



Obtención de hexaferrita de estroncio mediante poliol asistido con tratamiento térmico: efecto del tiempo de crecimiento de partícula.

F. N. Tenorio González, A. M. Bolarín Miró^a, F. Sánchez De Jesús^{a,*}, P. Vera Serna^b, C. A. Cortés Escobedo^b

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, Hgo, felipe_n_58@hotmail.com, anabolarin@msn.com, fsanchez@uaeh.edu.mx

^b Centro de Investigación e Innovación Tecnológica IPN, claudia.alicia.cortes@gmail.com

^c Universidad Politécnica de Tecámac, Edo. de México eugenia.sanchez@cuci.udg.mx

RESUMEN

Se presenta la síntesis de nanopartículas de hexaferrita de estroncio, SrFe₁₂O₁₉, mediante poliol y tratamientos térmicos. Se emplearon acetatos de hierro y estroncio como precursores y di-etilenglicol como agente quelante. Durante el proceso poliol se evaluó el efecto del tiempo de crecimiento de partícula, manteniendo constante la temperatura a 240°C, dando como resultado aglomerados de 18 micrómetros. Para completar la reacción y obtener SrFe₁₂O₁₉ se realizaron diversos tratamientos térmicos en un rango desde 750 hasta 1050°C. La caracterización mediante difracción de rayos X y magnetometría de muestra vibrante, revelan la formación de la fase hexagonal a 750°C con un valor de 55 emu/g de magnetización de saturación y de 4.9 kOe en campo coercitivo, mientras que el análisis por refinamiento Rietveld indica que alrededor del 90% del polvo es hexaferrita de estroncio y el resto es hematita (Fe₂O₃). Un estudio cualitativo mediante microscopia electrónica de barrido muestra la presencia de aglomerados de nanopartículas de 300 nm con morfología redondeada.

1. INTRODUCCIÓN

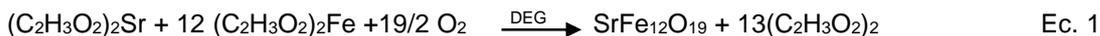
Las hexaferritas tipo M con fórmula química MeFe₁₂O₁₉ (Me=Ba, Sr y Pb) han sido ampliamente utilizadas como imanes permanentes para su aplicación en dispositivos de almacenamiento, fluidos magnéticos y dispositivos de microondas entre otros (1). A fin de sintetizar la hexaferrita en una sola fase, se han empleado diferentes técnicas, tales como co-precipitación química, hidrotermal, micro-emulsión y sol-gel (2); En cuanto a la producción de sólidos particulados por técnicas químicas se puede mencionar que el poliol es un método que realiza el proceso de síntesis mediante la reducción u oxidación de precursores de metales nobles (3) empleando un diol como agente quelante el cual puede ser etilenglicol (EG) dietilenglicol (DEG) o glicerol (4). Entre las ventajas que presenta este método se puede mencionar que los disolventes que se utilizan son de bajo costo y que produce partículas que poseen tamaños en escala nanométrica (5).

Las propiedades magnéticas de la hexaferrita de estroncio dependen de la porosidad, fases secundarias, (6) distribución de los cationes en la estructura cristalina, del tamaño de partícula y del método de síntesis (7), el método del poliol posee diversas variables que pueden controlar estas propiedades entre las cuales se pueden mencionar la concentración, tiempo, temperatura y pH, un dato interesante es que los dioles únicamente admiten una concentración no mayor a 10⁻² M, ya que si esto es superado se generan aglomeraciones en el polvo (8). Este trabajo se enfoca en la evaluación del tiempo de síntesis, y en específico, el tiempo de crecimiento de partícula para verificar su efecto sobre las propiedades magnéticas de la hexaferrita.



2. PARTE EXPERIMENTAL

Se preparó una solución 0.81M disolviendo proporciones estequiométricas de acetato de hierro $(C_2H_3O_2)_2Fe$ y acetato de estroncio $(C_2H_3O_2)_2Sr$ en 100mL de dietilenglicol (DEG) a fin de obtener $SrFe_{12}O_{19}$, tal como se describe en la siguiente ecuación:



La solución fue agitada a 700 rpm y se suministró energía térmica durante 15 minutos, alcanzando una temperatura de $130^\circ C$, con el propósito de realizar el proceso de nucleación, posteriormente se aumentó la temperatura hasta el punto de ebullición DEG ($240^\circ C$) y se mantuvo a diferentes tiempos para determinar el crecimiento de partícula.

Al culminar el proceso, la solución obtenida fue calcinada a $300^\circ C$ hasta eliminar la parte orgánica. El polvo obtenido fue molido en un mortero de ágata, posteriormente se aplicaron tratamientos térmicos en un rango de 750 a $1050^\circ C$ para completar la reacción descrita en la Ec. 1. Al terminar el proceso, todas las muestras se analizaron mediante difracción de rayos X empleando un difractómetro marca Inel Equinox 2000 con radiación de $CoK\alpha_1$ ($\lambda=1.7890100\text{\AA}$) en un rango de $20-85^\circ$ con incrementos de 0.02 (2θ), para determinar las fases presentes. El efecto de la fase secundaria sobre las propiedades magnéticas fueron estudiadas por la técnica de magnetometría de muestra vibrante, usando un magnetómetro marca Microsense EV7 con un campo máximo de $\pm 18kOe$. Se estudió la morfología de los polvos utilizando el microscopio electrónico de barrido marca JEOL- JSM-7800F.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La Figura 1 muestra el estudio por difracción de rayos X de los polvos obtenidos por el método poliol y tratamiento térmico a diferentes temperaturas, donde es posible observar que en todos los casos se forma la hexaferrita de estroncio ($SrFe_{12}O_{19}$ ICSD 69023, $P63mmc$), sin embargo existe una fase secundaria (Fe_2O_3 , ICSD # 22505, $R3cH$) que varía en intensidad dependiendo de la temperatura de tratamiento térmico.

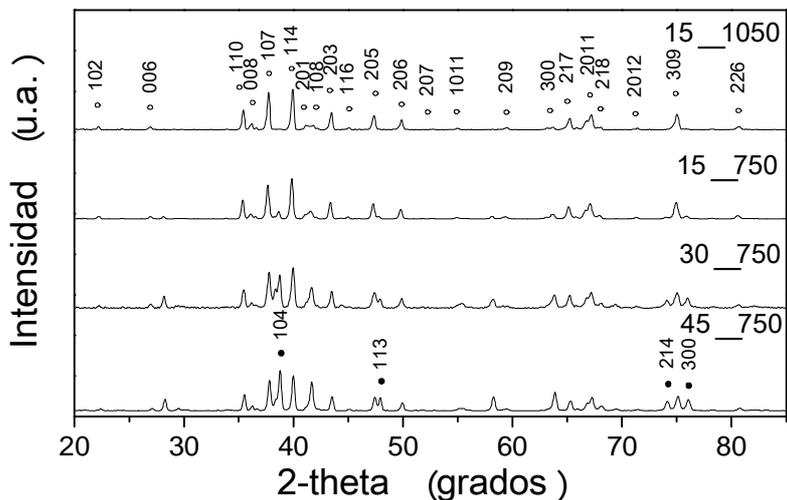


Figura 1: Patrones de difracción del polvo obtenido por poliol y tratamiento térmico.

La fase hexagonal fue indexada empleando la ecuación 2, mientras que la fase romboédrica con la ecuación 3.

$$1/d^2 = 4/3 ((h^2+hk+k^2)/a^2) + l^2/c^2 \quad Ec.2$$



$$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$$

Ec.3

Donde Θ es el ángulo de la fase, abc son los parámetros de red, hkl son los índices de Miller y λ es la longitud de onda.

Debido a la intensidad se sabe que el pico primario de la hexaferrita de estroncio es el (114), mientras que para la hematita es (104); esto permite deducir que al aplicar tratamientos térmicos a 750°C se encuentra la transformación de fase ya que en la muestra con 45 min de tiempo de crecimiento se observa una mayor intensidad en los picos de la fase hematita mientras que al reducir este tiempo hasta 30 min los picos principales se encuentran con intensidad semejante, pero en 15 min la fase romboédrica se ha reducido en gran cantidad. Al incrementar la temperatura de tratamiento térmico hasta 1050°C la hematita desaparece y se obtiene una fase completamente pura.

La Figura 2 muestra el refinamiento Rietveld de la muestra calcinada a 750°C, donde se observa que se han obtenido polvos nanocristalinos de 100 nm en cuanto a hexaferrita se refiere, mientras que la hematita posee un tamaño de cristal de 77 nm. El polvo obtenido contiene 89.09% de hexaferrita y el resto es hematita, este porcentaje de formación permite que las propiedades del material correspondan a un material magnéticamente duro.

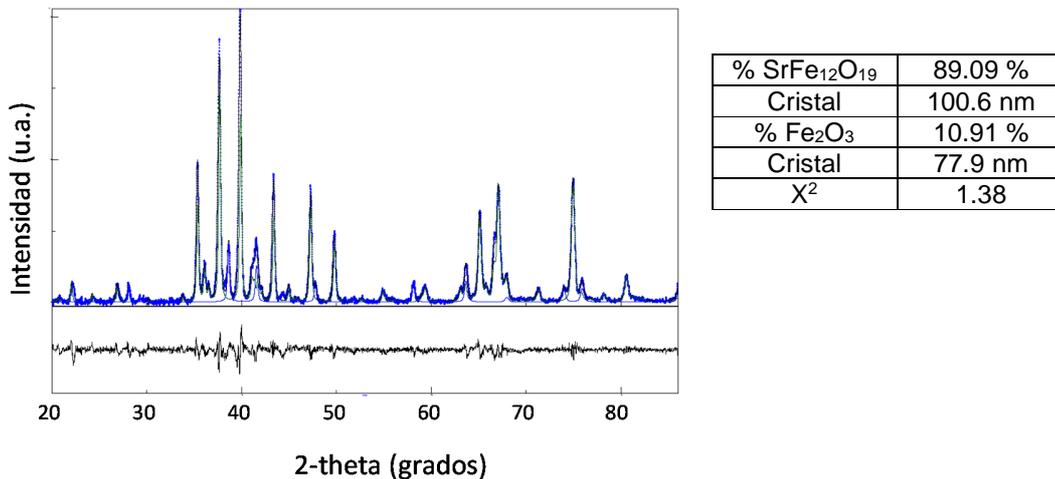


Figura 2: Refinamiento Rietveld de la muestra 15_750.

En la Figura 3 se muestran las curvas de histéresis, donde se observa que a un tiempo de crecimiento de 45 min se obtiene un material con magnetización baja, similar al de la hematita, pero su campo coercitivo no corresponde a un material magnéticamente blando, de esta manera se confirma que la hexaferrita es la fase secundaria. En el experimento con 30 minutos de crecimiento, se observa una magnetización alta pero después del campo remanente la curva muestra una caída abrupta, que provoca que el campo coercitivo se reduzca, este efecto es provocado por la fase secundaria que en este caso es hematita, confirmando los resultados previos. Al reducir el tiempo de síntesis se observa la curva de histéresis de un material magnéticamente duro, que confirma la formación de la hexaferrita de estroncio y se sabe que el porcentaje de hematita presente únicamente está distorsionando la estructura cristalina ya que al aumentar la temperatura de tratamiento térmico la magnetización incrementa y esto se debe a que la magnetización es únicamente la manifestación del ordenamiento de los espines magnéticos.

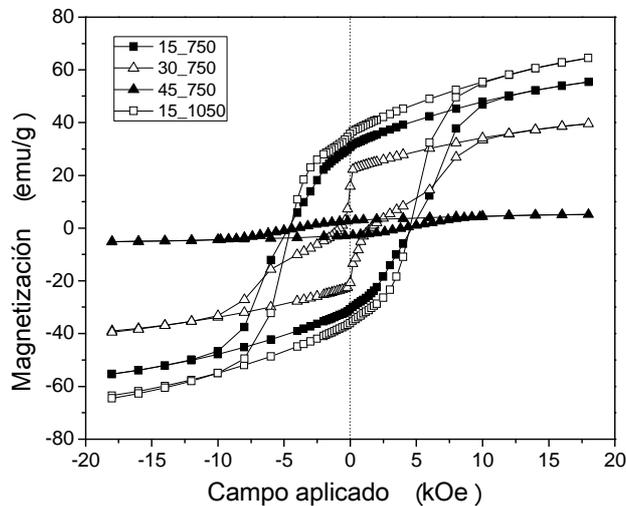


Figura 3: Estudio por VSM de los polvos de hexaferrita.

La Figura 4 muestra partículas aglomeradas de diferentes tamaños, que van desde 130 nm hasta 350 nm, con una morfología redondeada. Adicionalmente, se aprecia la presencia de una fase secundaria con color blanco brillante, la cual se considera que se trata de Fe_2O_3 a la cual se atribuye la modificación en las propiedades magnéticas.

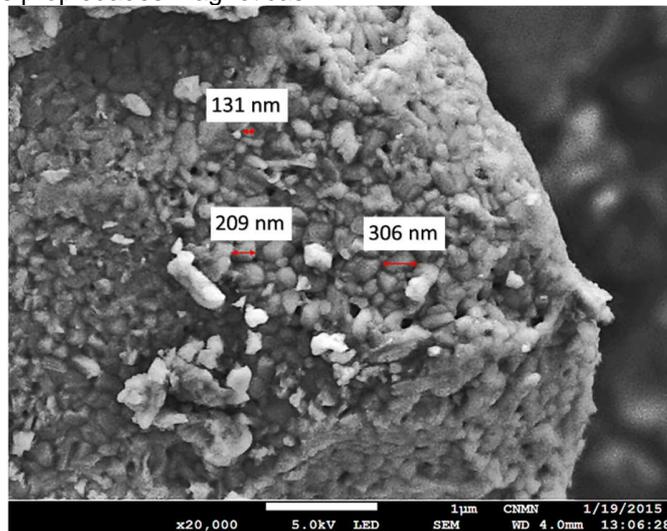


Figura 4: Micrografía de la muestra 15_750.

4. CONCLUSIONES

Es posible obtener la ferrita nanocristalina con estructura hexagonal por medio del proceso poliol asistido por tratamiento térmico a una temperatura de 750°C. Los resultados mostraron que al aumentar la energía térmica se sintetiza la hexaferrita de estroncio con mayor pureza, mientras que al incrementar el tiempo de crecimiento de partícula, se aumenta la presencia de la fase secundaria esto se debe a que el proceso poliol no proporciona la suficiente presión para deformar la estructura y desvía el objetivo formando otra estructura, es por esto que se requiere un incremento de energía,



ya que es necesario en primera instancia sintetizar la hematita y posteriormente reordenar los iones formando la estructura hexagonal.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. A. Drmota, A. Znidarsic y A. Kosak, "Synthesis of strontium hexaferrite nanoparticles prepared using co-precipitation method and microemulsion processing", *Journal of physics*, Vol. 200, 2010, pp. 1-4.
2. S. Kanagesan, et al. "Particle morphology and magnetic properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{12}O_{19}$ powder calcined conventionally and by microwave heating", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 543, 2012, pp. 49-52.
3. L. Nguyen Viet, et al. "Sharp cubic and octahedral morphologies of poly(vinylpyrrolidone)-stabilised platinum nanoparticles by polyol method in ethylene glycol: their nucleation, growth and formation mechanisms", *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol. 7, 2012.
4. K. Hao, C. Kaimin y M. Yen "The influences of microwave irradiation and polyol precursor pH on Cu/AC catalyst and its CO oxidation performance", *Journal of Nanopart research*, Vol. 14, 2012.
5. H. Srinivasan, et al. "Microwave assisted polyol method for the preparation of Pt/C, Ru/C and PtRu/C nanoparticles and its application in electrooxidation of methanol", *Journal of Power Sources*, Vol. 214, 2012, pp. 33-39.
6. A. Nourbakhsh, et al. "Optimization of the magnetic properties and microstructure of $Co^{2+}La^{3+}$ substituted strontium hexaferrite by varying the production parameters", *Ceramics International*, Vol. 40, 2014, pp. 5675–5680.
7. R. Gordani, et al. "Enhanced magnetic properties of substituted Sr-hexaferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method", *Ceramics International*, Vol. 40, 2014, pp. 4945–4952.
8. G. Altincekic, et al. "Influence of synthesis conditions on particle morphology of nanosized Cu/ZnO powder by polyol method", *Bull Material Science*, Vol. 31, 2008, pp. 619-624.