

Mecanosíntesis y caracterización de ferrita de manganeso

Vera-Serna Pedro *, Bolarín-Miró Ana M., Sánchez-De Jesús Félix
*Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materia
Carr. Pachuca Tulancingo Km. 4.5, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.*

Martínez-Luévanos Antonia
*Universidad Autónoma de Coahuila, Cuerpo Académico de Materiales Cerámicos
Blvd. V. Carranza y José Cárdenas, 25265 Saltillo, Coahuila, México.
(Recibido: 12 de enero de 2011; Aceptado: 26 de abril de 2011)*

Mechanosynthesis process was applied to obtain manganese ferrite with formula MnFe_2O_4 , powder oxides of MnO (99% purity) and Fe_2O_3 (99% purity) was used as raw materials. The high energy milling was performed under air atmosphere using stainless steel vials and hardness steel balls. X-ray Diffraction, Scanning Electronic Microscopy, Thermogravimetric Analysis, Miliohmmeter (four-point resistivity measurement), Light scattering and Magnetometer were used to characterize the synthesis powders. The results shown that the MnFe_2O_4 was obtained at 12 hours of milling time, the material present saturation magnetic of 48 emu/g and electric conductivity of 0.033 S m^{-1} .

Keywords: Mechano-synthesis; Ferrites; Manganese; Magnetic saturation; Characterization

Mediante mecano-síntesis se obtuvo ferrita de manganeso MnFe_2O_4 , se utilizaron polvos de MnO y Fe_2O_3 como materiales de partida. La síntesis se llevo a cabo utilizando un molino de alta energía, viales de acero inoxidable, bolas de acero endurecido y atmósfera de aire. Para la caracterización se empleó Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, Análisis Termogravimétrico, Miliohmetro (medición de resistividad de cuatro puntos), Dispersión de luz y un Magnetómetro. Los resultados muestran que después de 12 horas de molienda se obtiene MnFe_2O_4 , el producto obtenido presenta saturación magnética de 48 emu/g y conductividad eléctrica de 66 S m^{-1} .

Palabras Clave: Mecanosíntesis; Ferrita; Manganeso; Magnética Saturación; Caracterización

1. Introducción

Las ferritas son materiales cerámicos magnéticos que se han estudiado y comercializado desde la década de 1950, en un inicio surge el interés debido a la inducción magnética que presenta el material, pero al paso del tiempo han surgido diversas aplicaciones entre las que se encuentran dispositivos de microondas, dispositivos de uso en altas frecuencias, dispositivos biomédicos, imanes permanentes y temporales [1- 4]. De acuerdo al método de síntesis se logra en algunos casos mejorar sus propiedades magnéticas [5-7], particularmente en este trabajo es de interés el estudio de las propiedades magnéticas de ferritas de manganeso, como resultado del proceso de mecano-síntesis realizado para su obtención [7-11].

Las ferritas presentan estructuras tipo espinela en las que están presentes sitios tetraédricos y octaédricos (figura 1), dependiendo de la ubicación del catión puede ser una estructura espinela normal o inversa, esto es si el catión del metal se encuentra en el sitio tetraédrico se trata de una estructura espinela normal, pero si se encuentra en un sitio octaédrico es una espinela inversa, la formación de estructura espinela normal o inversa depende del método de síntesis utilizado [12].

Las aplicaciones de las ferritas de manganeso dependen en la mayoría de ocasiones del valor de saturación y

permeabilidad magnética que presente, la densidad del material, la baja conductividad eléctrica que disminuye calentamientos en el material debidos a corrientes de eddy, así como la resistencia a altas temperaturas permiten su uso en dispositivos de almacenamiento de datos [13], se utilizan en equipos de resonancia magnética [9], forman parte de los ferrofluidos, dispositivos médicos [10] y dispositivos de telecomunicaciones [14] entre otros. Un factor determinante en las propiedades antes mencionadas es el método de síntesis utilizado, que puede variar la morfología, el tamaño de grano, el tamaño de cristal y el tamaño partícula [9,15]. Algunos de los procesos de síntesis de ferrita conocidos son: el método de sol-gel, co-precipitación, hidrotérmico, microemulsión, precursor citrato, atomización en seco [14], cerámico y mecano-síntesis entre otros, siendo el más ampliamente utilizado el método cerámico que consiste en un proceso de mezcla-calentamiento-molienda de óxidos o carbonatos, donde la intención es promover la de difusión en estado sólido a elevadas temperaturas, las cuales pueden ser iguales o mayores a 1000°C , adicionalmente en ocasiones es necesario repetir el proceso varias veces para conseguir la síntesis de la ferrita [15], tales características convierten al método cerámico en un proceso lento y costoso, ante esta situación resulta relevante proponer la utilización de métodos de síntesis alternativos que se realicen en tiempos

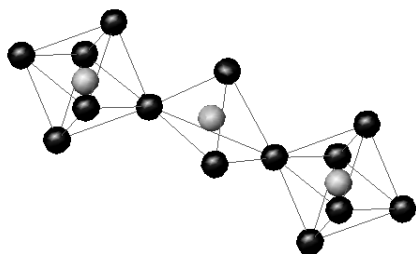


Figura 1. Representación de estructura espinela.

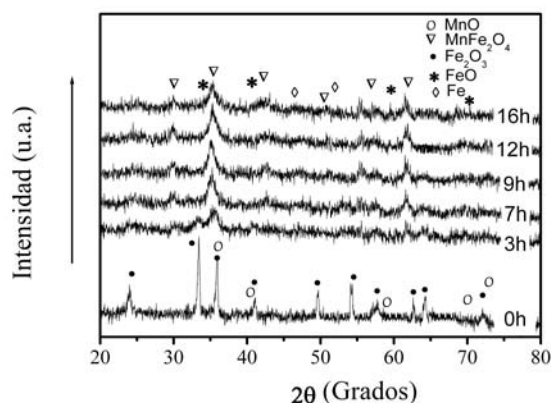


Figura 2. Patrones de DRX de la composición MnO-Fe₂O₃ en tiempos de molienda entre 0 y 16 horas.

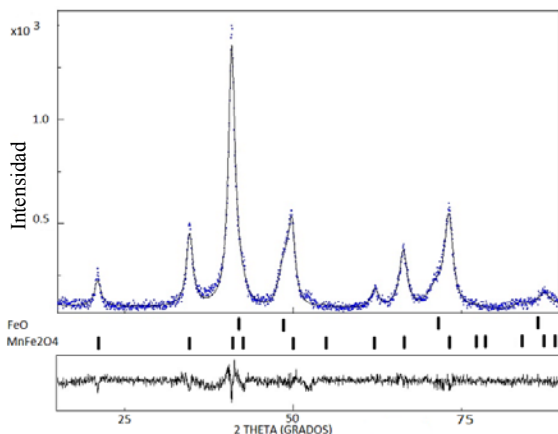


Figura 3. Resultados de Refinamiento Rietveld de la composición MnO-Fe₂O₃ en tiempos de molienda de 12 horas.

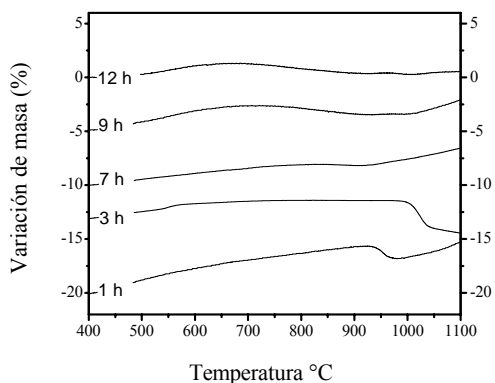


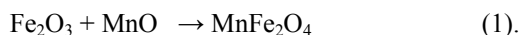
Figura 4. Curvas termogravimétricas de la composición MnO-Fe₂O₃ de 0 a 12 h de molienda.

más cortos y con menor aportación de energía calorífica, un método utilizado ampliamente y que permite la síntesis de algunos cerámicos es el proceso de mecano-síntesis, que requiere la aportación de energía mecánica a temperatura ambiente para la síntesis [16], en este proceso factores como la selección de polvos de partida, el tiempo de molienda y el material tanto de los recipientes y las bolas son influyentes en la síntesis del material [15,16,17,18]. Actualmente existen diversos trabajos relacionados con la obtención de materiales cerámicos mediante mecano-síntesis, por ejemplo: el trabajo publicado por Berbenni y colaboradores utiliza el proceso de mecano-síntesis, y es posible observar la reducción del óxido Fe_xO₄, proveniente de la fase Fe_{1-y}O, se reporta que en el proceso se utilizan recipientes de acero, bolas de carburo de tungsteno y óxidos precursores en estado sólido [16]. Mientras que el trabajo de Verdier ha referido que la molienda de alta energía permite un cambio en la distribución de cationes entre los sitios tetraédricos y octaédricos de los óxidos, resultando un incremento en la saturación magnética [19].

En el presente trabajo se reportan los resultados de la síntesis y caracterización de ferrita de manganeso del tipo MnFe₂O₄ la cual fue sintetizada por reacción en estado sólido utilizando molienda mecánica de alta energía, como polvos precursores se utilizaron óxido de manganeso II (MnO) y óxido de hierro III (Fe₂O₃) en proporciones estequiométricas.

2. Procedimiento Experimental

Para la preparación de la ferrita de manganeso se utilizaron polvos de los óxidos precursores MnO (Sigma-Aldrich, >99%) y Fe₂O₃ (Sigma-Aldrich, >99 %), estos polvos se prepararon en proporciones estequiométricas de acuerdo a la ecuación (1). La molienda se llevó a cabo en un molino Spex 8000D, los polvos junto con 6 bolas de acero endurecido de 12.7 mm de diámetro se colocaron en viales cilíndricos de acero inoxidable (50 cm³) en todos los casos se utilizó una relación bolas:polvo de 8:1 en peso y las moliendas se realizaron a temperatura ambiente en atmósfera de aire.



El producto obtenido de la molienda se caracterizó con un equipo de difracción de rayos x (DRX), Inel modelo Equinox 2000 usando la radiación CuKα. Los resultados fueron obtenidos con tiempos de respuesta de 30 minutos. El refinamiento Rietveld se realizó utilizando el software Maud, en todos los casos de refinamiento se utilizaron los difractogramas obtenidos por un equipo Philips PW1710, radiación CoKα (λ=1.5812Å). Las evaluaciones se hicieron de 15 a 120° con incrementos de 0.05 (2θ), en el presente trabajo se presentan los resultados de 20 a 90°. En el software se cuidó mantener las condiciones de mantener valores de sig <2.0 y Rw<15. El patrón de FeO se

Tabla 1. Información estructural y parámetros de fase obtenidos por refinamiento Rietveld al cabo de 12 horas de molienda.

Polvo Precursor	Fases Presentes	% de Fase (% volumen)	Parámetro de Red (Å)	Tamaño de Cristal (nm)
Fe₂O₃+MnO	MnFe ₂ O ₄	92.6	a=8.494	11
	FeO	7.4	a=4.334	44

determinó de la referencia ICSD#76639, mientras que el patrón de MnFe₂O₄ corresponde a la referencia ICSD #24497.

La morfología de los polvos después del proceso de molienda fue observada con la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un microscopio JEOL JSM-6300, con voltaje entre 20y 30 kV. El tamaño de partícula fue determinado utilizando un analizador con difracción de luz láser, BECKMAN COULTER modelo LS 13320. Los análisis de termogravimetría (TG) se realizaron depositando en crisoles de alúmina los productos de molienda, en un calorímetro Mettler Toledo STAR 851. La determinación de la conductividad eléctrica llevó a cabo con el método de las cuatro puntas utilizando con un mili ohm-metro marca Instek modelo GOM-802, el estudio de saturación magnética se realizó a temperatura ambiente usando un magnetómetro de muestra vibrante Lake Shore 7300/9300, con un campo máximo externo de 12000 Oe.

3. Resultados y discusión

En la Figura 2 se muestran los patrones de difracción de rayos x de los polvos con composición MnO-Fe₂O₃ obtenidos en tiempos de molienda desde 0 hasta 16 horas. En los difractogramas se puede observar que la intensidad de los picos correspondientes al MnO (ICSD:30520) y al Fe₂O₃ (ICSD:40192) disminuye al aumentar el tiempo de molienda, la estructura cambia de acuerdo al movimiento de los cationes que al desplazarse distorsionan la estructura cúbica de los óxidos de partida, dando lugar a un arreglo correspondiente a la estructura de tipo espinela MnFe₂O₄ apreciándose al cabo de 7 horas de molienda, en los difractogramas se observa que hay un incremento de la fase espinela al transcurrir más tiempo en el proceso, observándose en el patrón de DRX correspondiente a 9 horas picos de intensidad ligeramente mayor correspondientes a la fase espinela, la máxima intensidad de los picos se alcanza cuando han transcurrido 12 horas de molienda siendo indicativo de la total transformación de los polvos de partida en MnFe₂O₄. Los análisis de refinamiento Rietveld indican solo la presencia de MnFe₂O₄ (ICSD:24497) y FeO (ICSD:76639) después de 12 horas, mientras que en el patrón correspondiente a 16 horas se detectan picos correspondientes a las fases MnFe₂O₄, FeO y Fe (ICSD:53451), estas fases en parte se formaron por la reducción del Fe₂O₃ en FeO, los picos correspondientes al óxido FeO a 16 h es difícil de apreciarse en la figura 2 debido a su baja proporción en

volumen, sin embargo fue identificado en los picos obtenidos con radiación de Co, su presencia está relacionada con la contaminación ocasionada por el desgaste y microfracturas en las bolas y los viales, situación semejante reportada en el trabajo de Padella y colaboradores [17].

El refinamiento Rietveld (figura 3) permite determinar el porcentaje en volumen de la fase MnFe₂O₄, los resultados indican que en 12 horas de molienda la fase espinela MnFe₂O₄ está presente en un 92.6 % del volumen, con los resultados se demuestra que el proceso de molienda de alta energía permite obtener mayor proporción en volumen de la ferrita de manganeso utilizando 23 horas menos de molienda de lo utilizado en un molino planetario [17]. En la tabla 1 se presentan los resultados determinados mediante el refinamiento Rietveld, correspondientes a la síntesis después de 12 horas, se observa un tamaño de cristal de 11 nm el cual es comparable al resultado de 10 nm reportado por Kang al utilizar el método de descomposición térmica seguido de oxidación [20]. Evidentemente después de 12 horas de molienda al no ser detectable la estructura del MnO, se induce que después de este tiempo no podría incrementarse el porcentaje de fase espinela MnFe₂O₄ en el producto debido a la falta de manganeso.

La figura 4 muestra los resultados del análisis termogravimétrico, en la curva correspondientes a 1 hora de molienda se observa una descomposición en 940 y 1000 °C asociada al óxido de manganeso MnO que se presenta primeramente el cambio de fase a Mn₂O₃ a partir de los 300 °C, para finalmente presentar la descomposición de Mn₂O₃ en Mn₃O₄ en el rango de las temperaturas antes mencionadas, en la curva correspondiente a 3 horas el porcentaje de MnO se ha reducido de acuerdo a los picos observados en los resultados obtenidos por DRX y debido a que los óxidos de manganeso pasan a Mn₃O₄ alcanzando los 1000°C, se observa la pérdida de masa en esa temperatura, descomposición que no se observa en la curva de 7 horas debido a la disminución de fase MnO y la presencia parcial de MnFe₂O₄, lo que permite corroborar los resultados de rayos X respecto a la disminución de MnO, tanto en los resultados de DRX como en los de TG se coincide con una disminución de la presencia de MnO, recordando que DRX muestra la presencia de la fase MnFe₂O₄. El incremento de masa observado ligeramente después de 900 °C en las curvas de 7 y 9 horas es atribuido al comportamiento de la parte proporcional del óxido de

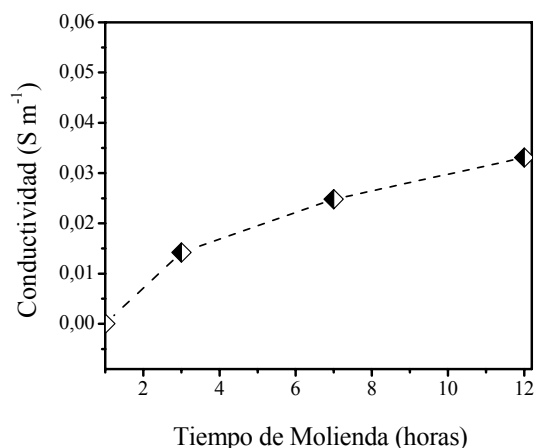


Figura 5. Resultados de conductividad eléctrica de la composición entre 0 y 12 horas de molienda.

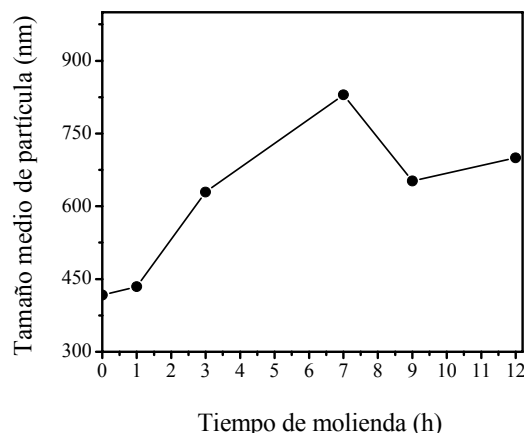


Figura 7. Resultados de media en tamaño de partícula entre 0 y 12 h de molienda.

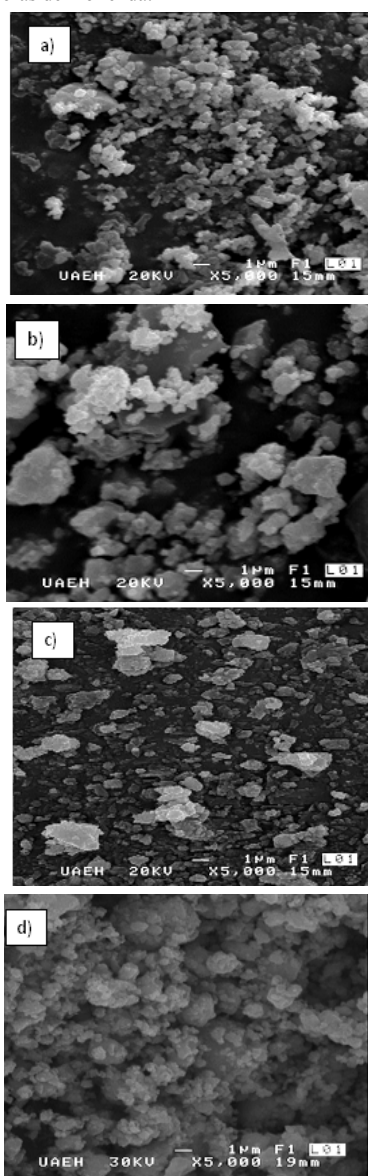


Figura 6. Micrografías de polvos resultantes después de distintos tiempos de molienda: (a) 0 h, (b) 3 h, (c) 9 h, (d) 12 h.

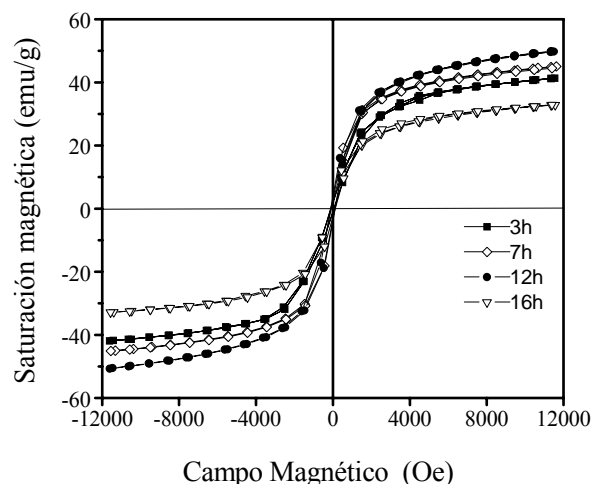


Figura 8. Curvas de histéresis magnética correspondientes a polvos de $MnO-Fe_2O_3$ obtenidos con diferentes tiempos de molienda.

hierro Fe_2O_3 , cuya presencia fue detectada en diferentes proporciones en los tiempos de molienda desde 0 hasta 9 h.

Los resultados obtenidos de conductividad eléctrica son presentados en la figura 5, se observa un aumento en la conductividad eléctrica al aumentar el tiempo de molienda, esto puede atribuirse al movimiento de cationes dentro de las estructuras cúbicas de los óxidos [12,18,21], presentando defectos [12,21] y desviación en la estequiometría del oxígeno [18].

En la micrografía de la figura 6a se muestra la morfología de los óxidos precursores MnO y Fe_2O_3 , se observan partículas de forma irregular con tamaños menores a un micrómetro, mientras que en la figura 6b se aprecia polvo después de 3 horas de proceso se percibe el aumento de tamaño de partícula ocasionado por el impacto de las bolas a las partículas que ocasionan la unión de ellas, lo que demuestra que la unión y deformación de partículas se ha desarrollado de manera continua hasta este tiempo debido al proceso de mecano-síntesis, esta situación permite que el movimiento de los átomos continúe para dar lugar a

la estructura espinela, en lo que se refiere a la figura 6c perteneciente a los polvos con 9 horas de molienda, el tamaño de partícula decrece, debido a la fragilidad que presentaron las uniones y deformaciones de las partículas, lo que facilita el desprendimiento de las partes fracturadas, el tamaño de partícula en la figura 6d correspondiente a los polvos con 12 horas de molienda no presenta variaciones de interés con respecto a la de 16 horas.

En la figura 7 se presenta la variación del tamaño medio de partícula en el proceso de molienda no muestra un comportamiento regular, al inicio del proceso de mecanosíntesis el tamaño de partícula crece debido a la deformación de las partículas y el proceso de soldadura en frío entre ellas, lo anterior se aprecia entre 0 y 7 h de molienda, posteriormente se presentan fracturas que permiten el desprendimiento de material y con ello la formación de nuevas superficies reactivas que facilitan la reacción química, por tal situación se ve reducido el tamaño de partícula a 9 horas, hasta llegar a un tamaño medio de 652 nanómetros, al aumentar el área de las superficies recién expuestas se permite la interacción entre los átomos, esto logra el aumento de la proporción de ferrita de manganeso, tal como se observó en el difractograma de la figura 1. Por lo tanto se puede observar que al disminuir el tamaño de partícula se favorece la continuidad de la reacción química, incrementando la fase espinela en este caso, después de 9 horas se observó que el tamaño promedio de partícula promedio no se reduce más. En el análisis de tamaño correspondiente a 12 horas se detectaron partículas con tamaño de 80 nm.

En la figura 8 se muestran las curvas de histéresis correspondientes a los polvos obtenidos a diferentes tiempos de molienda desde 0 hasta 16 horas. Para la composición $\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3$ se presenta el máximo valor de saturación magnética en un tiempo de 12 horas de molienda, debido a una presencia mayoritaria de ferrita de manganeso MnFe_2O_4 . Los valores de saturación magnética son mayores a los resultados obtenidos de 2 emu/g de partículas de MnFe_2O_4 en el trabajo que presentó Herranz y colaboradores [22] y los resultados de 10 emu/g reportados por Kang [20]. De acuerdo con los resultados de difracción de rayos x así como los resultados de refinamiento Rietveld presentados en la figura 1 y tabla 1 respectivamente, se puede observar que debido a la contaminación de hierro y FeO , el valor de saturación magnética decrece en el producto obtenido después de 16 horas de molienda, presentando una magnitud de 32.5 emu/g.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que es posible sintetizar la ferrita MnFe_2O_4 utilizando el proceso de mecanosíntesis partiendo de los óxidos precursores MnO y Fe_2O_3 . El resultado en el que se presenta una mayor proporción de la fase de la ferrita es en la molienda correspondiente a 12 horas, la que presenta tamaños de

partícula desde 80 nanómetros con media de 700 micrómetros, presentando saturación magnética de 49.777 emu/g, el análisis termogravimétrico confirmó los resultados de difracción de rayos x, observándose la presencia de MnO el cual presenta descomposición en temperatura superior a los 940 °C, en tiempos menores a 7 horas de molienda.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo recibido del COCyTEH a través de los fondos FOMIX de Consejo Nacional del Ciencia y Tecnología de México.

Referencias

- [1]. P. E. Tannenwald, *Phys Rev*, **100**, 1713 (1955)
- [2]. Sugimoto M., *J. Am. Ceramic Soc.*, **82**, 269 (1999).
- [3]. Richard T. Olsson, German Salazar, Mikael S. Hedenvist, Ulf W. Gedde, Fredrik Linberg, and Steven Savage, *Chem. Mater.*, **17**, 5109 (2005).
- [4]. Shuangshuang Lv, Xuegang Chen, Ying Ye, Suhang Yin, Jipeng Cheng, Meisheng Xia, *J. Hazard. Mater.*, **171**, 634, (2009).
- [5]. Shengli Pu, Ming Liu, *J. Alloys Compd.*, **481**, 851, (2009).
- [6]. Vladimír Šepelák, et al, *Chem. Mater.*, **18**, 3057(2006).
- [7]. Osmokrovic P., Jovalekic C., Manojlovic D., Pavlovic M.B., *J. Optoelectron Adv. Mater.*, **8**, 312 (2006).
- [8]. Qing Song, Yong Ding, Zhong Li Wang, and John Zhang, *Chem. Mater.*, **19**, 4633 (2007).
- [9]. Ulrich I. Tromsdorf, Nadja C. Bigall, et al, *Nano Lett.*, **7**, 2422 (2007).
- [10]. Xiao Jia, Dairong Chen, Xiulin Jiao, Tao He, Hanyu Wang, and Wei Jiang, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 911 (2008).
- [11]. Xiangyu Hou, Jing Feng, Xiaodong Xu, Milin Zhang, *J. Alloys Compd.*, **491**, 258 (2010).
- [12]. M. Sinha, H. Dutta, S.K. Pradhan, *Physica E (Amsterdam, Neth.)*, **28**, 43 (2005).
- [13]. Xu Zuo, Bernardo Barbiellini, Carmine Vittoria, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272**, 306 (2004).
- [14]. Karen S. Martirosyan and Dan Luss, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 1492 (2007).
- [15]. P.M. Botta, P.G. Bercoft, E. F. Aglietti, H.R. Bertorello, J. M. Porto López, *Ceram. Int.*, **32**, 857 (2006).
- [16]. V. Berbenni, A. Marini, A. Profurno and L. Cucca, *Zeitschrift für Naturforschung. B, A J. Chem. Sci.*, **58B**, 415 (2003).
- [17]. Padella F., Alvani C., Barbera A., Ennas G., Liberatore R., Varsano F., *Mater. Chem. Phys.*, **90**, 172 (2005).
- [18]. N. Guigue-Millot et al, *Journal of Solid State Chemistry*, **170**, 30 (2003).
- [19]. Thomas Verdier, Virginie Nachbaur, Malick Jean, *J. Solid State Chem.*, **178**, 3243 (2005).
- [20]. Eunae Kang, Jongnam Park, Yosun Hwang, Misun Kang, Je Geun Park and Taeghwan Hyeon, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 13932 (2004).
- [21]. L.S.M. Traqueia, F.M.B. Marques, V.V. Kharton, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **45**, 115 (2006).
- [22]. T. Herranz et al., *J. Chem. Mater.*, **18**, 2364 (2006).