



Hexaferrita de estroncio obtenida por sonoquímica y tratamiento térmico

R.L Palomino-Resendiz^a, A.M Bolarín-Miró^a, F. Sánchez-De Jesús^a, C.A Cortés-Escobedo^b

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca de Soto, Hgo. robertopalominomecatronica@gmail.com anabolarin@msn.com fsanchez@uaeh.edu.mx

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

RESUMEN

En este trabajo se reporta la obtención de polvos de hexaferrita de estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), utilizando el método de sonoquímica el cual induce el fenómeno de la cavitación acústica, asistido por tratamientos térmicos. Los compuestos utilizados fueron acetatos de hierro y estroncio, usando como disolvente dietilenglicol. Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en un rango de temperaturas desde los 300 °C hasta 900°C. El análisis mediante rayos X reveló que durante el proceso de cavitación ultrasónica se obtiene un material amorfo. El cual posteriormente experimenta una transformación hacia una estructura cristalina metaestable, maghemita ($\text{Fe}_{2.66}\text{O}_4$) que aparece después de un tratamiento térmico a 300 °C durante 1 h, y se transforma en hexaferrita de estroncio después de aplicar un tratamiento térmico a 700 °C. La hexaferrita de estroncio obtenida muestra una magnetización de 60 emu/g, y 6.38 kOe de coercitividad, mayor de lo esperado para esta ferrita (55 emu/g).

1. INTRODUCCIÓN

Las hexaferritas (HF) son cerámicos funcionales consideradas como material magnético duro, es decir, de alto campo coercitivo y conocidas como material ferromagnético (1). Su fórmula general es $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$, donde M es un ion divalente, el cual puede ser sustituido o dopado por iones divalentes metálicos, típicamente Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , etc, los cuales poseen un tamaño similar (radio iónico) sin distorsionar la estructura. Sus propiedades magnéticas dependen de su estructura, teniendo además anisotropía magnetocristalina (MCA), que es una magnetización inducida que tiene una orientación preferencial dentro de la estructura cristalina. Sus aplicaciones más comunes son como material de grabación magnética y almacenamiento de datos (2), debido a su magnetización aproximadamente 60 emu/g y su alto campo coercitivo 5.5 kOe (3). Las hexaferritas han sido obtenidas por diferentes métodos de síntesis: co-precipitación (4-5), síntesis hidrotermal (6), mecano-síntesis (7-3), proceso sol-gel (8), microemulsión (4), entre otros.

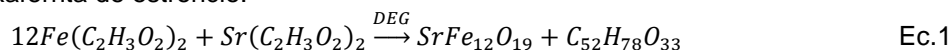
El uso de irradiación de ultrasonido o sonicación para la producción de nanopartículas, ha sido un tema de investigación de gran interés en los últimos años, la sonoquímica es un método en el cual las moléculas experimentan una reacción química, debido a la aplicación de la radiación de ultrasonido (20 KHz – 10 MHz). Esta radiación de ultrasonido induce el fenómeno de la cavitación acústica, el cual consiste en la creación de muchas burbujas debido a la relajación y compresión de un líquido solvente, estas burbujas implosionan generando ondas de choque que causan una modificación estructural de los objetivos que están siendo irradiados con ultrasonido (9).

Este trabajo se trata de la síntesis de partículas de hexaferrita de estroncio, usando como materiales precursores acetatos de hierro y estroncio, en un solvente con agua como agente oxidante y Dietilenglicol como medio quelante. Este método es propuesto como simple, económico y amigable con el medio ambiente para la síntesis de este tipo de material.



2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para desarrollar la parte experimental, se hicieron los cálculos previos para conocer los pesos estequiométricos de los precursores acetato de hierro $(C_2H_3O_2)_2Fe$ y acetato de estroncio $(C_2H_3O_2)_2Sr$, los cuales fueron disueltos en 50 ml de solvente, la cual consistió en una mezcla de Dietilenglicol y H_2O en una relación de 2:1, según la siguiente reacción que corresponde a la obtención de la hexaferrita de estroncio.



La mezcla se sometió a sonicación con el dispositivo Ultrasonic Homogenizer Model 300VT, con una variación de tiempo de irradiación de sonido en 10 min y 3 horas. Las soluciones resultantes se centrifugaron a 12000 rpm durante 15 minutos se aplicaron dos lavados con metanol, posteriormente se secaron a 80 °C durante 1 h. Para el análisis de DRX Se utilizó un difractómetro de la marca Inel Equinox 2000 con radiación de $CoK_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.7890 \text{ \AA}$), las mediciones de los patrones fueron realizados en un intervalo de 20-85°C con incrementos de 0.02 (2θ). La caracterización magnética se realizó en el equipo Microsense EV7 Vibrating Sample Magnetometer. Las mediciones se realizaron en un campo aplicado a temperatura ambiente con rango de $\pm 18 \text{ kOe}$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la Figura 1 se muestra el difractograma de los polvos obtenidos por sonicación de 10 minutos con tratamiento térmico a diferentes temperaturas. Tal como se puede observar que bajo estas condiciones experimentales el proceso de sonoquímica no permite completar la reacción Ec. (1), debido a la ausencia de los correspondientes picos de difracción de la $SrFe_{12}O_{19}$ en el patrón de DRX, así que se necesita un proceso térmico para lograr la reacción. A pesar del tratamiento térmico hasta 900°C, no hay picos de DRX correspondientes a la hexaferrita, por lo tanto, se puede concluir que en 10 minutos de sonicación, la estructura hexaferrita no puede ser sintetizada.

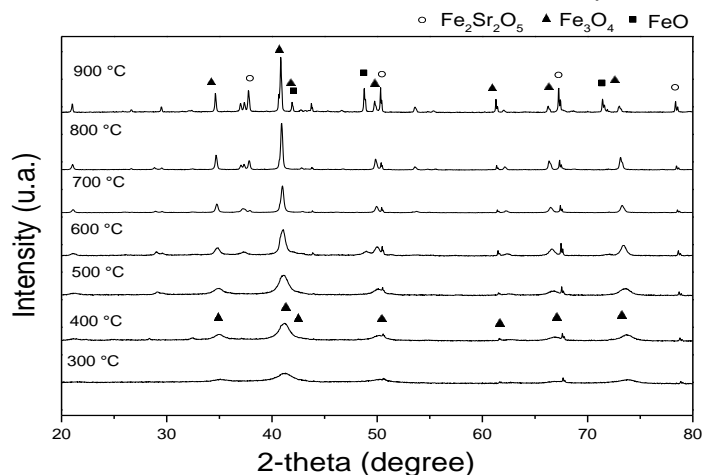
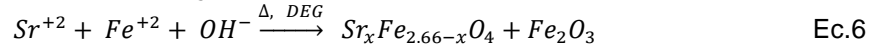


Fig. 1 Difractograma de los experimentos con tiempo de sonicación de 10 minutos y tratamiento térmico a diferentes temperaturas (300 a 900 °C).

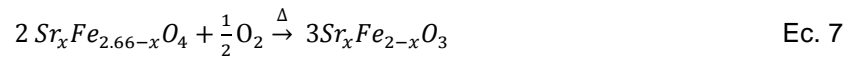
En la Figura 2 se presenta el difractograma de los polvos obtenidos por sonicación de 3 horas con tratamiento térmico a diferentes temperaturas, donde se corrobora que a pesar de no obtener la hexaferrita del proceso de sonicación, si se aplica un tratamiento térmico superior a 700°C, se obtiene la estructura deseada, hexaferrita. Se aprecia que cuando la temperatura del tratamiento



térmico es de 300 ° C, se observan picos correspondientes a una mezcla de maghemita, $Fe_{2.66}O_4$ y pequeñas cantidades de hematita Fe_2O_3 , mostrado en la Figura 2, por lo tanto los polvos con tratamiento térmico a baja temperatura (300°C) consisten en maghemita (γ - Fe_2O_3), la cual es magnetita deficiente de hierro ($Fe_{2.66}O_4$) y pequeñas cantidades de hematita (Fe_2O_3), la cual fue formada siguiendo el mecanismo:



Al aumentar la temperatura hasta los 400 °C, la cantidad de hematita incrementa, esto, como producto de la oxidación de la magnetita en una atmosfera oxidante a altas temperaturas, acorde a la siguiente ecuación.



A temperaturas por encima de los 700 °C, la hexaferrita de estroncio se forma, y el proceso de síntesis es completado a los 800 °C, siguiendo el mecanismo:

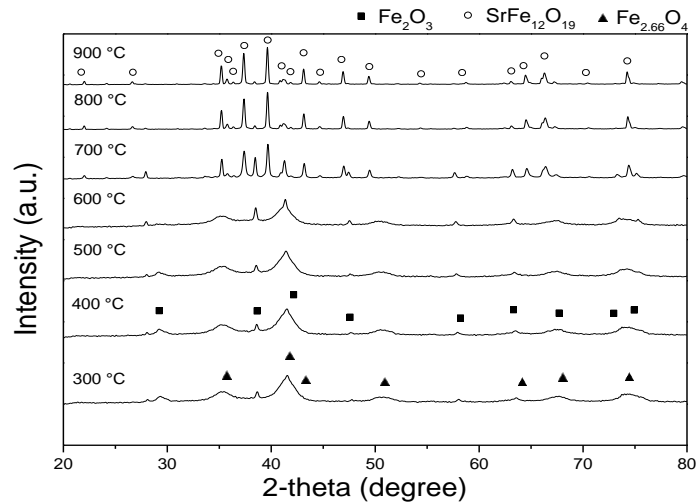
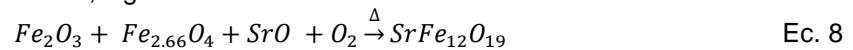


Fig. 2 Difractogramas de los experimentos con tiempo de sonicación de 3 horas y tratamiento térmico a diferentes temperaturas (300 a 900 °C).

En la figura 3 se muestra el ciclo de histéresis magnético de los polvos sintetizados por sonoquímica y con tratamiento térmico a diferentes temperaturas, se observa que para el polvo con tratamiento térmico a 800 °C muestra una saturación de magnetización de 62.3 emu/g y un campo coercitivo de 6.5 kOe, muy acorde con lo reportado para este tipo de material (3), las curvas de histéresis del tratamiento térmico a temperaturas de 300 y 500 °C indican que existe la presencia de un material magnéticamente blando con una magnetización de 20 y 45 emu/g, con una magnetización de saturación débil, debido a la formación de fases de material ferrimagnético, las curvas de histéresis del tratamiento térmico a 700 y 800 °C indican un comportamiento ferromagnético, comprobando que existió un cambio de fase inducido por el tratamiento térmico, esto se muestra en el difractograma de la figura 2 en el cual se identificó la formación de la hexaferrita.

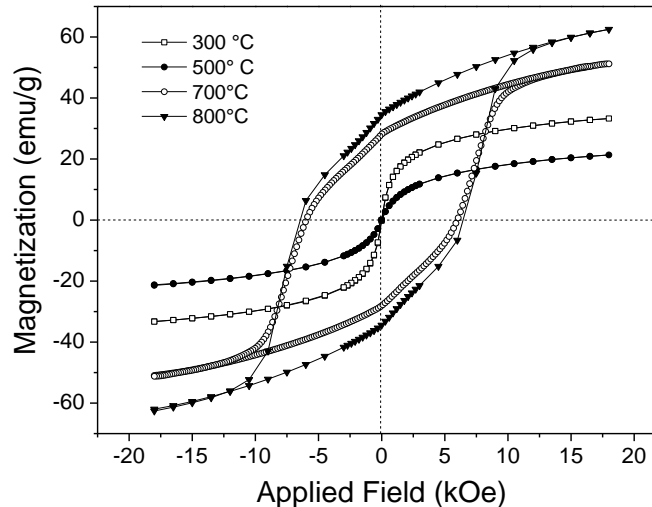


Fig. 3 Curva de histéresis magnética de los experimentos con tiempo de sonicación de 3 horas con tratamiento térmico a diferentes temperaturas.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizó exitosamente hexaferrita del tipo M con fórmula $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, mediante sonoquímica de mezclas de acetatos en una solución poliol, los óxidos resultantes se caracterizaron por diferentes técnicas, esto permitió proponer un mecanismo de reacción que se resume en la formación de fases de magnetita y hematita dopadas con cationes de Sr^{2+} , ambas fases, previas a la formación de la ferrita hexagonal. Se observó que el método de síntesis propuesto promueve la formación de un material amorfo, el cual se cristaliza, al aplicarle un tratamiento térmico, a temperaturas superiores a 300°C esto debido a fenómenos de difusión en estado sólido. Se puede concluir que la sonicación de un complejo poliol durante 3 horas asistido por un tratamiento térmico por encima de los 700°C permite la obtención de una fase pura de hexaferrita de estroncio.

BIBLIOGRAFÍA

1. C. M. Fang, F Kools, R Metselar, G de With, R. A. de Groot, "Magnetic and electronic properties of strontium hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ from first-principles calculations", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol 15, 2003, pp. 6229-6237.
2. R. C Pullar, "Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics", *Progress in Materials Science*, Vol 57, 2012, pp. 1191-1334.
3. A.M. Bolarín Miró, F. Sánchez De Jesús, C.A. Cortés Escobedo, S. Díaz De la Torre, R. Valenzuela, "Synthesis of M-type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ by mechanosynthesis assisted by spark plasma sintering", *Journal of Alloys Comp.* 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.124>
4. P.E. García Casillas, J.A. Matutes Aquino, B.J. Palla, D.O. Shah "Estudio comparativo de las propiedades magnéticas de ferritas hexagonales de Bario obtenidas por los métodos de coprecipitación y microemulsión", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol 38, 6, 1999, pp. 549-553.
5. M. M. Rashad, I. A. Ibrahim, "A novel approach for synthesis of M-type hexaferrites nanopowders via the co-precipitation method", *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, Vol 22, 2011, pp. 1796-1803.



6. M. Jean, V. Nachbaur, J. Bran, J.M Le Breton, "Synthesis and characterization of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder obtained by hydrothermal process", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 496, 2010, pp. 306–312.
7. F. Sánchez De Jesús, A.M. Bolarín Miró, C.A. Cortés Escobedo, R. Valenzuela, S. Ammar, "Mechanosynthesis, crystal structure and magnetic characterization of M-type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ " *Ceramics International*, Vol 40, 2014, pp. 4033–4038.
8. W. Zhong, W. Ding, N. Zhang, J. Hong, Q. Yan, Y. Du, "Key step in synthesis of ultrafine $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ by sol-gel technique", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 168, 1997, pp. 196-202.
9. R. Alvarado, F. Solera, J. Vega–Baudrit, "Síntesis sonoquímica de nanopartículas de óxido de Zinc y de Plata estabilizadas con Quitosano. Evaluación de su actividad microbiana", *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Vol 15, 3, 2014, pp. 134-148.