



## **Obtención de hexaferrita de estroncio ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) asistida por sonoquímica: efecto de la relación en volumen de $\text{H}_2\text{O}$ :DEG**

Juan Rogelio Espinoza Pérez <sup>a</sup>, Ana Maria Bolarín Miró <sup>a</sup>, Felix Sánchez De Jesús <sup>a</sup> y Rafael Tapia Benavides <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. rogelio\_espinoza.p@outlook.com

### **RESUMEN**

En este trabajo se analiza el efecto de la relación en volumen de  $\text{H}_2\text{O}$ : DEG, empleados como disolvente, para la obtención de hexaferrita de estroncio asistida mediante sonoquímica. Se prepararon soluciones con diferentes relaciones en volumen de  $\text{H}_2\text{O}$ : DEG (0:1, 1:2, 1:1 y 2:1), agregando relaciones estequiométricas de acetato de estroncio y de hierro para obtener la hexaferrita de estroncio ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), posteriormente la solución fue sonicada durante 1 hora y finalmente se aplicaron tratamientos térmicos a 300, 500 y 900°C, para favorecer la síntesis de hexaferrita de estroncio. Mediante difracción de rayos X se analizó la evolución de la estructura cristalina en función del tratamiento térmico, mientras que la técnica de magnetometría de muestra vibrante (VSM) se utilizó para la caracterización magnética de los compuestos obtenidos, a través de la obtención del ciclo de histéresis. Los resultados mostraron que las soluciones con mayores proporciones en DEG favorecen la formación de la hexaferrita, mientras que las de un mayor contenido de agua propician la formación de un hidróxido de hierro con una alta estabilidad química, por lo que independientemente de la temperatura del tratamiento térmico no se logra la transformación a hexaferrita de estroncio. Las relaciones en volumen de  $\text{H}_2\text{O}$ :DEG óptimas para síntesis de hexaferrita de estroncio fueron 0:1 y 1:2, con un tratamiento térmico a 900°C durante 30 minutos.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Las ferritas con estructura hexagonal tipo M son materiales magnéticos duros (imanes permanentes) ampliamente producidos desde su descubrimiento en 1950, los cuales siguen siendo objeto de interés a pesar de haberse desarrollado otros materiales con propiedades magnéticas muy similares, debido a una muy buena relación desempeño/costo, lo cual ha propiciado que se haya incrementado su investigación en los últimos años [1-2].

Dentro de las hexaferritas, la  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  es especialmente interesante, debido a su estabilidad química, propiedades magnéticas y propiedades de alta frecuencia [3]. Estas ferritas se emplean en muchas aplicaciones magneto-electrónicas, como es en el caso de su aplicación como componente mayoritario en cabezales de lectura de sistemas de grabado y almacenaje de información por sus propiedades magnéticas, en la fabricación de inductores por sus propiedades electrónicas, y como absorbente de microondas (MWA) o protectores de Interferencia Electromagnética (EMI) para sistemas de transmisión de microondas, especialmente las que poseen estructura hexagonal, debido a que pueden ser aplicadas en un amplio rango de frecuencias del orden de GHz [4-5].

Las propiedades de alta frecuencia o también conocidas como propiedades de microondas de los materiales magnéticos, tales como las hexaferritas, son actualmente el objeto de interés de un sin número de investigaciones a nivel internacional [6], debido a su gran efecto sobre el desarrollo de



nuevos dispositivos para la tecnología de la información y electrónica, la cual cada vez es más exigente en su necesidad de sistemas más eficientes, selectivos, pequeños y baratos, acordes al veloz desarrollo de la sociedad actual [6-9]. Para poder desarrollar estos dispositivos útiles en altas frecuencias y de pequeño tamaño, es necesario disponer de materiales magnéticos con propiedades específicas, las cuales se logran controlando la composición química, la estructura cristalina (microestructura) y el tamaño de partícula. Lo anterior es posible controlarlo empleando nuevas técnicas de síntesis y procesamiento, alternas a las empleadas habitualmente, como son la sonoquímica, que permite ampliar el campo de aplicabilidad de los materiales magnéticos, específicamente de las ferritas hexagonales dopadas con cationes magnéticos [10].

En este trabajo se obtendrán hexaferritas de estroncio nanoestructuradas,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  haciendo uso de sonoquímica como método de síntesis, para proporcionar la energía necesaria para producir la reacción entre los agentes precursores, los cuales serán acetatos de  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Sr}^{+2}$ , en una solución de agua con dietilenglicol (DEG) en diferentes relaciones de volumen para determinar su efecto en la síntesis de hexaferritas de estroncio.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

El proceso es muy sencillo y consiste en someter la solución líquida formada por los acetatos metálicos y los solventes (DEG y agua) a sonicación, durante 1 hora, es necesario mantener la solución dentro de un sistema de recirculación de agua con hielo. La solución sonicada se somete a un proceso de centrifugación a 6000 rpm durante 35 minutos, con lo cual sólo es posible extraer una porción (las partículas de mayor tamaño y densidad); la porción centrifugada se procede a caracterizar. El resto de solución líquida, de la cual la centrifugación a 6000 rpm no ha sido capaz de separar, y que contiene una porción importante de polvo sintetizado, se somete a un proceso de calcinación a  $260^\circ\text{C}$ , hasta eliminar completamente el DEG, puesto que la temperatura de ebullición de este disolvente es de  $245^\circ\text{C}$ .

Una vez que se tiene el polvo del proceso de calcinación, este se caracteriza. Posteriormente se aplican tratamientos térmicos para favorecer la obtención de la hexaferrita de estroncio a diferentes temperaturas y de igual modo se caracterizan mediante DRX y MVS para determinar su estructura cristalina y propiedades magnéticas para corroborar que el polvo obtenido se trata de la hexaferrita buscada.

## 3. CONCLUSIONES

Se presentan en la Figura 1 macrofotos de las soluciones líquidas después del proceso de sonicación durante una hora y centrifugadas, modificando la relación en volumen  $\text{H}_2\text{O}:\text{DEG}$ .

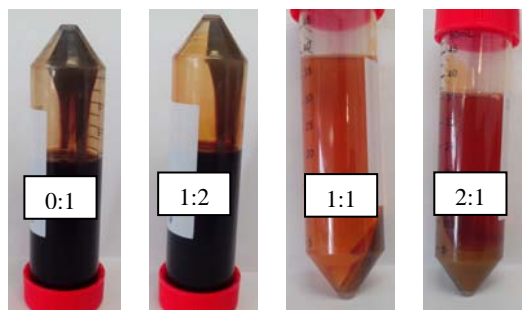


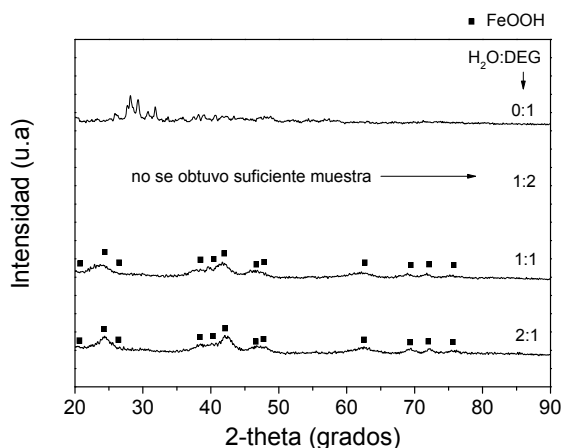
Figura 1. Macrofotos de las soluciones centrifugadas



Es evidente la marcada diferencia de color en las soluciones y el polvo precipitado lo cual inmediatamente se asocia con los compuestos formados, por lo que para las relaciones de volumen 0:1 y 1:2 se espera algo similar y para las soluciones 1:1 y 2:1 se espera un compuesto diferente a las primeras.

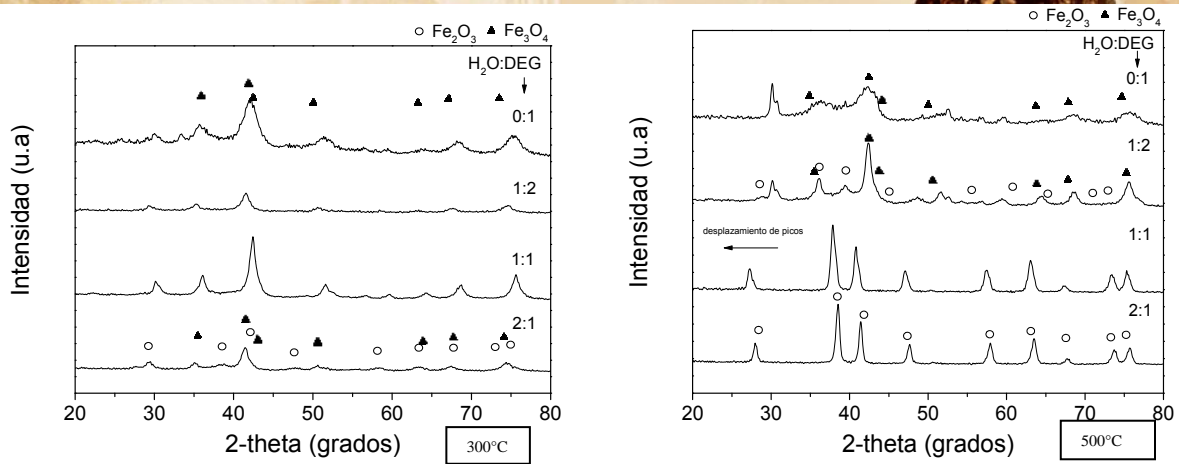
Se aprecian diferencias claras entre los que tienen un exceso de DEG y en los que el exceso es de agua. En los primeros, cuando la cantidad de agua es pequeña, la cantidad del precipitado es cualitativamente menor y el color del precipitado es café muy oscuro, asociado a óxidos de hierro como la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Mientras, para las muestras en las que se empleó un exceso de agua, la cantidad de precipitado es mayor y es de color café claro, típico de hidróxidos ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) o oxo-hidróxidos de hierro ( $\text{FeOOH}$ ).

Se presenta en la Figura 2 los difractogramas correspondientes a las síntesis realizadas mezclando cantidades estequiométricas de precursores y modificando la relación en volumen  $\text{H}_2\text{O}:\text{DEG}$ . Tal como es posible apreciar, en los sistemas en los que se introduce una gran cantidad de agua,  $\text{H}_2\text{O}:\text{DEG}$  1:1 y 2:1, se forman indistintamente un óxido/hidróxido de hierro ( $\text{FeOOH}$ ), denominado goetita, lo anterior se debe a que al haber un exceso de agua en solución, es más estable este hidróxido que el óxido [11].



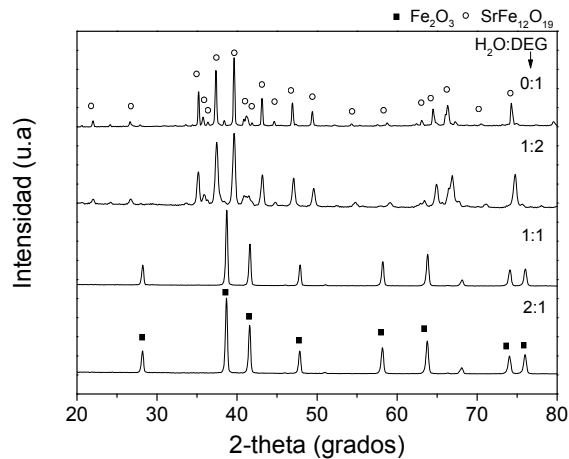
**Figura 2. DRX de polvos sin tratamiento térmico**

Se presenta en la Figura 3 los diagramas de difracción correspondientes a las síntesis de mezclas estequiométricas de precursores y tratadas térmicamente a 300 y 500°C, después de modificar la relación en volumen  $\text{H}_2\text{O}:\text{DEG}$ . Tal como se observa, en todos los casos a los 300°C da inicio el proceso de transformación en estado sólido hasta la obtención de óxidos. Para relaciones con exceso de agua,  $\text{H}_2\text{O}:\text{DEG}=1:1$  y  $2:1$ , se obtiene una mezcla de hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mientras que para relaciones con deficiencia de agua,  $\text{H}_2\text{O}:\text{DEG}=0:1$  y  $1:2$ , se identifica un única fase que corresponde a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), mientras que a los 500°C cuando la cantidad de agua es elevada,  $\text{H}_2\text{O}:\text{DEG}=2:1$  y  $1:1$ , se forma completamente hematita con un tamaño de cristalita mayor que a 300°C, lo cual se deduce del difractograma, el cual muestra picos más estrechos e intensos. Hay que destacar, que para el caso  $\text{H}_2\text{O}:\text{DEG}=1:1$ , se detecta claramente un desplazamiento de los picos hacia la izquierda, denotando la inclusión de cationes de Sr en la estructura cristalina o incluso, moléculas de agua que distorsionan toda la red. El comportamiento difiere cuando la proporción de DEG es mayor, donde  $\text{H}_2\text{O}:\text{DEG}=0:1$  y  $1:2$ , donde se aprecia la estructura cristalina de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



**Figura 3. DRX de polvos a 300°C (izquierda) y 500°C (derecha)**

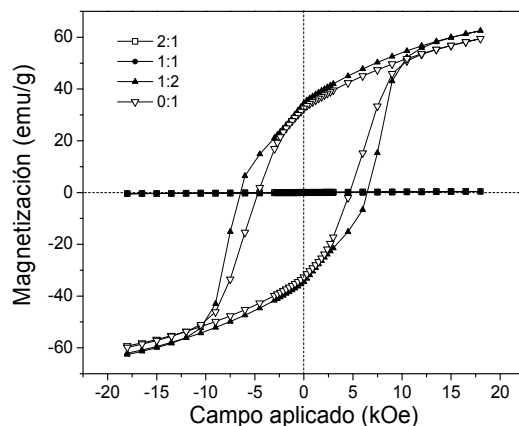
Finalmente en la Figura 4 se aprecia que para las relaciones de mayor contenido de agua a se obtiene un óxido de hierro y para aquellas en las de menor contenido de agua se identifica la estructura cristalina asociada con la hexaferrita de estroncio, esto cuando se aplica un tratamiento térmico a 900°C durante 30 minutos.



**Figura 4. DRX a 900°C**

En la Figura 5 se puede observar que para las relaciones de volumen 0:1 Y 1:2, el comportamiento es ferrimagnético lo cual indica un cambio en la estructura cristalina por el efecto del tratamiento térmico, esto se observó también en el difractograma de la Figura 6 donde se identificó la formación de la hexaferrita. Mientras que para las relaciones 2:1 y 1:1 no se observó algún comportamiento magnético tan significativo comparado con las relaciones de volumen 0:1 y 1:2

Finalmente, con los resultados obtenidos por DRX y MVS, podemos decir que las condiciones óptimas para la formación de la hexaferrita son con una relación de volumen 0:1 y 1:2 y un tratamiento térmico a 900°C por 30 minutos.



**Figura 5. Ciclos de histéresis magnética para las diferentes relaciones de volumen con tratamiento térmico a 800°C**

## BIBLIOGRAFÍA

1. A. M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, C.A. Cortés-Escobedo, S. Díaz-De la Torre, R. Valenzuela. Synthesis of M-type SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> by mechano-synthesis assisted by Spark Plasma Sintering, *Journal of Alloys and Compounds* (2014 –under review).
2. R. C. Pullar, Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics, *Progress Mat. Sci.* 57- 7 (2012) 1191-1334.
3. F. Sánchez-De Jesús, A. M. Bolarín-Miró, C.A. Cortés-Escobedo, R. Valenzuela, S. Ammar, Mechano-synthesis, Crystal Structure and Magnetic Characterization of M-type SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. *Ceramics International* 40, Issue 3 (2014) 4033-4038.
4. W. Yongfei, L. Qiaoling, Z. Cunrui, L. Baodon. Effect of Fe/Sr mole ratios on the formation and magnetic properties of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> microtubules prepared by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 3368-3372.
5. U. Rashid, P. Southerm, J. A. Darr, S. Awan, S. Manzoor. Strontium hexaferrite (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) based composites for hyperthermia applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 344 (2013) 134-139.
6. B. Cruz-Franco, T. Gaudisson, S. Ammar, A.M. Bolarín-Miró, F. Sánchez de Jesús, F. Mazaleyrat, S. Nowak, G. Vázquez-Victorio, R. Ortega-Zempoalteca, R. Valenzuela. Magnetic Properties of Nanostructured Spinel Ferrites. *IEE Transactions on Magnetics*, 50-4 (2014) 1-6.
7. F. Sánchez-De Jesús, A.M. Bolarín-Miró, C.A. Cortés-Escobedo, R. Valenzuela, S. Ammar. Mechano-synthesis, crystal structure and magnetic characterization of M-type SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. *Ceramic International* 40. (2014) 4033–4038.
8. R. Martínez García, V. Bilovol, L. M. Scolovsky, K. Pirota. Evidence of existence of metastable SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011) 3022-3026.
9. Y. F. Xu, Y. Q. Ma, S. T. Xu, F. L. Zan, G. H. Zheng, Z. X. Dai. Effects of vacancy and exchange-coupling between grains on magnetic properties of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Materials Research Bulletin*. 27 (2014) 13-18.
10. P. Jihoon, H. Yang-Ki, K. Seong-Gon, K. Sungho, S. I. Laalitha, L. Jaejin, A. Sung-Yong. Maximum energy product at elevated temperatures for hexagonal strontium ferrite (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) magnet. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 355 (2014) 1-6.
11. P. R. Palacios, L. De Los Santos Valladares, A. Bustamante, J.C. González. estudio de la deshidroxilación en el óxido férrico hidratado denominado limonite. *Revista de la Sociedad Química del Perú* 78 (2012) 198-207.