

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FERRITAS DE NÍQUEL OBTENIDAS POR EL MÉTODO DE COMBUSTIÓN

Carlos Maya-Dorantes, Felipe Legorreta-García, Alberto Arenas-Flores

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México
carlosmado32@hotmail.com

RESUMEN

Polvos cerámicos de NiFe_2O_4 fueron sintetizados por la ruta de combustión, empelando ácido cítrico como combustible. Los precursores utilizados fueron $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La síntesis se realizó a una temperatura promedio de 600°C en una atmósfera de aire, desarrollándose la reacción en aproximadamente 15 minutos. Posteriormente se aplicó un tratamiento térmico a 1000°C durante 8 horas en atmósfera de aire. El análisis de fases se realizó por medio de difracción de rayos X. También se caracterizan por microscopía electrónica de barrido y se aplica un análisis químico semicuantitativo. Los resultados indican haber obtenido una sola fase de NiFe_2O_4 . Se comprobó el magnetismo de los polvos, obteniendo una excelente respuesta magnética para la muestra sometida al tratamiento térmico.

1. INTRODUCCIÓN

Las ferritas, cuya fórmula general es MFe_2O_4 , son de gran interés por sus aplicaciones en tecnologías de manejo de la alta frecuencia, debido a su baja conductividad, así como a su baja pérdida de corriente, comparada con las películas de aleaciones metálicas y sus altas magnetizaciones de saturación y temperaturas de Curie [1].

Actualmente los componentes tipo ferrita en forma de aditamentos cerámicos se emplean en dispositivos discretos para manipular frecuencias de microondas. En general, las ferritas de níquel presentan una estructura tipo espinela inversa [1]. Los procesos sugeridos por Camargo *et al* [1] y Prieto *et al* [2] requieren grandes intervalos de tiempo y atmosferas controladas para la obtención de la ferrita. Lo que se intenta demostrar en este estudio es la utilización de un método más sencillo y con tiempos más cortos para su elaboración en grandes volúmenes.

Este proceso depende de una delicada preparación de los precursores, así como su incorporación en una sola fase en una solución líquida utilizando agua destilada como disolvente. Diferentes rutas para la síntesis de ferritas han sido aplicadas tales como co-precipitación [3-6], sol-gel [6,7], mecanosíntesis [8,9], reacción en estado sólido [10] y reacción en combustión [11-16]. En las publicaciones referentes a la síntesis de ferritas se estudian la estructura, el tamaño del cristal y sus propiedades magnéticas. En este trabajo de investigación se sintetizan polvos cerámicos de NiFe_2O_4 por la ruta de combustión, empelando ácido cítrico como combustible. Los precursores utilizados fueron los nitratos de los respectivos metales.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Método de combustión

Se utilizaron como materiales de partida nitratos de Fe y de Ni grado reactivo y con una pureza superior al 99% (ALDRICH). El proceso de combustión se llevó a cabo en una mufla marca Felisa con la puerta abierta a una temperatura promedio de 600°C, utilizando como combustible ácido cítrico ($C_6H_8O_7$).

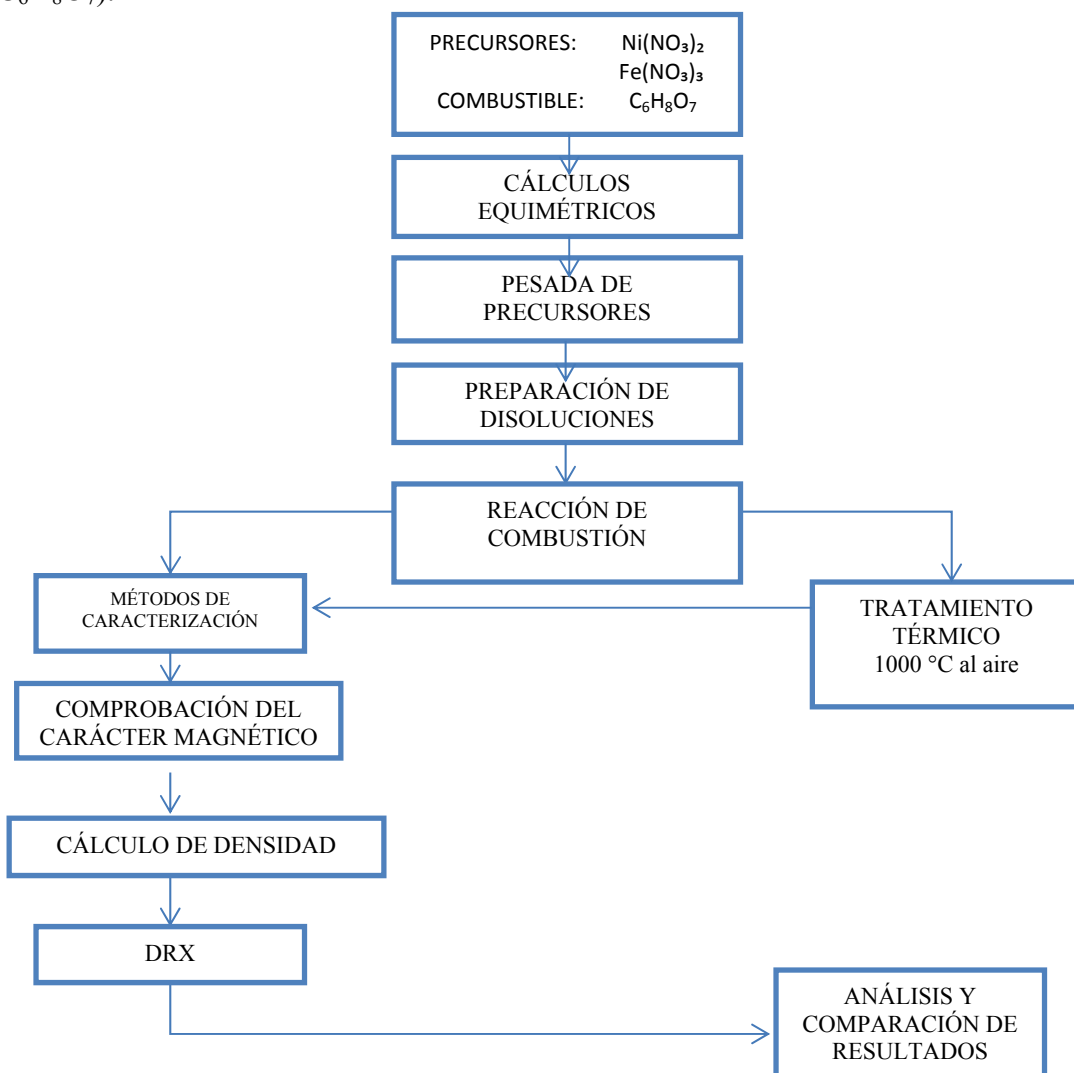


Figura 1. Diagrama de flujo que indica la elaboración de los polvos cerámicos magnéticos del tipo $NiFe_2O_4$

2.2 Tratamiento térmico

Se tomaron 6g de ferrita de Níquel, se depositaron en un crisol de alta alúmina y se sometió a una temperatura de 1000°C durante 8 horas en una atmósfera de aire del ambiente. Posterior a este paso, el polvo tratado con temperatura y aquel obtenido directamente de la combustión, se les realizó una caracterización exhaustiva solo a las muestras más significativas.

2.3 Comprobación del carácter magnético

Se le realizó una prueba de carácter magnético a ambos polvos cerámicos. Esta prueba se realizó de forma manual empleando dos pequeños imanes comerciales, colocándolos debajo de una caja de Petri que contenía una solución de agua destilada y partículas de ferrita.

2.4 Cálculo de densidad

A los polvos de ferrita se les realizaron cálculos de densidad por el método de un picnómetro de vidrio de 25mL. Se tomó 0.5g de polvo sin tratamiento térmico y 0.5g de polvo tratado para realizar el cálculo de densidad. Los cálculos fueron realizados con la siguiente fórmula

$$d = \frac{P.M.}{(P.P.A. + P.M.) - P.P.P} \quad (1)$$

Donde:

d: densidad

P.M.: peso de la muestra

P.P.A.: peso del picnómetro con agua

P.P.P.: peso del picnómetro la pulpa

2.5 Difracción de rayos x y microscopía electrónica de barrido

Las ferritas fueron evaluadas mediante un difractor de rayos X marca Bruker D4, Endeavor utilizado una fuente de radiación $\text{CoK}\alpha$, $\lambda=1.78$. Para la contención de la muestra se emplearon portamuestras de aluminio. Los polvos fueron analizados por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con un microscopio marca JEOL JSM 6700F, el cual tiene acoplado un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDS) marca Noran, modelo 660 B-1SPS con el que se realizó un análisis químico semicuantitativo únicamente al polvo con tratamiento térmico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudio por microscopía electrónica de barrido

Imágenes típicas de MEB de baja magnificación de los polvos sin tratamiento térmico, se muestran en la figura 2. Los polvos se componen de partículas de gran tamaño con una superficie heterogénea, así como granos micro y submicrométricos. Se observan pequeñas partículas del polvo cerámico cuyos tamaños oscilan entre 30 y 450 μm . La superficie de las partículas en ambas imágenes de la figura 2, presentan poros, lo que refleja el escape de los gases durante la combustión.

De la misma manera la tabla 1 presenta el análisis submicrométrico de la ferrita de Níquel obtenido por medio del analizador de energía dispersiva de rayos X (EDS). Se observa una diferencia mínima atribuible al la exactitud del equipo (0.05%). La tabla 3 se presenta el espectrograma de polvos de ferrita de Níquel con tratamiento térmico.

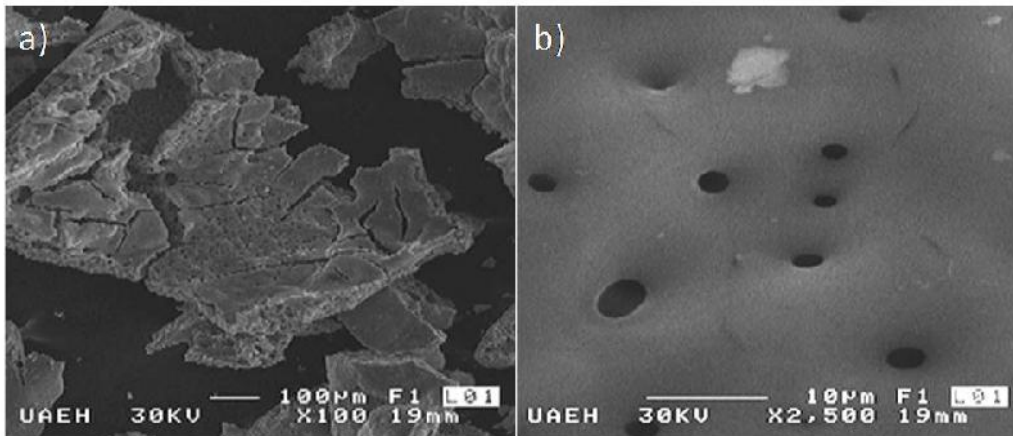


Figura 2. Micrografías de los polvos cerámicos de la ferrita de níquel sintetizados por combustión y sin tratamiento térmico

Tabla 1. Análisis submicrométrico de la ferrita de Níquel por medio del analizador de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Elemento	Masa elemental medida (%)	Masa elemental teórica (%)
Fe	50.14	47.75
O	25.22	25.04
Ni	24.64	27.30
Total	100	100

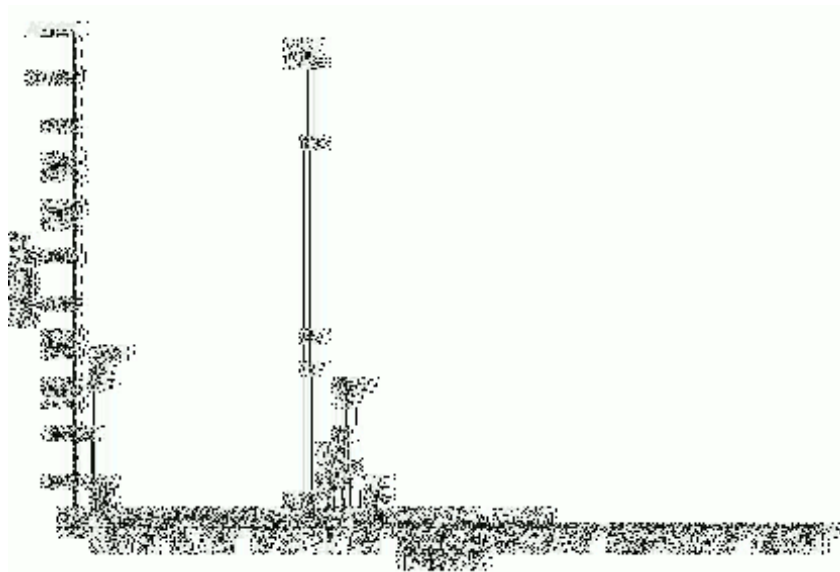


Figura 3. Espectrograma de polvos de ferrita de Níquel con tratamiento térmico obtenido por medio del analizador de energía dispersiva de rayos X (EDS)

3.2 Estudio cristalográfico

En la figura 4 se muestra el difractograma de nuestra ferrita de níquel sin tratamiento térmico, se aprecian algunas señales que se presume son óxido de hierro y níquel aislados que durante el proceso de combustión no fueron capaces de incorporarse a la red cristalina de la ferrita.

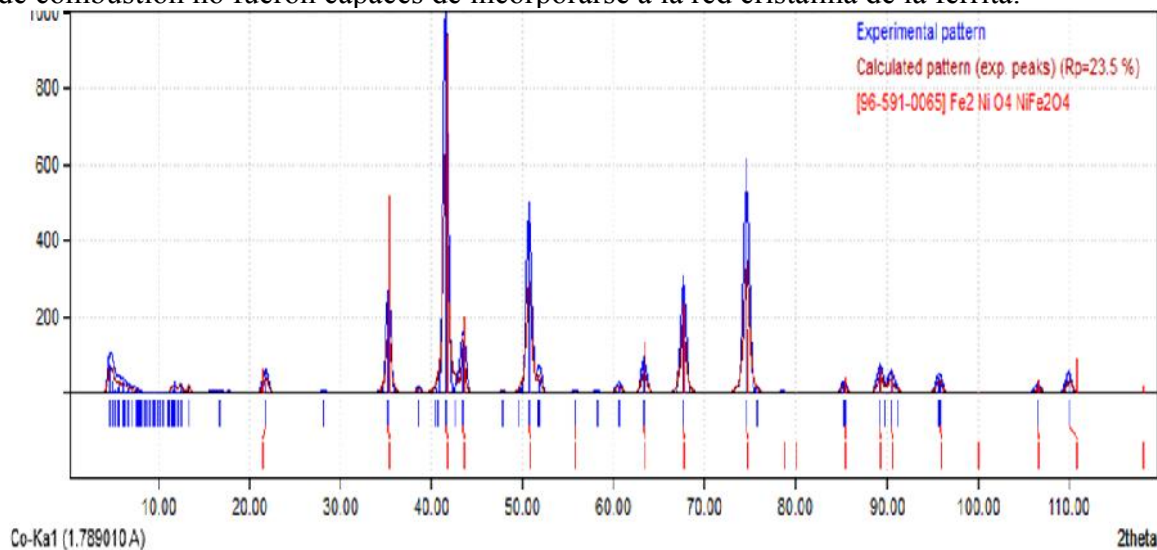


Figura 4. Difractograma de polvos de ferrita de Níquel sin tratamiento térmico. Nótese señales de difracción que no corresponden a la ferrita de níquel

En la figura 5 se muestra el difractograma después de haber sometido el polvo a un tratamiento térmico a 1000°C por 8 horas al aire, las señales apreciables en la figura anterior han disminuido o incluso desaparecieron, esto se podría deber que el tratamiento térmico hizo que los óxidos aislados se pudieran incorporar a la fase.

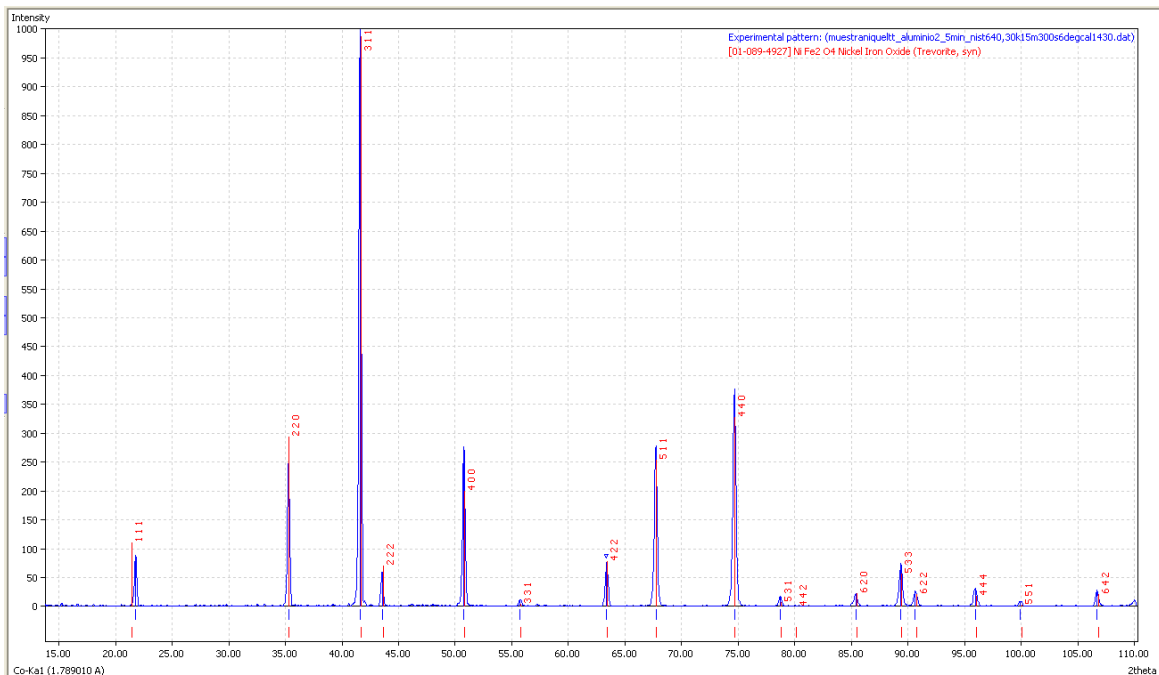


Figura 5. Difractograma de polvos de ferrita de Níquel con tratamiento térmico, 1000 °C y 8h en atmósfera de aire

3.4 Evaluación del tamaño de la cristalita

Apoyándose en el patrón de DRX obtenido para la ferrita de níquel con tratamiento térmico, se calculó el tamaño del cristal, que justifica la naturaleza policristalina de la ferrita de níquel. La realización de ese cálculo se hizo empleando la ecuación de Debye-Scherrer, la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo, conforme a:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta_B} \quad (2)$$

Donde consideraremos un factor de forma $k= 0.9$; $\alpha= 1.5406$; β es el ancho medio del pico considerado para el cálculo y θ_B es el ángulo correspondiente al máximo del pico considerado.

Los cálculos realizados a partir de los datos experimentales mediante el uso de la ecuación de Debye-Scherrer, arrojó un tamaño de cristal de 25.287 nm, poniendo en evidencia la síntesis de polvos cerámicos nanoestructurados.

3.5 Respuesta magnética

Como parte de la caracterización de este cerámico se le comprobó el magnetismo por medio de la aplicación de campo magnético a través de un imán comercial como se muestra a continuación.

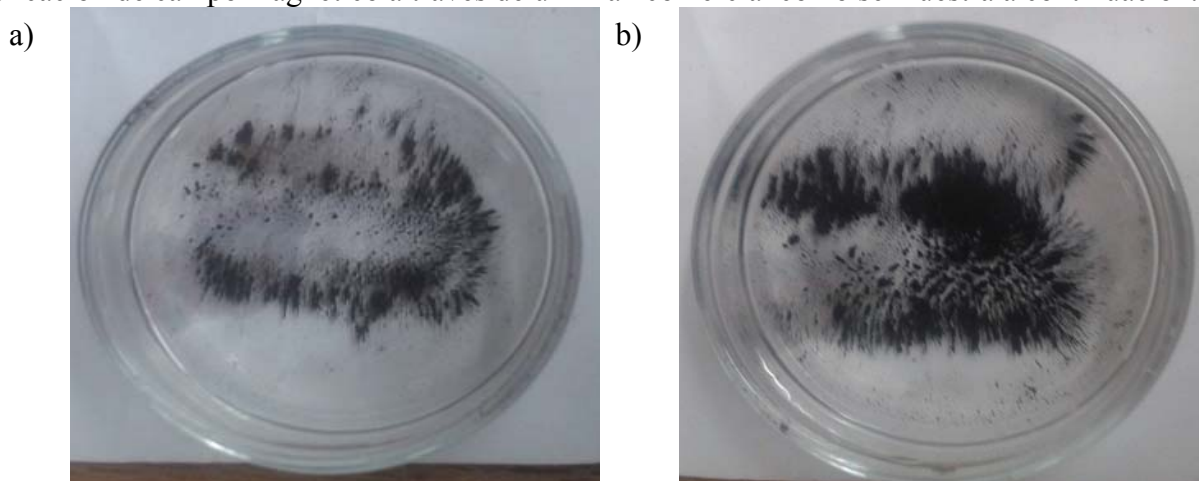


Figura 4. Polvo de ferrita de níquel a) sin tratamiento térmico y b) aplicando un tratamiento térmico; en ambas se aplicó un campo magnético

Al comparar las imágenes 4 y 5 la respuesta magnética es débil el polvo de la figura 5. Esto se corrobora al observar un mayor alineamiento de las partículas. El imán está a la igual distancia de las cajas de Petri en ambos casos.

El cambio en la respuesta magnética, se podría atribuir a lo que se menciona en el apartado 3.1 donde se asume que el tratamiento térmico remueve totalmente los restos de materia orgánica e incorpora los óxidos de hierro y níquel aislados a la red cristalina.

3.6 Medición de densidad

Se determinó la densidad de los polvos de ferrita por el método de picnómetro, en la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 2. Resultados obtenidos de la densidad obtenida por medio del picnómetro

Densidad (gL ⁻¹)	Ferrita sin tratamiento	Ferrita con tratamiento
	(g)	(g)
	3.241	4.706

Se asume un incremento de la densidad después del tratamiento térmico es debido a que antes del tratamiento térmico puede haber presencia de compuestos orgánicos cuya densidad es inferior. Además la presencia de otras fases posiblemente de óxidos de Fe o Ni de forma asilada que no son parte de la solución sólida también disminuyen la densidad del polvo.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se pone en evidencia la síntesis efectiva de un polvo cerámico de una ferrita de níquel cuya fórmula teórica es NiFe₂O₄ elaborada por el método de combustión utilizando ácido cítrico como combustible. La reacción después de la combustión no fue llevada totalmente a cabo debido a que probablemente los residuos de combustible no se transformaron totalmente. Este hecho contribuye a la formación de especies que no forman parte de la solución sólida, manifestándose como señales de especies indeseables en el difractograma. El estudio MEB muestra partículas porosas del orden de 30 y 450 μm. Sin embargo aplicando un tratamiento térmico a 1000°C durante ocho horas y en atmósfera en aire, permitió obtener una sola fase de la ferrita de níquel de estructura espinela cúbica y con un tamaño de cristal del orden de 25.287 nm, poniendo en evidencia la síntesis de polvos cerámicos nanoestructurados.

La respuesta magnética de la monofase obtenida con el tratamiento térmico, con ayuda de un imán comercial muestra ser superior a aquellas mostradas sin tratamiento térmico. Lo que manifiesta que las impurezas presentes influyen notoriamente en las propiedades magnéticas del polvo cerámico. Finalmente se muestra además que la densidad de la monofase obtenida es superior a aquella sin tratamiento térmico, indicando una efectiva cristalización del polvo cerámico.

REFERENCIAS

1. E. R. Camargo. “Estudio comparativo de algunas ferritas obtenidas por el método citrato”. Diss. Universidad Nacional de Colombia, 2011.
2. F. Prieto, R. Rivera, M. Méndez & M. Gordillo, “Caracterización de ferritas de níquel obtenidas mediante mecanosíntesis”. RLMM, vol. 28, 2, 2008, pp.111-120.
3. S. S. Chauhan, C. Ojha, , & A. K. Shrivastava, “Synthesis and characterization of CuFe₂O₄” J Theo App Sci, vol.1, 2, 2009, pp. 91-11.
4. W. Pan, F. Gu, K. Qi, Q. Liu & J. Wang, “Effect of Zn substitution on morphology and magnetic properties of copper ferrite nanofibers” preprint 2011, 1106.1269.
5. D. Thapa, N. Kulkarni, S. N. Mishra, P. L. Paulose, & P. Ayyub, “Enhanced magnetization in cubic ferrimagnetic CuFe₂O₄ nanoparticles synthesized from a citrate precursor: the role of Fe²⁺”. J Phys D: App Phy, Vol. 43, 19, 2010, pp 195004.

6. S. Tao, F. Gao, X. Liu, & O. Toft Sorensen, "Preparation and gas-sensing properties of CuFe_2O_4 at reduced temperature", *Mat Sci Eng.: B*, vol.77, 2, 2000, pp. 172-176.
7. Z. Xiao, S. Jin, X. Wang, W. Li, J. Wang & C. Liang, "Preparation, structure and catalytic properties of magnetically separable Cu-Fe catalysts for glycerol hydrogenolysis", *J Mat Chem*, vol. 22, 32, 2012, 16598-16605.
8. G. F. Goya, H. R. Rechenberg & J. Z. Jiang, "Structural and magnetic properties of ball milled copper ferrite". *J app phy.*, vol. 84, 2, 1998 pp. 1101-1108.
9. J. Z., Goya, G. F., & Rechenberg, H. R. "Magnetic properties of nanostructured CuFe_2O_4 ". *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 11, 20, 1999, pp. 4063.
10. M. Ristić, B. Hannoyer, S. Popović, S. Musić & N. Bajraktaraj, Ferritization of copper ions in the Cu-Fe-O system. *Mat. Sci. Eng.: B*, vol. 77, 1, 2000, pp. 73-82.
11. B. S. Randhawa, H. S. Dosanjh & M. Kaur, "Preparation of ferrites from the combustion of metal nitrate-oxalyl dihydrazide solutions". *Ind. J. Eng. Mater. Sci*, vol. 12, 2005, pp. 151-154.
12. K. C. Patil, S. T. Aruna, & T. Mimani, "Combustion synthesis: an update", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 6, 6, pp. 507-512.
13. Y. Zhang, & G. C. Stangle, "Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process" *J Mat Res*, vol. 9, 8, 1994, pp. 1997-2004.
14. F. L. García, L. E. Hernández Cruz, F. J. García Delgado, A. M. Bolarín Miró, & F. Sánchez de Jesús, "Comparative study of the use of citric acid and urea in the synthesis of calcium manganites doped with Eu, by combustion method", *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 2011, pp. 12-20.
15. F. L. García, V. G. D Resende, E. De Grave, A. Peigney, A. Barnabé & C. Laurent, "Iron-stabilized nanocrystalline ZrO_2 solid solutions: Synthesis by combustion and thermal stability". *Mat. Res. Bull.*, vol. 44, 6, 2009, pp. 1301-1311.
16. F. L. García, A. Peigney, A. & C. Laurent, "Tetragonal-(Zr, Co) O_2 solid solution: Combustion synthesis, thermal stability in air and reduction in H_2 , $\text{H}_2\text{-CH}_4$ and $\text{H}_2\text{-C}_2\text{H}_4$ atmospheres", *Materials Research Bulletin*, vol. 43, 11, 2008, pp. 3088-3099.