

I.2-ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LA FASE OBTENIDA A PARTIR DEL $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Fe}$ Y $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Sr}$ OBTENIDA POR EL MÉTODO POLIOL

F. N. Tenorio^{a*}, F. Sánchez-De Jesús^a, A. M. Bolarin-Miró^a, N. Menéndez^b, P. Vera-Serna^c, R. L. Palomino^a, A. Barba^d

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
fsanchez@uaeh.edu.mx

^bDepartamento de Química Física Aplicada, Facultad de Ciencias, UAM, Madrid, España.

^cDivisión de Ingenierías, UPT, Tecámac Estado de México.

^dDivisión de Ingeniería Mecánica e Industrial, Facultad de Ingeniería, UNAM, Ciudad de México.

* Autor de correspondencia: felipe_n_58@hotmail.com

RESUMEN

Se propone que durante la síntesis de hematita dopada con estroncio, el ion Sr^{2+} se incorpora a la estructura cristalina de la fase magnetita y coexisten dos fases (hematita y magnetita). Para confirmar lo anterior se sintetizaron dos tipos de polvos, una fase pura de hematita y una fase de hematita dopada con estroncio empleando cantidades estequiométricas. En este estudio se presenta la caracterización de la estructura cristalina y las propiedades magnéticas sobre ambas muestras. Para la muestra sin estroncio, los resultados por Difracción de Rayos X muestran sólo la fase Fe_2O_3 , pero al agregar estroncio se observan dos fases la hematita y magnetita. En la caracterización magnética de la muestra sin estroncio se observan una curva de histéresis correspondientes a un material ferrimagnético con magnetización relativamente baja (1 emu/g) típica de la hematita, pero con campo coercitivo amplio, para la muestra con estroncio, la curva de histéresis de la muestra con estroncio confirma la coexistencia de dos fases. Ninguna caracterización aporta información acerca del efecto del ion estroncio, sin embargo, se puede indagar que el estroncio se introduce en la fase magnetita. La técnica de espectroscopia Mössbauer del polvo sin estroncio, muestra únicamente un sextete correspondiente a la fase hematita.

Palabras Clave: Método polioliol, hematita, DRX, Magnetización, Espectroscopia Mössbauer.

ABSTRACT

We proposed that during the synthesis of Sr doped hematite, the Sr ion is introduced into the crystal structure of the magnetite and coexist two phases (hematite and magnetite). To confirm the previous statement, we synthesized two kind of powder, for a hand one pure phase of hematite and for the other hand the Sr doped hematite. In this study is presented the characterization of crystal structure and the magnetic properties of both samples. The X Ray Diffraction study of the sample without strontium

shows only a Fe_2O_3 phase, but the sample with strontium shows two phases (hematite and magnetite). The magnetic characterization of the sample without strontium indicates that the material is a ferromagnetic material with low magnetization (1 emu/g), this behavior is typical of hematite. The hysteresis loops of sample with strontium confirm the coexistence of two phases. Any characterizations provide information of Sr ion but we can suppose that the strontium is into the crystal structure of magnetite. The Mössbauer spectroscopy of sample without strontium shows only a sextet of hematite.

Keywords: Polyol method, hematite, XRD, Magnetization Mossbauer Spectroscopy

1. INTRODUCCIÓN

La hexaferrita de estroncio $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ con estructura tipo magnetoplumbita es ampliamente utilizada para aplicaciones tecnológicas, como motores eléctricos, altavoces, juguetes etc. la importancia de este material puede ser explicada por su bajo precio, sus razonables rendimientos magnéticos y al amplio rango de aplicaciones [1,2].

Trabajos previos indican que para obtener la hexaferrita se requiere pasar por la fase hematita Fe_2O_3 y óxido de estroncio SrO [3], sin embargo, el SrO tiene facilidad de formar SrCO_3 al contacto con el ambiente [4]. Otra opción es que el estroncio se introduzca dentro de la estructura Fe_2O_3 con estructura romboédrica (R-3c) y constantes hexagonales $a=b=5.038$, $c=13.772$ y $Z=6$ [5], pero al introducirse el estroncio dentro de la estructura provocaría vacancias debido al cambio de estado de oxidación del Sr^{2+} y Fe^{3+} . Una tercera opción es que, durante la formación de la hexaferrita de estroncio, coexistan la fase hematita y magnetita dopada con estroncio (SrFe_2O_4) [6] pero existe incertidumbre debido a la diferencia de entalpías de formación de ambas fases.

En el presente escrito se reporta el efecto del estroncio en la fase hematita, obtenida tras la síntesis por el método polioliol asistido por tratamiento térmico a 500°C .

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepararon dos muestras, cada una se disolvió en 100 mL de dietilenglicol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$, Sigma Aldrich 99.9%), utilizando cantidades estequiométricas de acetato de estroncio (Sigma Aldrich, pureza de 99.9%) y acetato de hierro (Sigma Aldrich, pureza de 99%), siguiendo el mecanismo de reacción propuesto [7]. En la primera muestra se disolvió acetato de hierro con acetato de estroncio, mientras que en la segunda, solo se disolvió acetato de hierro.

Cada solución fue agitada a 700 rpm durante 5 min a 50°C para obtener una mezcla completamente homogénea, posteriormente se calentó a 150°C durante 30 minutos con la finalidad de fomentar la nucleación, posteriormente se calentó a temperatura de ebullición del dietilenglicol (245°C) para generar el crecimiento de partícula, la solución se mantuvo a esa temperatura con agitación durante 90 minutos. Al culminar, la solución obtenida enfrió a temperatura ambiente y se centrifugó a 12,000 rpm durante 30 minutos realizando 2 lavados con etanol. Posteriormente, el etanol fue evaporado a 80°C .

Los polvos obtenidos fueron tratados térmicamente a 500°C para fomentar la formación de la hematita (Fe_2O_3), posteriormente los polvos se analizaron por Difracción de Rayos X, utilizando un difractómetro marca Bruker D8 advance con radiación de $\text{CuK}\alpha$. Los patrones de difracción se obtuvieron en un intervalo de 15-80° (2θ) con incrementos de 0.02 y se analizaron mediante Refinamiento Rietveld para conocer los parámetros de red.

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

La espectroscopia Mössbauer fue utilizada para determinar el efecto de los iones de estroncio sobre los iones de hierro dentro de la estructura cristalina. El espectro fue obtenido a temperatura ambiente usando un espectrómetro convencional con fuente de 50-mCi ^{57}Co (Rh). El análisis se realizó utilizando el software NORMOS, la calibración de energía fue calculada con una muestra de $\alpha\text{-Fe}$ (6 μm).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra los patrones de difracción correspondientes a los polvos obtenidos por poliol y tratados térmicamente a 500° C. Tal como se observa, en la muestra sin estroncio solo se encuentra presente la fase hematita (Fe_2O_3), mientras que el patrón de difracción de la muestra con estroncio muestra las fases hematita y magnetita (Fe_3O_4). Aunque ambas muestras fueron preparadas en condiciones similares, la muestra con Sr tratada térmicamente a 500°C no se transformó completamente en la fase hematita, por tal razón es posible indagar que el estroncio agregado en la muestra, modifica la temperatura que se requiere para alcanzar la fase hematita, de igual manera se observa que el tamaño de cristal es más pequeño que en la muestra donde no se agregó estroncio.

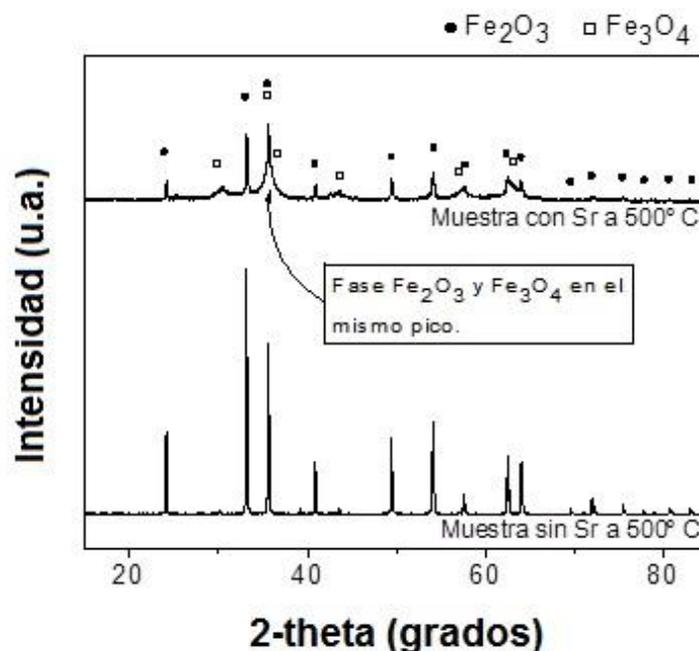


Figura 1. Patrones DRX de las muestras tratadas a 500°C.

En la figura 2 se aprecia el estudio magnético de las muestras tratadas a 500°C. Aunque el patrón de difracción de la muestra sin estroncio indica una fase completamente pura de Fe_2O_3 , la curva de histéresis muestra un material magnéticamente duro con baja magnetización, este resultado no es congruente ya que la hematita generalmente posee una magnetización baja con un campo coercitivo cercano a 0 Oe. La curva de histéresis correspondiente a la muestra en la cual se agregó estroncio muestra un material magnéticamente blando con magnetización de saturación específica ($M_{s\text{específica}}$) de 29.22 emu/g, este valor es considerablemente bajo en comparación a la magnetita pura (80 emu/g) y superior a la hematita (1 emu/g). El valor de $M_{s\text{específica}}$ puede ser explicado con ayuda de la teoría de mezclas, donde se menciona que esta propiedad depende del porcentaje de fases contenidas en el polvo, esto es comprobable con los resultados por DRX mostrados anteriormente ya que se observa la presencia de la fase Fe_2O_3 y Fe_3O_4 .

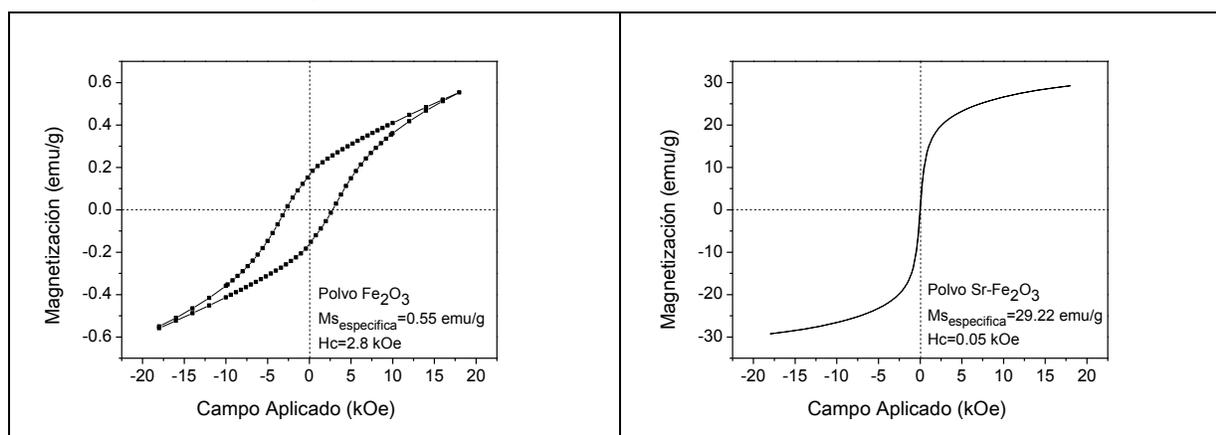


Figura 2. Estudio magnético de las muestras tratadas a 500°C.

Adicionalmente se caracterizó la muestra sin Sr^{2+} por espectroscopia Mössbauer para identificar si existen variaciones en los sitios intersticiales del Fe^{3+} . La figura 3 muestra el espectro de la muestra que no posea estroncio, la cual fue ajustada con un sextete con relación en intensidad de 3:2:1:1:2:3.

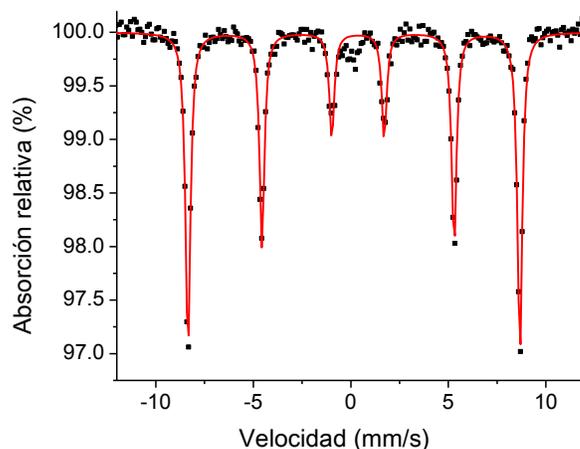


Figura 3. Espectroscopia Mössbauer de la muestra sin Sr.

La tabla 1 muestra los parámetros hiperfinos obtenidos al ajustar los resultados del polvo sin estroncio. El valor de Bhf es el campo magnético hiperfino, ISO representa el desdoblamiento isómero, QUA es el desdoblamiento cuadrupolar y el WID indica el ancho del pico simulado. El valor de ISO indica que los iones presentes en el polvo están en estado de oxidación 3+. El valor del cuadrupolo en negativo indica que la orientación del núcleo está a lo largo del eje x o y, típico de la hematita.

Tabla 1. Parámetros de Mössbauer del polvo sin estroncio.

Fe ₂ O ₃	
WID	0.3017
ISO	0.2641
QUA	-0.2103
BHF	52.7230

4. CONCLUSIONES

Se sintetizó la hematita a partir del acetato de hierro mediante el método poliol asistido por tratamiento térmico a 500°C, el procedimiento se repitió agregando estroncio y se obtuvieron las fases hematita y magnetita. Por lo cual se propone que el estroncio se encuentra dentro de la fase Fe₃O₄ y pueden coexistir estas fases ya que el estroncio altera la entalpia de formación de la fase magnetita. El campo coercitivo obtenido en la hematita pura no se debe a la modificación de los sitios intersticiales en la estructura cristalina ya que la espectroscopia Mössbauer indica un correcto ordenamiento de iones Fe³⁺ en un solo sitio intersticial, la aparición del campo coercitivo en la fase Fe₂O₃ puede deberse a un ordenamiento diferente de los iones O²⁺ debido al método de síntesis.

BIBLIOGRAFÍA

- [1].M. Jean, V. Nachbaur, J. Bran and J. M. Le Breton. Journal of Alloys and Compounds, 2010, vol. 496. pp. 306-312.
- [2].F. Tudorachea, F. Brinzaa, P.D. Popab, I. Petrilaa, M. Grigorasc and S. Tascua. Acta physica polonica A, 2012, vol. 121. pp. 92-94.
- [3].K. Samikannu, J. Sinnappan, S. Mannarswamy, T. Cinnasamy, K. Thirunavukarasu. Materials Sciences and Applications, 2011, vol. 2. pp. 638-642.
- [4].F. Sánchez-De Jesús, A. M. Bolarín-Miró, C.A. Cortés-Escobedo, R. Valenzuela, S. Ammar. Ceramics International 2013. pp. 4033–4038.
- [5].F. Alessandro Gualtieri and P. Venturelli, American Mineralogist, Vol. 84. (1999). pp. 895-904.
- [6].F. N. Tenorio González, A. M. Bolarín Miró, F. Sánchez de Jesús, R. L. Palomino Reséndiz, C. A. Cortez Escobedo, P. Vera Serna. 2015 vol. XVIII. pp. 30-35.
- [7].F. N. Tenorio Gonzalez, A. M. Bolarín Miró, F. Sánchez De Jesús, C. A. Cortés Escobedo, S. Ammar. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016 Vol. 407. pp. 188-194.