



## SÍNTESIS DE $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ASISTIDA MEDIANTE MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA A PARTIR DE MEZCLAS DE $\text{NiO-MnO}$

A.M. Bolarín-Miró<sup>1</sup>, J.A. Aguilar-Garib<sup>2</sup>, F. Sánchez-de Jesús F.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo-CIMyM. Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Pachuca, Hidalgo, 42184, México. Tel. +7717172000 ext. 2286 e-mail: anabolarin@msn.com

<sup>2</sup>Universidad Autónoma de Nuevo León-FIME. Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Apartado Postal 076 F, NL 66450.

### RESUMEN

En este trabajo se describe un método alternativo para la obtención de la espinela de níquel mediante la reacción en estado sólido promovida por molienda de alta energía y su posterior tratamiento térmico. Los polvos de  $\text{MnO}$  y  $\text{NiO}$  fueron mezclados en relación estequiométrica y posteriormente molidos en un molino de alta energía durante diferentes intervalos de tiempo el proceso se realizó a temperatura ambiente, en atmósfera oxidante (aire), empleando una relación en peso bolas:polvo de 10:1 y usando viales y bolas de zirconia. Los patrones de difracción de R-X obtenidos no muestran grandes diferencias microestructurales entre los polvos molidos durante diferentes tiempos, pero los tratamientos térmicos llevados aplicados a diferentes temperaturas (500 a 900 °C) durante 1 hora muestran evidencia de la energía mecánica almacenada durante la molienda mecánica, de tal modo que al incrementar el tiempo de molienda es menor la temperatura de tratamiento térmico necesaria para obtener la estructura espinela deseada. Los resultados muestran que se obtuvo exitosamente la espinela de níquel con estructura tetraédrica cuando se combina activación mecánica y posterior tratamiento térmico.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos cerámicos con estructura espinela se utilizan como termistores con coeficiente negativo de resistencia cuando se dopan con cationes metálicos con valencia +2, como Fe, Ni, Co, Cu and La. Las propiedades eléctricas de estos cerámicos se relaciona con la distribución de los cationes en la estructura espinela [1, 2]. A su vez, la distribución catiónica depende del método de síntesis. En tal sentido con los métodos químicos, por lo general, se obtienen polvos cerámicos estequiométricos, con una distribución catiónica muy homogénea y una distribución de partícula mas estrecha [3]. Por otro lado el proceso de mecanosíntesis (PMS) ha demostrado ser en los últimos años un método sencillo, económico, efectivo y versátil para la síntesis de polvos nanoestructurados e incluso nanométricos. Este proceso se basa en la producción de reacciones químicas por activación mecánica, debido a los impactos del medio de molienda con la mezcla de polvos a sintetizar [4-6]. El PMS se ha aplicado exitosamente para la obtención diferentes tipos de cerámicos [7-9]. La reacción en estado sólido es uno de los métodos mas usuales y efectivos para la síntesis de cerámicos, el cual se basa en la difusión de las especies en estado sólido, para lo cual se requiere la aplicación de temperaturas elevadas y tiempos prolongados. En este trabajo se mostrará la posibilidad de que mediante el PMS se pudiera conseguir la síntesis directa de la espinela o como queda demostrado en este trabajo, disminuir la temperatura y tiempo de reacción para realizar la síntesis mediante reacción en estado sólido.



El objetivo de este trabajo es determinar si es más favorable el empleo del PMS para la síntesis de espinela de manganeso dopada con níquel del tipo NiMnO<sub>3</sub> o un proceso de reacción en estado sólido.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los materiales de partida empleados en este trabajo fueron: MnO (ICSD 30520, Sigma-Aldrich, 99.9% de pureza) y NiO (ICSD 87108, Sigma-Aldrich, 99.9% de pureza). La primera etapa del proceso fue el mezclado manual en un mortero de ágata de los polvos de partida, con base en la estequiometría de la espinela a obtener, la relación molar empleada fue, 0.45NiO:2.55Mn. Posteriormente la mezcla de polvos se colocó dentro de un vial de zirconia con forma cilíndrica y una capacidad de 60 cm<sup>3</sup>. Acorde con la capacidad volumétrica del vial se introdujeron 4 g de la mezcla de polvo así como 6 bolas de zirconia de 12.7 mm de diámetro. El proceso de molienda se realizó, para todos los casos, a temperatura ambiente y en atmósfera de aire empleando un molino de alta energía marca SPEX modelo 8000D. La relación en peso bolas:polvo fue de 10:1 y los tiempos de molienda ensayados fueron: 1, 3, 5, 7 y 9 horas.

Después de la molienda, se realizó un tratamiento térmico durante una hora a todas las mezclas molidas, incluida la muestra sin moler (sólo mezclada manualmente), modificando la temperatura de tratamiento: 500, 700 y 900 °C. Se evaluó la estructura cristalina de todas las mezclas tratadas térmicamente, para corroborar el efecto de la cantidad de energía mecánica suministrada (tiempo de molienda) sobre la estructura cristalina.

La evolución de la estructura cristalina en función del tiempo de molienda se determinó mediante el empleo de difracción de RX, empleando un difractómetro Philips X'Pert, empleando una velocidad de paso de 0.02° (2θ), en el rango de 10-70° (2θ) usando radiación de Cu-Kα (λ = 1.5418 Å).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de RX de mezclas de polvos a diferentes tiempos de molienda sin tratamiento térmico. En esta figura es posible observar que al incrementar el tiempo de molienda los picos correspondiente al NiO decrecen, sugiriendo que este óxido está reaccionando para formar otro compuesto; a pesar de ello, no es posible determinar la estructura de este nuevo compuesto.

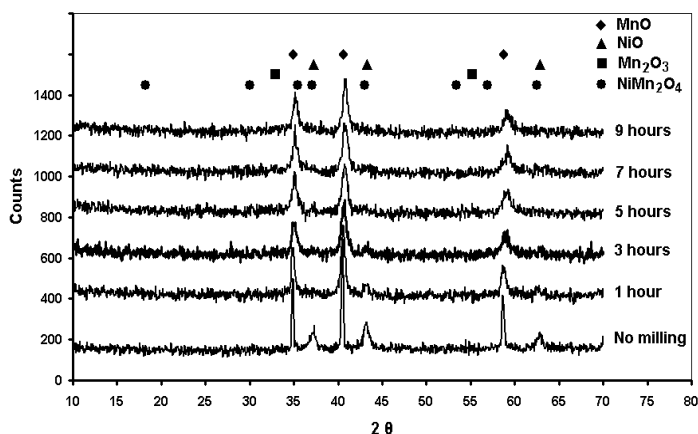


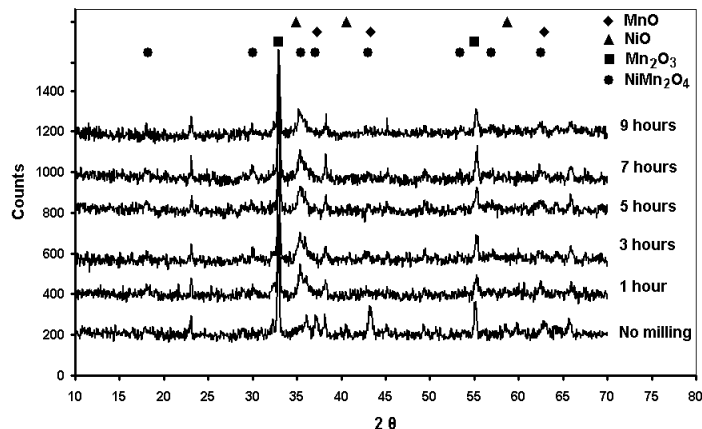
Figura 1. Patrones de difracción de mezclas de NiO-MnO molidas durante diferentes tiempo.



Termodinámicamente [10, 11], se requiere menos energía para romper el enlace del NiO comparado con el MnO. Desde el punto de vista estérico, observando únicamente los radios iónicos, el  $Mn^{+2}$  (0.80Å) es mayor que el  $Ni^{+2}$  (0.69Å) dando una idea del posible impedimento estérico, por lo tanto se puede suponer que geoméricamente es más fácil introducir un ión de  $Ni^{+2}$  en la estructura del MnO que  $Mn^{+2}$  en la estructura del NiO. Adicionalmente, existen referencias que indican que átomos grandes difunden más lentamente que los pequeños [12].

En la Figura 2 se presentan los patrones de difracción de mezclas de polvos molidos durante diferentes tiempos y tratados térmicamente durante una hora a 500°C. No es posible observar el pico correspondiente al NiO después de tres horas de molienda. Los picos del  $NiMn_2O_4$  no están totalmente definidos en estas condiciones, pero el que es posible identificar claramente es el  $Mn_2O_3$ . La formación de este compuesto es una evidencia del almacenamiento de energía por el sistema y que el proceso se está llevando a cabo en condiciones de no equilibrio [17]. Adicionalmente el proceso de molienda reduce el tamaño de las partículas, incrementando el área específica de los polvos lo cual promoverá una sinterización más eficiente.

Es posible que estos cambios correspondan únicamente a aspectos geométricos y en particular a la relación entre el área y el volumen de las partículas. El proceso de molienda mecánica implica altas presiones y alta energía aplicada a pequeñas zonas del sistema en un tiempo determinado, no únicamente para reducir el tamaño de partícula sino para que se produzca difusión en estado sólido y por lo tanto la reacción de síntesis. Las altas presiones están en contra de la producción de  $Mn_2O_3$  (producto obtenido a 500°C de tratamiento térmico) de acuerdo a análisis termodinámicos [18]. Es por lo anterior, que la presencia de  $Mn_2O_3$  permite confirmar que el método de síntesis empleado promueve el almacenamiento de energía que permite completar la reacción de síntesis mediante un tratamiento térmico (aporte energético) posterior al PMS.



**Figura 2.** Patrones de difracción de mezclas de NiO-MnO molidas durante diferentes tiempos y tratados térmicamente a 500°C durante 1 hora.

Los patrones de difracción de mezclas de polvos molidos a diferentes tiempos y tratados térmicamente durante una hora a 700°C se muestran en la Figura 3. En esta figura es posible detectar la presencia de  $NiMn_2O_4$  y de un remanente de  $Mn_2O_3$ . La presencia de este último compuesto nuevamente ofrece el indicio de la energía aportada por la molienda de alta energía. Al incrementar la temperatura de tratamiento, el sistema se aproxima a condiciones de equilibrio. En esta figura se puede apreciar que la cantidad de  $Mn_2O_3$  es menor que las muestras tratadas a 500°C, determinado a través de las intensidades relativas de los picos



VI encuentro  
Participación de la  
Mujer  
en la Ciencia

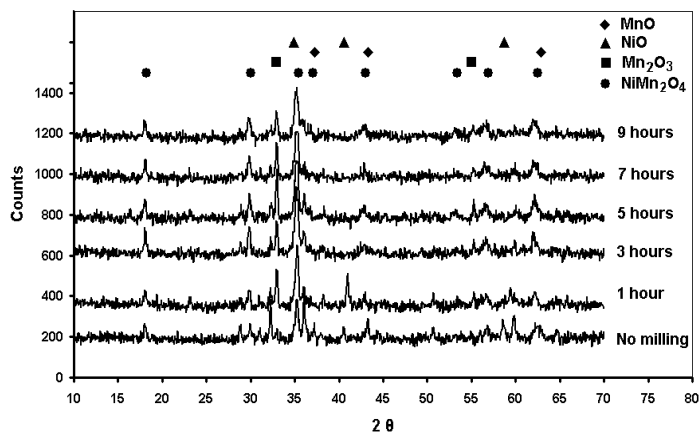


Figura 3. Patrones de difracción de mezclas de NiO-MnO molidas durante diferentes tiempos y tratados térmicamente a 700°C durante 1 hora.

La Figura 4 muestra los patrones de difracción de las mezclas de polvos obtenidas después de un tratamiento térmico durante 1 h a 900°C. No se aprecian diferencias significativas entre los patrones de mezclas molidas a diferentes tiempos, debido seguramente a que las condiciones de tratamiento seleccionadas están muy cercanas a las condiciones de equilibrio y por lo tanto, el resultados es el mismo independiente de la cantidad de energía mecánica aportada al sistema.

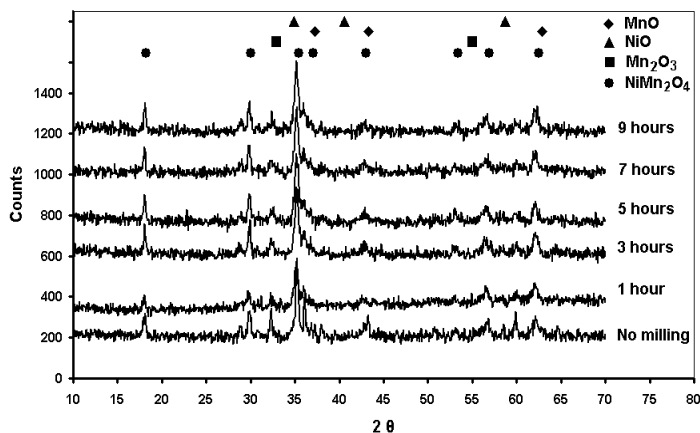


Figura 4. Patrones de difracción de mezclas de NiO-MnO molidas durante diferentes tiempos y tratados térmicamente a 900°C durante 1 hora.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados muestran la posibilidad de obtener la espinela Ni-Mn cuando se realiza un procedimiento combinado de molienda de alta energía seguido de tratamiento térmico. Adicionalmente, se observó evidencia de la formación de  $Mn_2O_3$  después de 3 horas de molienda, aunque no es descartable la presencia de fases metaestables no fácilmente identificables en los patrones de difracción. Un tratamiento térmico de 500°C, posterior al proceso de molienda durante 3 horas, es suficiente para obtener la espinela de níquel, es



posible que sin ser detectados estén presentes algunos componentes de  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  lo cual se deduce por los diversos picos que se observa cerca de este compuesto. Al incrementar el tiempo de molienda se reduce la temperatura de tratamiento necesario para obtener la espinela de níquel.

#### BIBLIOGRAFÍA.

1. S. Fritsch, J. Sarrias, M. Brieu et al., *Solid State Ionics*, 109 (1998) 229-37.
2. ED. Macklen, *Thermistors*, Printed in Great Britain by Bell & Bain LTD., Glasgow: Electrochemical Publications Limited (1979).
3. E. Jabry, G. Boissier, A. Rousset, R. Carnet, A. Lagrange, *J. Physique C1* (1986) 843-7.
4. A.M. Bolarin, F. Sanchez, S. Palomares et al., *J. Alloys Comp.* 436 (2007) 335-340.
5. C. Suryanarayana, *Prog. Mat. Sci.* 46 (2001) 1-184.
6. W. Tae Jeong, J. Hyun Joo, K. Sub Lee, *J. Alloys Comp.* 358 (2003) 294-301.
7. E. Gaffet, F. Bernard et al, *J. Mat. Chem.* 9 (1999) 305-309.
8. Z. Jin, W. Tang, J. Zhang, Y. Du, *J. Magn. Mater.* 187 (1998) 237.
9. Dutta H., Sinha M. , Lee Y.C. , Pradhan, S.K, *Mat. Chem. Phys.* 105-1 (2007) 31.
10. Stull D, Prophet H. *JANAF Thermochemical Tables*, Second edition, National Standard reference Data (1971).
11. M. Chase, J. Curnutt, J. Downey, R. McDonald, A. Syverud, E. Valenzuela, *JANAF Thermochemical Tables*, 1982 Supplement: *J. Phys. Chem. Reference Data*, Volume 11-3, (1982) 695-940.
12. Karunaratne, R.C. Reed, *Acta materialia*, 51 (2003) 2905-2919.
13. P. Franke, R. Dieckmann, *Solid State Ionics* 26-2 (1988) 817-23.
14. N.L. Peterson, W.K. Chen, D. Wolf, *J. Phys. Chem. Sol.* 41-7 (1980) 709-19.
15. W.K. Chen, N.L. Peterson, *J. Phys. Chem. Sol.* 36-10 (1975) 1097-103.
16. N.L. Peterson, W.K. Chen. *J. Phys. Chem. Sol.* 43-1 (1982):29-38.
17. A.M.Bolarin, F.Sanchez, *Mat Sci Eng A*, 454-455 (2007) 69-74.
18. S. Ham Hernández, *Obtención de Manganitas de Ni mediante Mecanosíntesis*, Tesis de Licenciatura, UAEH (2008).