

RUTA COMPLEMENTARIA EN LA SÍNTESIS DE HEXAFERRITA DE ESTRONCIO POR EL MÉTODO POLIOL

Felipe N. Tenorio González^a, Félix Sánchez De Jesús^a, Ana M. Bolarín Miró^a, Claudia. A. Cortés^b

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
felipe_n_58@hotmail.com

^bCentro de Investigación e Innovación Tecnológica, IPN, Deleg. Azcapotzalco, México D.F.
claudia.alicia.cortes@gmail.com

RESUMEN

La hexaferrita de estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) es un tipo de material magnético que pertenece a la familia de las ferritas duras, es decir con un campo coercitivo elevado. Por sus propiedades magnéticas son utilizadas generalmente para la fabricación de dispositivos electrónicos, principalmente en la generación de energía, grabación magnética y telecomunicaciones. El presente trabajo está enfocado sobre la síntesis de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, por el método polioliol, a partir de mezclas estequiométricas de $\text{Sr}(\text{CH}_2\text{COO})_2$ y $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, en dietilenglicol (DEG) y posterior tratamiento térmico en un rango de temperaturas entre 500 y 1000°C. Se empleó difracción de rayos X para la caracterización cristalográfica de los polvos obtenidos, de esta manera se comprobó que es posible sintetizar hexaferrita de estroncio mediante polioliol y tratamiento térmico a una temperatura de 950°C. La síntesis mediante polioliol permitió obtener magnetita con estructura espinela inversa y al aplicar el tratamiento térmico la estructura cristalina cambió a estructura hexagonal del grupo espacial P63/mmc. Por otro lado, mediante magnetometría de muestra vibrante, se realizaron ciclos de histéresis en un rango de ± 18 kOe, a temperatura ambiente, obteniendo valores de magnetización de saturación de 56 emu/g y campo coercitivo de 5.7 KOe. Estos resultados son similares a los valores reportados por otros autores que usaron rutas de síntesis diferentes.

1. INTRODUCCIÓN

La ferrita hexagonal es una clase de cerámico magnético [1] considerado como magnéticamente duro, debido a su alta coercitividad [2]. La estructura hexagonal está constituida por un bloque cúbico “S” y un bloque hexagonal “R” el cual contiene el ion estroncio [3]. En una celda unitaria, la hexaferrita tiene 24 iones de Fe^{3+} distribuidos en cinco diferentes sitios cristalográficos [4], tres sitios octaédricos (12k, 2a y 4f₂), un sitio tetraédrico (4f₁) y un sitio trigonal bipiramidal (2b), en términos de ecuación química hay 12 iones Fe^{3+} , de los cuales cuatro tienen espines apuntando hacia abajo, mientras que los ocho restantes apuntan hacia arriba [5], fenómeno que se traduce como 40 magnetones de Bohr, μ_B , la teoría predice que los momentos iónicos tienden a ser antiparalelos cuanto más se aproxima a un valor de 180° el ángulo Fe-O-Fe [6].

La hexaferrita de estroncio ha sido un material comercial y tecnológicamente importante debido a sus propiedades magnéticas, estabilidad química y bajo costo, comparado con los imanes de tierras raras [7]. Con la finalidad de mejorar sus propiedades, se han realizado un gran número de investigaciones sobre nuevos métodos de síntesis [8] entre los cuales se encuentra el proceso sol-gel [9], método

hidrotérmico [10], sales fundidas [11], método de estado sólido y el proceso cerámico [12]. Un método de síntesis alternativo y novedoso es el proceso poliol, que fue presentado por primera vez por Fievet *et.al.* en 1989 como un excelente método para sintetizar nanopartículas [13, 14], el cual emplea un polialcohol que funge como solvente y agente reductor (etilenglicol, di-etilenglicol o 1,2 propanodiol) [15]. Este proceso químico es interesante por su bajo costo y fácil procesamiento, ambos aspectos le permiten una adecuada producción a escala industrial [16].

En este escrito se reporta una ruta complementaria para sintetizar la hexaferrita de estroncio, iniciando el proceso mediante el método poliol y posteriormente su tratamiento térmico, ya que debido a la complejidad de la estructura cristalina de la hexaferrita, la energía proporcionada por este método no es la suficiente para que la síntesis se lleve a cabo completamente y es necesario suministrar calor usando un horno tipo mufla.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se empleó una mezcla estequiométrica de $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (pureza de 99.8%, sigma aldrich) y $\text{Sr}(\text{CH}_2\text{COO})_2$ (pureza de 99.995%, sigma aldrich) diluida en 125 mL de di-etilenglicol (pureza de 99.8%, sigma aldrich), la cual fue agitada a temperatura ambiente hasta obtener una mezcla homogénea, posteriormente se continuo agitando y calentando la solución hasta 130°C durante 3 horas con la finalidad de llevar a cabo la etapa de nucleación, para la etapa de crecimiento se aumentó la temperatura hasta el punto de ebullición del di-etilenglicol y se mantuvo durante 2 horas. Para la separación y purificación de las partículas obtenidas, se utilizó una ultracentrifugadora marca Beckman Optima XL-100K, en este proceso se agregó etanol absoluto (sigma aldrich) para realizar dos lavados a 10000 RPM durante 15 min.

Para la determinación de las fases presentes en los polvos obtenidos, se realizaron análisis mediante difracción de rayos X (XRD, Inel modelo Equinox 2000), las muestras fueron escaneadas con radiación $\text{CoK}\alpha_1$ ($\lambda=1.7890100 \text{ \AA}$) en un rango de 20°-85° (2 Θ), el tiempo de corrida fue de 15 min.

El microscopio de la marca JEOL modelo JSM 6300 fue utilizado en el análisis cualitativo de tamaño de partícula, el estudio se realizó a temperatura ambiente y no fue necesario utilizar recubrimiento conductor, la caracterización fue realizada utilizando 30 kV, con magnificaciones de 300 y 7000X. El estudio de las propiedades magnéticas se realizó a temperatura ambiente, y se empleó un magnetómetro de muestra vibrante marca Microsense EV7 (MMV) realizando ciclos de histéresis aplicando un campo máximo de $\pm 18 \text{ kOe}$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestran los resultados del análisis mediante DRX, es posible observar que la energía suministrada por el método poliol no es suficiente para obtener la hexaferrita de estroncio, sin embargo se genera magnetita como fase intermedia (Fe_3O_4 , ICSD #28664), en el difractograma no es posible distinguir la presencia de Sr debido al bajo porcentaje de $\text{Sr}(\text{CH}_2\text{COO})_2$ en la ecuación estequiométrica y al límite permisible de la técnica de caracterización (5%).

Del mismo modo, en la figura 1 se aprecia la presencia de otra fase intermedia identificada como hematita (Fe_2O_3 , ICSD # 22505), cuyo origen es consecuencia de aplicar un tratamiento térmico (TT) a 750°C, su aparición resulta predecible ya que en la $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ se presentan iones Fe^{3+} mientras que la magnetita solo posee parte de estos iones y otros más de Fe^{2+} ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), de esta manera el material presenta las condiciones necesarias para transformarse en hexaferrita, fase que se puede observar cuando el polvo se somete a temperaturas desde 850, 950 y 1050°C ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, ICSD 16158); las fases se definen mejor a 950°C, ya que al aumentar la temperatura hasta 1050°C algunos picos comienzan a disminuir en intensidad, lo que predice una nueva transformación.

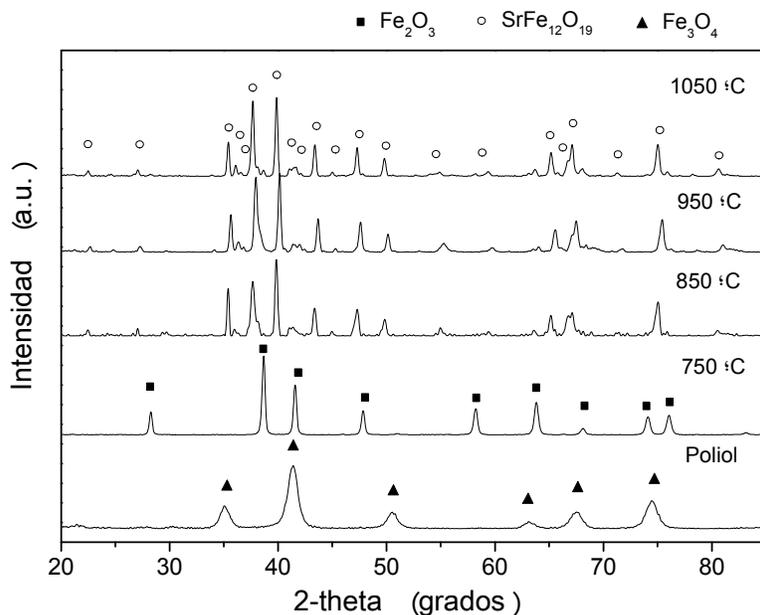


Figura 1. Difractograma de los polvos obtenidos por poliol y con tratamiento térmico

La figura 2 muestra información acerca de las propiedades magnéticas que poseen las fases intermedias, en esta imagen se puede observar que tras la síntesis por poliol se obtiene un material sin campo coercitivo pero con amplia magnetización (58 emu/g), común en la magnetita, pero al aplicar TT a 750°C el valor de magnetización disminuye hasta 0.6 emu/g relacionado con la formación de la hematita.

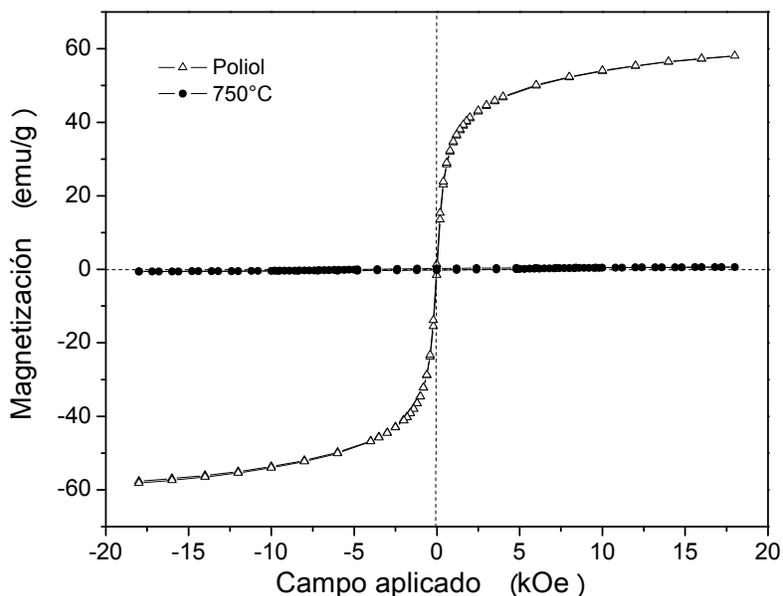


Figura 2. Estudio magnético de los polvos obtenidos por poliol y con TT a 750°C

En la figura 3 se puede observar que a 850, 950 y 1050°C ha aparecido un campo coercitivo de entre 4.2 y 5.7 kOe, valores típicos de la hexaferrita de estroncio, cabe destacar que a 850°C se obtienen 48 emu/g, que indica la transformación parcial de hematita, según la teoría de mezclas. El mejor resultado se obtiene a 950°C ya que se obtienen 53 emu/g de magnetización de saturación y el mayor valor en campo coercitivo, sin embargo se considera que a 1050°C, la hexaferrita parcialmente se ha descompuesto, motivo por el cual el campo coercitivo se ve disminuido (en comparación con la temperatura anterior) pero la magnetización de saturación se incrementa, atribuyéndose a la presencia de cierta cantidad de magnetita.

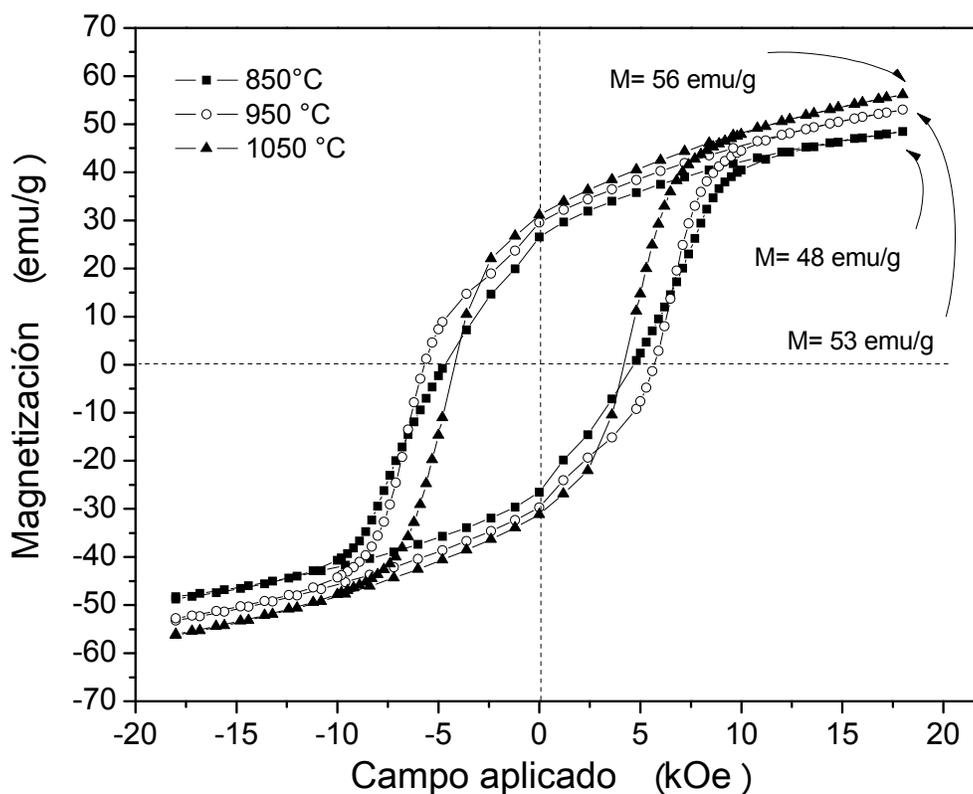


Figura 3. Estudio magnético a diferentes temperaturas

La figura 4 muestra imágenes de MEB sobre el tamaño de partícula, se aprecia que las condiciones de síntesis no han permitido obtener tamaños en escala nanométrica, y en consecuencia la etapa de crecimiento de grano proporcionó tamaños que oscilan entre 1 y 100 μm . Estos resultados pueden ser mejorados al modifican los valores de pH, reducir la temperatura [17] y/o aumentar la velocidad de agitación [18].

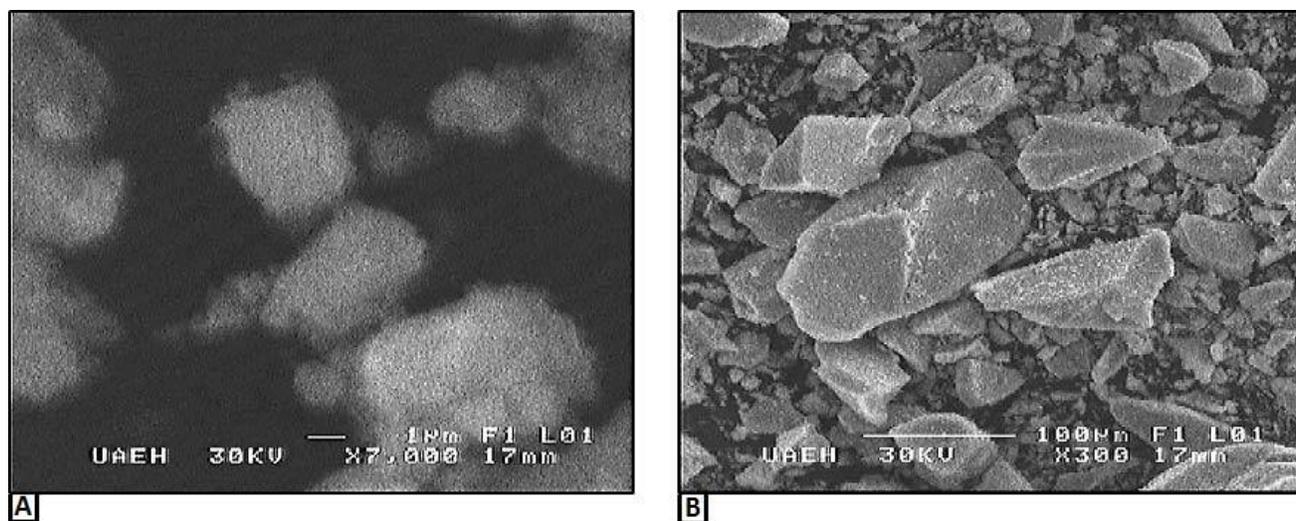


Figura 4. Análisis morfológico por MEB de los polvos obtenidos por poliol

CONCLUSIONES

Es posible obtener la hexaferrita de estroncio por medio del método poliol junto con un tratamiento térmico a partir de 850°C, sin embargo las mejores propiedades magnéticas se obtienen a 950°C. La hexaferrita se obtiene después de pasar por dos fases intermedias (magnetita y hematita) donde el estroncio no se ha podido identificar debido al límite permisible de la técnica de caracterización.

Aunque el tamaño de partícula no se encuentre ubicado en escala nanométrica, se sabe que al realizar modificaciones al proceso se puede reducir el tamaño y a su vez mejorar las propiedades magnéticas del material.

BIBLIOGRAFÍA

1. S. Sonal, N. Tsering, S. Jagdish, C. Kailash and B. Sandeep, "A comparative study on the magnetic properties of $MFe_{12}O_{19}$ and $MAFe_{11}O_{19}$ (M=Sr, Ba and Pb) hexaferrites with different morphologies," (2011) vol. 37, pp. 1833-1837.
2. K. Samikannu, J. Sinnappan, S. Mannarswamy, T. Cinnasamy and K. Thirunavukarasu, "Synthesis and magnetic properties of conventional and microwave calcined strontium hexaferrite powder," (2011) vol. 2, pp. 638-642.
3. P. Sharma, R. A. Rocha, S. N. Medeiros, B. Halloruche and A. J. Peasano, "Structural and magnetic studies on mechanothesized $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$," (2007) vol. 316, pp. 29-33.
4. P. Jihoon, H. Yang-Ki, K. Seong-Gon, K. Sungho, L. Laalitha S.I., L. Jaejin, L. Woncheol, A. Gavin S, H. Kang-Heon and A. Sung-Yong, "Maximum energy product at elevated temperatures for hexagonal strontium ferrite ($SrFe_{12}O_{19}$) magnet," (2014) vol. 355, pp. 1-6.
5. Z. Zhipeng, W. Zhanyong, W. Xiuting, W. Xiaorui, Z. Jingshi, D. Fengkai, J. Minglin and X. Jiayue, "Differences in the structure and magnetic properties of $Sr_{1-x}RE_xFe_{12}O_{19}$ (RE: Pr and Dy) ferrites by microwave-assisted synthesis method," *Journal of alloys and compounds*, (2014) vol. 610, pp. 264-270.
6. J. Dufour, C. Negro, R. Latorre, F. López Mateos and A. Formoso, "Proceso de obtención de ferritas hexagonales tipo M," *Rev. Metal Madrid*, (1995) vol. 31, pp. 111-119.
7. Y. F. Xu, Y. Q. Ma, S. T. Xu, F. L. Zan, G. H. Zheng and Z. X. Dai, "Effects of vacancy and exchange-coupling between grains on magnetic properties of $SrFe_{12}O_{19}$ and $\alpha-Fe_2O_3$ composites," (2014) vol. 27, pp. 13-18.

8. R. Martínez García, V. Bolivol and L. M. Scolovsky, "Effect of the heat treatment conditions on the synthesis of Sr-hexaferrite," (2011) pp. 1-4.
9. W. Yongfei, L. Qiaoling, Z. Cunrui and J. Hongxia, "Preparation and magnetic properties of different morphology nano-SrFe₁₂O₁₉ particles prepared by sol-gel method," (2009) vol. 467, pp. 284-287.
10. A. Xia, C. Zuo, L. Chen, C. Jin and L. Yaohui, "Hexagonal SrFe₁₂O₁₉ ferrites: Hydrothermal synthesis and their sintering properties," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2013) vol. 332, pp. 186-191.
11. J. Liu, R. Hong, W. Feng, D. Badami and Y. Wang, "Large-scale production of strontium ferrite by molten-salt-assisted coprecipitation," *Powder Technology*, (2014) vol. 262, pp. 142-149.
12. T. Xie, L. Xu and C. Liu, "Synthesis and properties of composite magnetic material SrCo_xFe_{12-x}O₁₉ (x=0-0.3)," *Powder Technology*, (2012) vol. 232, pp. 87-92.
13. T. M. Dung Dung, T. T. Tuyet Le, E. Fribourg-Blanc and M. Chien Dang, "Influence of surfactant on preparation of silver nanoparticles by polyol method," *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* (2012) vol. 3, pp. 1-4.
14. Z. Ying, J. Shengming, Q. Guanzhou and Y. Min, "Preparation of ultrafine nocol powder by polyol method and its oxidation product," *Materials Science and Engineering B*, (2005) vol. 122, pp. 222-225.
15. N. R. Nik Roselina, A. Azizan and Z. Lockman, "Synthesis of nickel nanoparticles via non-aqueous polyol method: effect of reaction time," *Sains Malaysiana*, (2012) vol. 41, pp. 1037-1042.
16. E. Uchaker, N. Zhou, Y. Li and G. Cao, "Polyol-Mediated solvothermal synthesis and electrochemical performance of nanostructured V₂O₅ hollow microspheres," *The journal of physical chemistry*, (2013) vol. 117, pp. 1621-1626.
17. C. Chang Chen, L. Cheng Hong and C. Bing Hung, "Effects of reduction temperature and pH value of polyol process on reduced graphene oxide supported Pt electrocatalysts for oxygen reduction reaction," *Energy*, (2014) vol. 70, pp. 231-238.
18. Z. Hau Jun, L. Xiao Min, Y. Hiu and S. Xiao Dong, "Effect of the stirring rate on physical and electrochemical properties of LiMnPO₄ nanoplates prepared in a polyol process," *Ceramics International*, (2014) vol. 40, pp. 6690-6704.