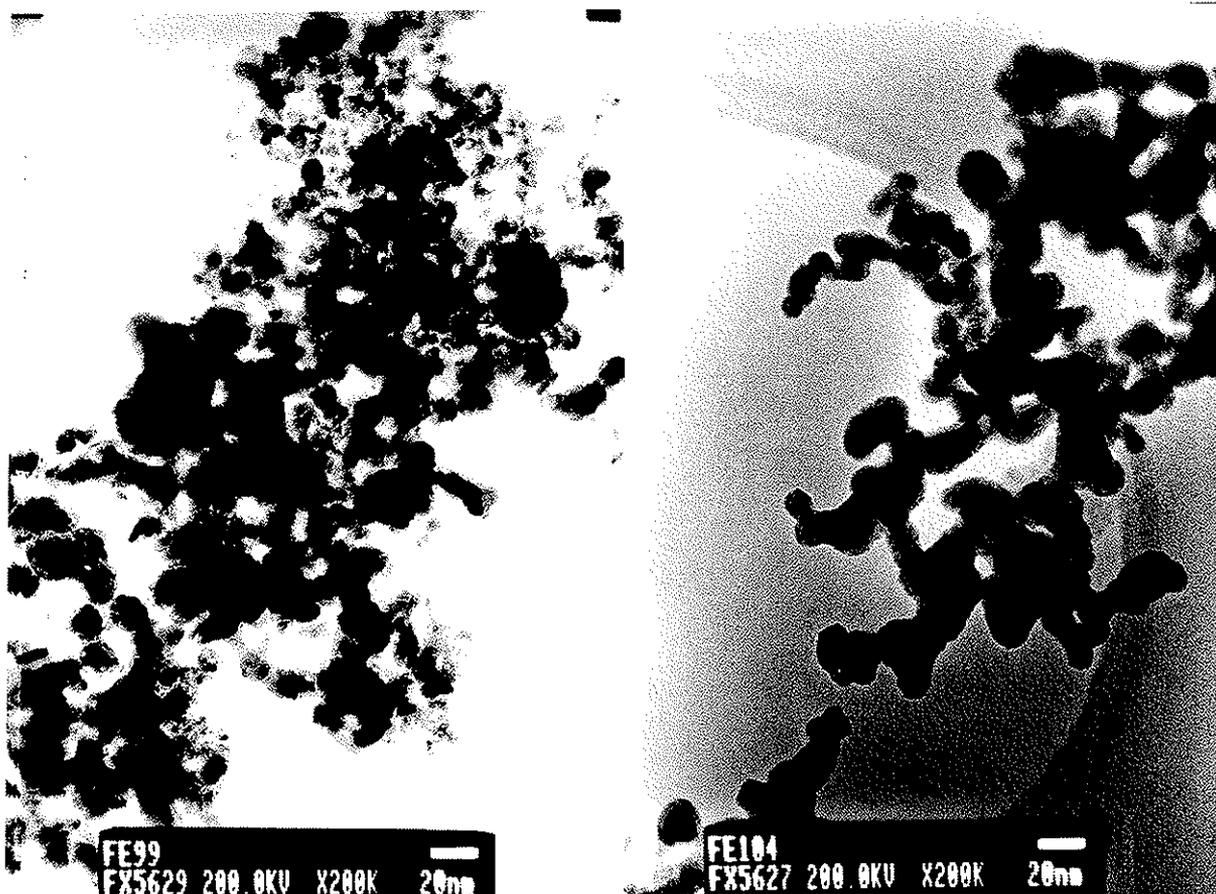


FIGURA 5 Microfotografías TEM de dos muestras obtenidas bajo diferentes condiciones de oxidación

En la figura 5 se muestran dos microfotografías TEM de una muestra muy oxidada (FE99) y otra menos oxidada la (FE104) obtenida con un flujo de aire mucho menor. Puede apreciarse en esta última que las partículas de hierro tienen un tamaño aproximadamente igual al del cristal determinado a partir de la anchura del pico de difracción y son por tanto monocristalinas. El óxido de hierro presente se encuentra recubriendo las partículas, como el grosor de dicha capa es también similar al del dominio del cristal, concluimos que también el óxido tiene un carácter aproximadamente monocristalino. En la microfotografía correspondiente a la muestra FE99, puede verse que la oxidación ha aumentado y que una parte de la muestra ya está formada por partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sueltas, más pequeñas que las metálicas originales. Tenemos pues que un exceso de aire de oxidación da lugar a una disgregación parcial de la muestra, con aumento de heterogeneidad química y de tamaño de partícula de la misma.

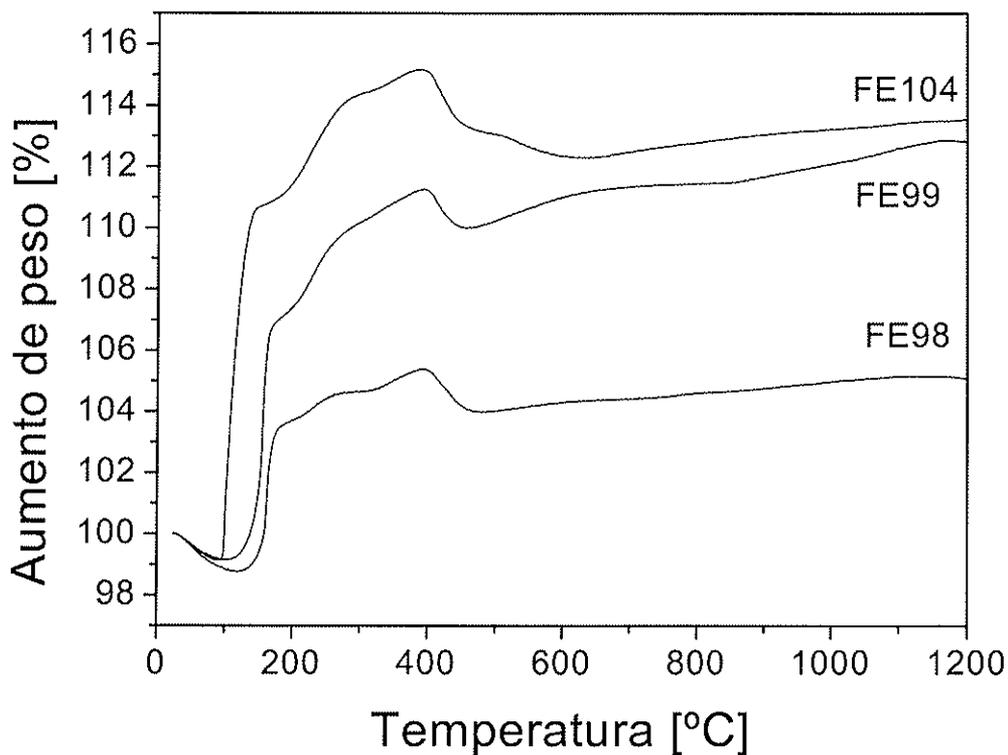


FIGURA 6. Termogramas de las muestras obtenidas con diferentes condiciones de oxidación

En la figura 6 se representan algunos termogramas de los materiales obtenidos. Las condiciones de los mismos son atmósfera de aire estático, velocidad de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y entre 13 y 26mg de muestra. Observamos que además del aumento esperado de peso tanto mayor conforme menos oxidada estuviera inicialmente la muestra, la oxidación empieza a menores temperaturas en las muestras menos oxidadas FE99, FE104 que en la FE98. Los máximos que se observan son atribuibles a la presencia de materia orgánica en la muestra (probablemente restos de tolueno) que se eliminan parcialmente por combustión con el aumento de temperatura. Dicha materia orgánica no se elimina completamente durante el proceso de calentamiento y da al producto calcinado una coloración gris, pese a haber sido identificado como hematites por difracción de rayos X.

#### **4) Efecto de las variables del proceso de pirólisis sobre el tamaño de las partículas de hierro obtenidas**

Tomando como referencia la proporción de aire en el gas de llenado de la cámara de pirólisis necesaria para la estabilización de las partículas ( $\Phi_{\text{argon}}/\Phi_{\text{aire}}=150$ ) obtenida en los experimentos descritos en el punto 3 de esta memoria. Se han efectuado una serie de experimentos de síntesis ( figura 3) para tratar de averiguar el efecto de la presión densidad de potencia de láser y flujo de etileno sobre el tamaño de las partículas de hierro obtenidas. En la tabla 2 figuran las condiciones experimentales empleadas.

**TABLA 2**

**P=200mbar**

	Densidad de potencia del láser [W/cm <sup>2</sup> ]	Flujo de gas portador (etileno) [sccm]	Flujo axial de argón [sccm]	Flujo de ventana		Consumo [g/hr]	Producción [g/hr]	Identificación DRX y tamaño Sherrer [nm]
				Argón [sccm]	Aire [sccm]			
15	334	3.7	13	220	2	0.30	0.084	α-Fe (3.0) γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.2)
16	334	6.2	19	220	2	0.35	0.099	α-Fe (6.2) γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.1)
17b	334	12.4	40	220	2.2	0.54	0.152	α-Fe (4.5) γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.4)
18	265	6.2	19	220	3.2	0.41	0.116	α-Fe (6.0) γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.1)
19	378	6.2	19	220	3.2	0.44	0.123	α-Fe (6.1) γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.6)

**P=400mbar**

20	334	6.2	20	220	2	0.20	0.075	α-Fe (5.2) γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.7)
21	334	12.4	41	220	2.3	0.29	0.080	α-Fe (8.0) γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6.0)
22b	334	21.7	70	220	2.5	0.36	0.100	α-Fe (5.6) γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.4)
23	193	12.4	41	220	2.2	0.26	0.073	α-Fe (4.9) γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.5)
24	261	12.4	41	220	2.2	0.29	0.082	α-Fe (6.2) γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4.4)

**P=700mbar**

25	334	6.2	20	220	2	0.16	0.044	α-Fe (5.2) γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0)
26	334	15.5	50	220	2.3	0.19	0.054	α-Fe (7.1) γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.5)
27	334	24.8	81	220	2.7	0.23	0.064	α-Fe (6.0) γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4.5)
28	334	49.6	163	220	3.5	0.31	0.086	α-Fe (6.0) γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0)
29	164	15.5	50	220	2	0.19	0.054	α-Fe (7.9) γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.3)
30	416	15.5	50	220	2.3	0.20	0.057	α-Fe (10.1) γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6.7)

En la tabla 3 figuran los los tamaños de partícula obtenidos por microscopía electrónica de transmisión.

**TABLA 3**

**P=200mbar**

	<b>Tamaños de partícula observados por TEM en nm</b>			
	Núcleos de hierro	Capa protectora de óxido	Población de óxido 1 ( <i>Fe equiv.</i> )	Población de óxido 2
<b>15</b>	4.8	3.7	8.5 (6.5)	3
<b>16</b>	3.9	4	8.2 (6.2)	-
<b>17b</b>	3.6	3.2	11.3 (8.4)	-
<b>18</b>	2.8	4	9.0 (6.8)	5.1
<b>19</b>	4.2	4	9.5 (7.2)	2.7

**P=400mbar**

<b>20</b>	2.3	3.3	8.8 (6.7)	-
<b>21</b>	3.1	4	11.6 (8.8)	-
<b>22b</b>	3.8	3.8	10.3 (7.8)	-
<b>23</b>	3.4	4	9.7 (7.8)	4.3
<b>24</b>	3.3	4.4	10 (7.6)	-

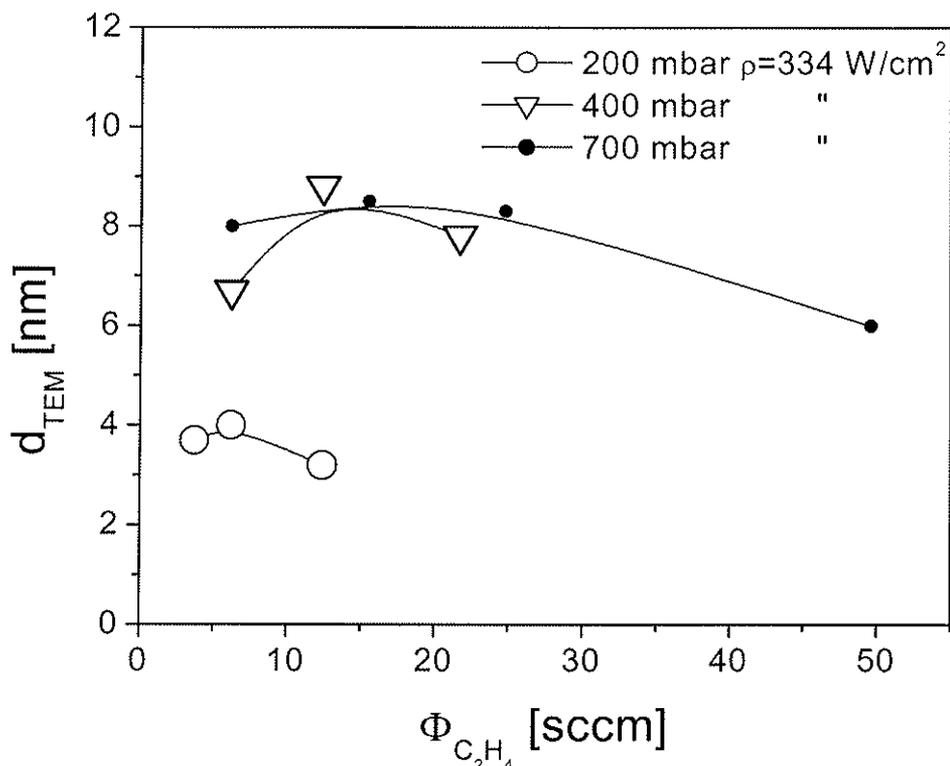
**P=700mbar**

<b>25</b>	2	3.8	10.5 (8.0)	-
<b>26</b>	4	3.7	11.2 (8.5)	3.2
<b>27</b>	-	-	10.9 (8.3)	4.8
<b>28</b>	-	-	9.4 (7.2)	4.9
<b>29</b>	2.8	4.6	10.8 (8.2)	5.4
<b>30</b>	-	-	12.9 (9.8)	3

Tanto los difractogramas de rayos X y de electrones como la escasez de núcleos de hierro (más oscuros) en las imágenes por TEM nos indican que las muestras obtenidas están excesivamente oxidadas. Si consideramos que las condiciones de oxidación son aproximadamente las mismas en todos los experimentos, podemos considerar el tamaño de cristalito de hierro residual (obtenido aplicando la ecuación de Sherrer) es proporcional al

tamaño inicial de la partícula, a este tamaño lo denominaremos  $d_{DRX}$ . Como acabamos de comentar la microscopía electrónica de transmisión muestra unos pocos restos de hierro y en general dos poblaciones de partículas de maghemita, poco puede quedar de las partículas de hierro originales ya que tal como mencionamos en el apartado anterior durante la oxidación la partícula tiende a disgregarse. Para tratar de reconstruir aproximadamente el tamaño original de la partícula, podemos considerar que las partículas de óxido de la población de mayor diámetro se corresponden con partículas de hierro que no se han disgregado al oxidarse, considerando las densidades del hierro  $7.86\text{g/cm}^3$  y de la maghemita  $4.87\text{g/cm}^3$  puede calcularse fácilmente que una esfera de  $1\text{nm}$  de diámetro de maghemita se corresponde con una de  $0.765\text{nm}$  de hierro. En la tabla 3 figuran en cursiva los diámetros de partícula de hierro equivalente que denominaremos  $d_{TEM}$ .

En la figura 7 se muestran los tamaños  $d_{TEM}$  y  $d_{DRX}$  en función del flujo de etileno, puede observarse que tras un aumento inicial del tamaño de partícula con el aumento del flujo de etileno le sigue una disminución del mismo. En la figura 8 se muestran los tamaños  $d_{TEM}$  y  $d_{DRX}$  en función de la densidad de potencia del láser, se observa un aumento aproximadamente lineal del tamaño de partícula con la densidad de potencia del láser.



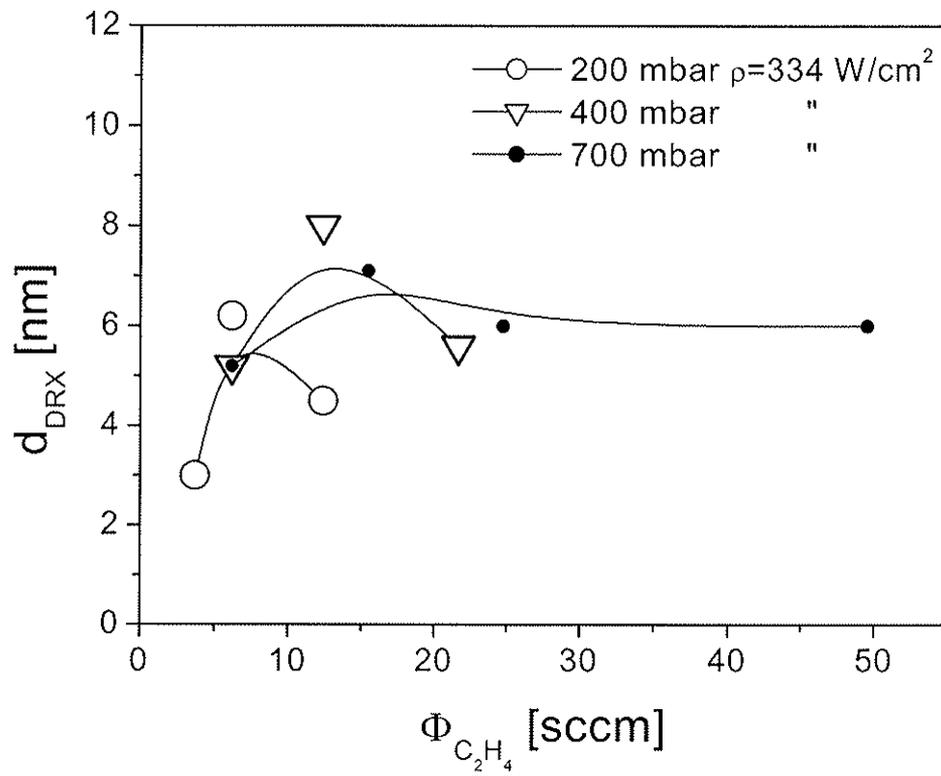
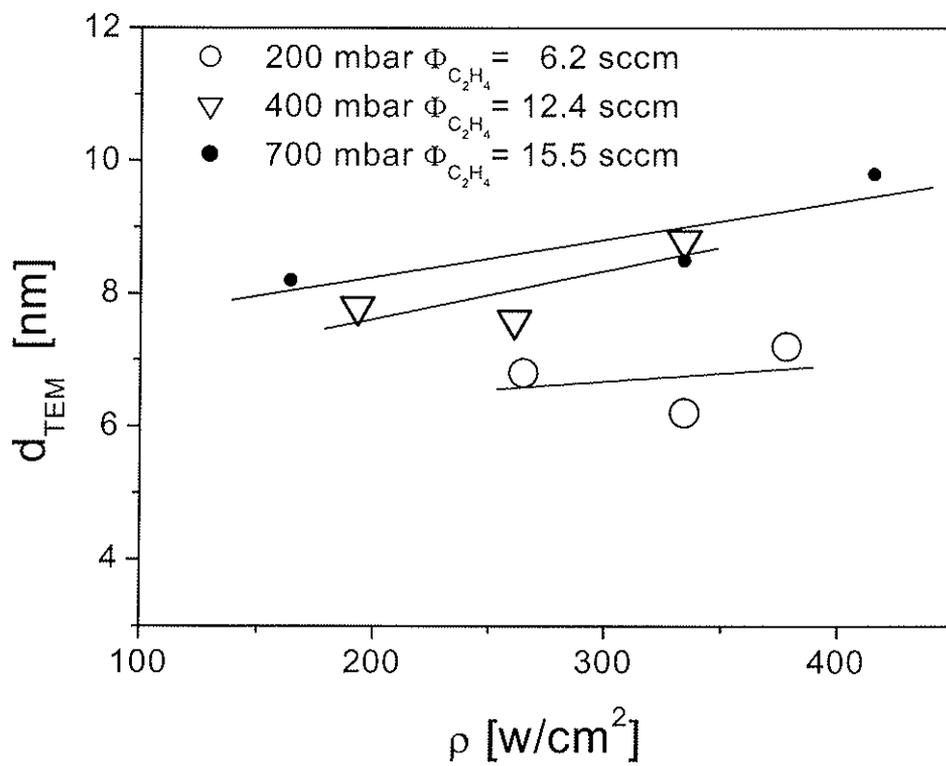


Figura 7. Tamaños de partícula de hierro estimados en función del flujo de etileno



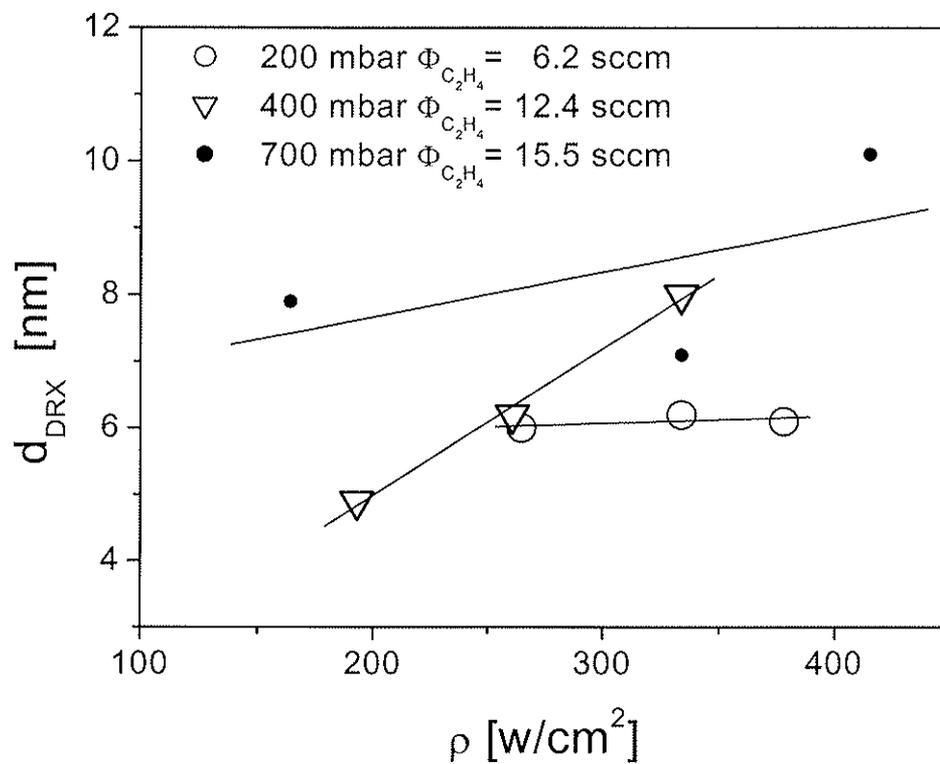


Figura 8. Tamaños de partícula de hierro estimados en función de la densidad de potencia

El aumento lineal del diámetro de la partícula con la densidad de energía empleada se ha observado en la pirólisis láser del  $\text{SiH}_4$  para obtener nanopartículas de silicio (Dr. S.Martelli, comunicación personal). El efecto del flujo es más complejo, la presencia de un máximo nos indica que hay dos factores contrapuestos, uno influye más a bajos flujos y otro más a flujos altos. En mi opinión creo que el aumento de tamaño en los flujos de etileno bajos es de tipo térmico (parecido al efecto de la potencia de láser) mientras que a altos flujos de etileno es la disminución del tiempo de residencia la posible causante de la disminución del tamaño de partícula.

**5) Síntesis de aleaciones Fe/Co por pirólisis láser de mezclas de pentacarbonilo de hierro y octacarbonilo de dicobalto disueltos en tolueno**

Se ha pirolizado una disolución formada por 30.12g  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , 27.07g  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  y 587cc de tolueno preparada en una caja de guantes en ausencia de oxígeno. La disolución obtenida tenía una concentración global del 10% en peso de la mezcla de carbonilos, y una proporción equiatómica de hierro y cobalto. Efectuamos la pirólisis en condiciones similares a las del experimento FE104 pero con potencias de láser de 20.3W, 26.3W y 29.8W. En ninguno de los tres casos se pudo obtener la aleación debido a que se descompuso el carbonilo de cobalto completamente en la cámara de nebulización por efecto de los ultrasonidos.

Se han repetido los anteriores experimentos empleando una cubeta de ultrasonidos de muy poca potencia (15W en el transductor) para evitar la descomposición de la disolución precursora. Los experimentos efectuados figuran en la tabla 4. En todos los casos se ha empleado un haz expandido de 11 mm de diámetro y se ha alimentado el aerosol a través de una boquilla de 7.3mm de diámetro

TABLA 4

	Densidad de potencia del láser [ $\text{W}/\text{cm}^2$ ]	Flujo de gas portador (etileno) [sccm]	Flujo axial de argón [sccm]	Flujo de ventana		Consumo [g/hr]	Producción [g/hr]	Identificación DRX y tamaño Sherrer [nm]
				Argón [sccm]	Aire [sccm]			
<b>FECO6</b>	116	57	205	750	13	1.892	0.056	FeCo (11) CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (7.5) Fe <sub>3</sub> C (12.5)
<b>FECO7</b>	97	57	205	750	13	1.873	0.052	FeCo (10) CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (4.6) Fe <sub>3</sub> C (11.3)
<b>FECO9</b>	42	57	205	750	5	1.897	0.030	FeCo (9.1) CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2.3)
<b>FECO8</b>	25	57	205	750	5	2.354	0.017	FeCo (5.1) CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2.9)

En la figura 9 están los difractogramas de polvo obtenidos, puede observarse la fase dominante en todos los casos es el compuesto intermetálico ordenado FeCo (wairauita) con impurezas de la ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_3\text{C}$  (cohenita) en los casos en que se elevaba la potencia de irradiación.

El análisis por TEM de las muestras FECO8 y FECO9 (figura 10) da tamaños de partícula de  $9\pm 2\text{nm}$  para la FECO8 y  $12\pm 1$  para la FECO9, esta última imagen se ha tomado a mayor resolución y permite medir el grosor de la capa de óxido protectora de 2nm. Si sumamos los

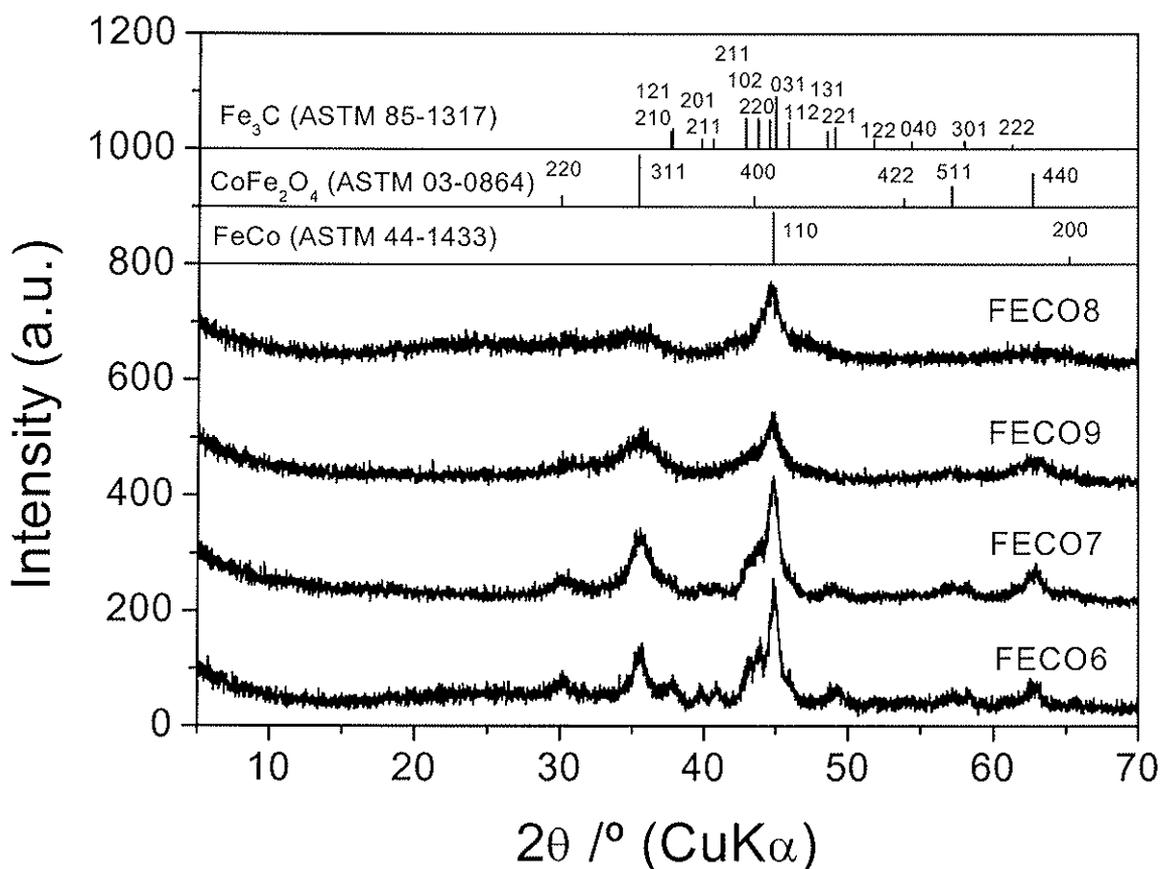


Figura 9. Difractogramas de las muestras de Fe-Co y fichas ASTM reacionadas

tamaños de cristalito obtenidos de la anchura de las líneas de difracción

( $d_{\text{part}} = d_{\text{FeCo}} + 2d_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$ ) obtenemos unos tamaños de partícula de 10.9nm para la FECO8 y 13.7nm para la FECO9 ello indica que se trata de partículas monocristalinas, además el grosor medido por TEM de la capa de oxido protectora coincide con el tamaño de cristalito

del  $\text{CoF}_2\text{O}_4$ . Es interesante hacer notar que en estas primeras síntesis de FeCo al igual que en el caso del hierro metal también se observa un aumento de tamaño de partícula con la potencia del láser empleada.

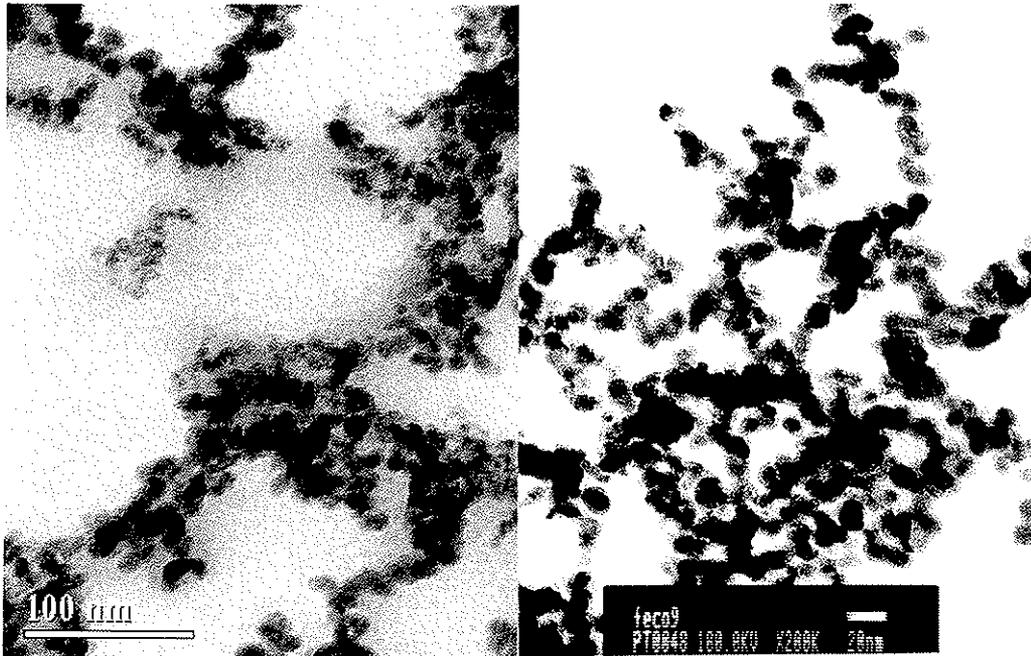


Figura 10. Imágenes TEM de las muestras FECO8 y FECO9

## 6) Conclusiones

La cantidad de aire necesaria para la estabilización frente a la oxidación de las partículas de hierro generadas en el proceso de pirólisis láser del pentacarbonilo de hierro es variable para cada experimento y depende de la productividad del proceso. No se puede extrapolar de unas condiciones a otras. Es imprescindible efectuar un experimento tentativo con exceso de oxígeno para poder calcular la productividad y estimar el tamaño de partícula. De esta forma se podrá estimar la cantidad de oxígeno necesaria para recubrir las partículas con la capa de 2nm de óxido necesaria para su estabilización.

Se pueden preparar partículas metálicas tanto de hierro metal como de FeCo de tamaños variables en escala nanométrica actuando sobre la potencia del láser, con la única limitación de la formación del carburo de hierro obtenido por la descomposición del etileno a altas densidades de potencia.

Madrid 1 de Diciembre de 2000

A handwritten signature in blue ink, consisting of several overlapping, sweeping strokes that form a cursive name.

Fdo. Sabino Veintemillas Verdaguer

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid CSIC