



VIII encuentro
Participación de la
Mujer
en la Ciencia



EFFECTO DE LA MOLIENDA MECÁNICA Y LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN LA OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DE NiO Y MnO

S. Ham-Hernández^a, F. Sánchez-De Jesús^a, A.M. Bolarín-Miró^a, J.A. Aguilar-Garib^b, G. Torres-Villaseñor^c, L.E. Hernández-Cruz^a

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (AACTyM), Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. fsanchez@uaeh.edu.mx.

^b Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME). Universidad Autónoma de Nuevo León

^c Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM). Universidad Nacional Autónoma de México.

RESUMEN

Las manganitas de níquel del tipo NiMn_2O_4 son ampliamente utilizadas en el campo de la electrocerámica debido a sus propiedades de semiconducción eléctrica, que las convierten en un material útil para la fabricación de termistores. Son diversos los aspectos de procesamiento que deben controlarse para su correcto desempeño, siendo de suma importancia, los relacionados con su distribución de tamaños de partícula y su capacidad de conservar sus fases estables. En este trabajo se presentan los resultados derivados de la obtención de la manganita NiMn_2O_4 , mediante molienda mecánica y la aplicación posterior de tratamientos térmicos. Se realizaron pruebas de caracterización mediante difracción de rayos X, para el estudio de la evolución microestructural y de la formación de fases, así como de difracción de luz láser para evaluar los tamaños de partícula de los polvos de NiMn_2O_4 obtenidos. Los resultados muestran que es posible obtener manganitas con fórmula NiMn_2O_4 , con estructura tetragonal y un tamaño medio de partícula de 18.22 micrómetros. Lo anterior se logró aplicando molienda mecánica de alta energía durante 3 horas, de los polvos precursores y posteriormente 1 h de tratamiento térmico a 1000°C.

1. INTRODUCCIÓN

La electrocerámica es un área de investigación que ha adquirido gran importancia en las últimas décadas, debido al impacto que esta tiene en el desarrollo de nuevas tecnologías. Las manganitas de níquel son un ejemplo de éste tipo de materiales; son compuestos de base óxido de manganeso que al incorporarles elementos de cationes divalentes como el Ni, Fe o Co, presentan propiedades de semiconducción eléctrica y se comportan como un termistor de coeficiente negativo de temperatura (NTC) [1], es decir, disminuyen su resistividad eléctrica, conforme aumenta su temperatura [2].

2. DESCRIPCIÓN TEÓRICA

El método de obtención de las manganitas influye en gran medida en las propiedades finales del material [3]. Algunos de los métodos químicos más usados en la producción de manganitas son, sol-gel, o co-precipitación, en este sentido se han encontrado diversas publicaciones que versan sobre la obtención de manganitas base Ni, Cu y Co [4, 5-9]. Por otro lado, en éste trabajo se utilizó la técnica de mecano-síntesis para producir manganitas de Ni; debido a que resulta un proceso versátil y efectivo; se ha utilizado exitosamente en la producción de diversos materiales cerámicos [10 y 11], incluso para perovskitas reportadas como difíciles de obtener [12].

La mecano-síntesis está basada en propiciar reacciones en estado sólido a temperatura ambiente, activadas con la energía provista por la molienda mecánica, principalmente de impacto [13]. En



algunos casos los productos pueden ser obtenidos de manera eficaz y eficiente, pero en otros no es posible obtenerlos de manera directa, sin embargo la mecano-síntesis puede contribuir a reducir las temperaturas requeridas en los tratamientos térmicos que se aplican en el método tradicional [14 y 15]

3. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

En un molino SPEX 8000D, se realizó la molienda mecánica de los polvos precursores de NiO y MnO de la marca Sigma-Aldrich con un 99.9% de pureza. Proporciones estequiométricas de los polvos de partida, se introdujeron en contenedores de acero de 60 cm³ de capacidad junto con balines de acero de 12.7 mm de diámetro, el tiempo de molienda empleado fue de 3 horas a temperatura ambiente y con atmósfera de aire; la relación bolas:polvo:utilizada fue de 10:1. Posteriormente los productos de molienda fueron sometidos a tratamientos térmicos, suministrando calor hasta alcanzar temperaturas máximas de 900 y 1000°C durante 1 hora para ambos casos, con la finalidad de observar el efecto de la temperatura sobre la mecano-síntesis, en la formación de la manganita de Ni.

Se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance, con un paso de 0.02° en el rango de 10-80° (2θ) con radiación de Cu-Kα (λ = 1.5418 Å), para evaluar la estructura cristalina de cada una de las muestras. Adicionalmente se tomaron micrografías de las muestras con un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca JEOL, modelo JSM 6300, equipado con un sistema de captura y digitalización de imagen, con amplificación nominal de 300,000 X y resolución de 3 a 4 nm. Finalmente, se determinó el tamaño de partícula con un equipo de difracción de luz láser marca Beckman Coulter, modelo LS 13320, con un software Microsoft Windows-Based LS 13320.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se presentan los difractogramas de los materiales obtenidos al cabo de 3 h. de molienda, con y sin tratamiento térmico; una amplificación de éstos difractogramas, mostrados en la Fig. 2, permiten apreciar que los picos asociados con los planos cristalográficos correspondientes al NiO decrecen cuando se muelen solamente; y con los tratamientos térmicos, existe formación de NiMnO₄, manganita de níquel y presencia de FeNiMnO₄, manganita de hierro; esto se atribuye a que la molienda mecánica aporta energía suficiente para que los enlaces del NiO se rompan pero no los del MnO.

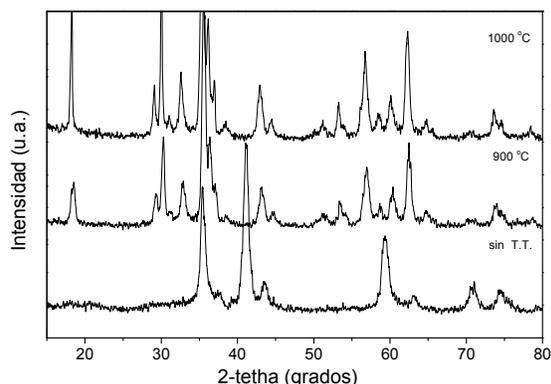


Fig. 1 Difractogramas de mezclas de NiO+MnO molidas durante 3 h y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas

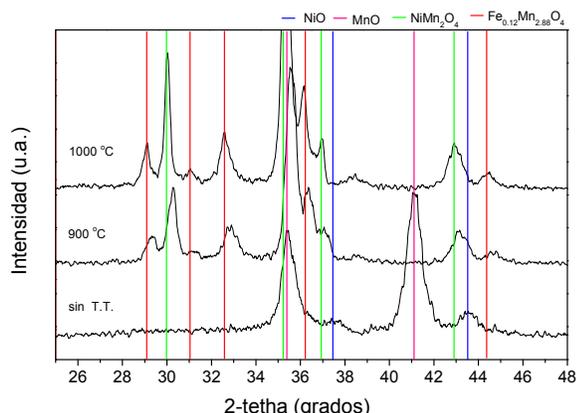


Fig. 2 Amplificación del difractograma entre 26-46°, donde se identifican las fases presentes en los materiales.

Aunado a esta situación también debe tomarse en cuenta el aspecto estérico, que favorece la inserción de los iones de Ni^{2+} , cuyo radio es menor que el del Mn , en la estructura del MnO , finalmente al suministrar calor a través del tratamiento térmico, se forma la manganita de níquel (NiMn_2O_4), notándose también un pico que indica la presencia de la manganita de hierro ($\text{Fe}_{0.12}\text{Mn}_{2.88}\text{O}_4$), cuya formación se atribuye al Fe procedente del material de los medios de molienda, viales y bolas.; ambas manganitas tiene una estructura tetragonal. La formación de éstos compuestos tiene lugar en condiciones fuera de equilibrio que es una de las características de los procesos de síntesis por activación mecánica.

En la Fig. 3 se presenta un micrografía de la mezcla molida sin tratamiento térmico, es posible apreciar que las partículas presentan una morfología irregular y un refinamiento del tamaño de partícula promedio, desde $0.375 \mu\text{m}$ hasta $256.9 \mu\text{m}$, lo que se asocia a la fractura y desgaste por efecto de la molienda mecánica. Adicionalmente se observan grandes diferencias de tamaño entre las partículas, lo que sugiere una amplia distribución de tamaños de partícula.

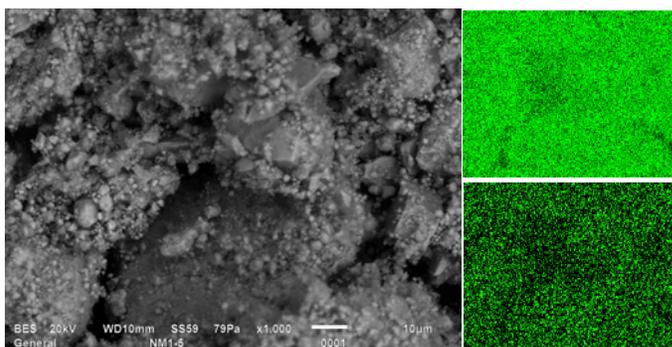


Fig. 3 Micrografía en SEM de la mezcla de polvos ($\text{NiO}+\text{MnO}$) después de 3 horas de molienda. Se muestra a la derecha el mapeo de Mn y Ni. En esta imagen se aprecia una distribución homogénea de los elementos químicos en las partículas de polvo.

En la Fig. 4 (a) y (b) se muestran las micrografías de cada una de las muestras molidas y tratadas térmicamente, particularmente es posible observar tamaños de partícula pequeños, menores a los $10 \mu\text{m}$ pero al mismo tiempo hay presencia de aglomerados, probablemente debido a la difusión y sinterización ocasionada por los tratamientos térmicos.

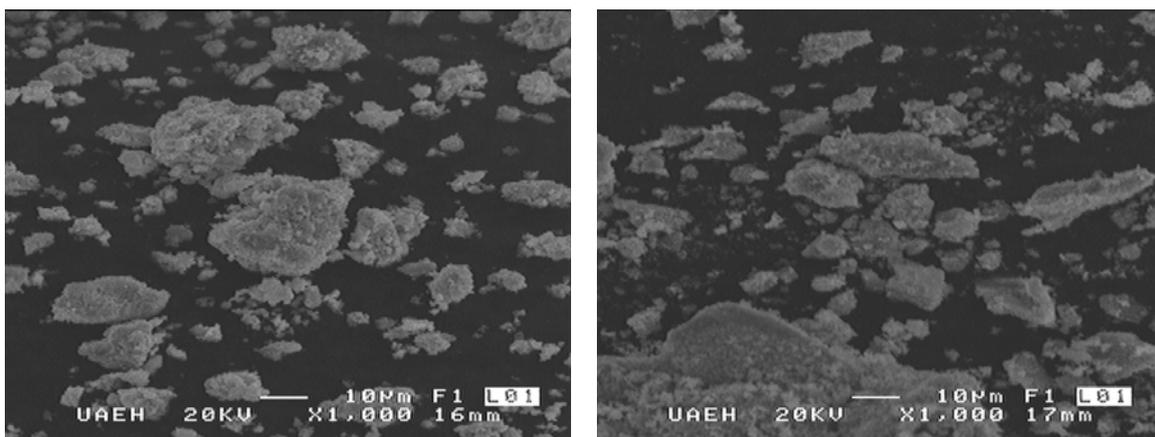


Fig. 4 Micrografía en SEM de la mezcla de polvos ($\text{NiO}+\text{MnO}$) molida durante 3 horas tratada térmicamente a (a) $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y (b) $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.



Los resultados de la medición de tamaño medio de partícula se muestran en la Fig. 5, donde se observa un comportamiento fluctuante en función del tratamiento térmico realizado sobre el material (polvo) molido.

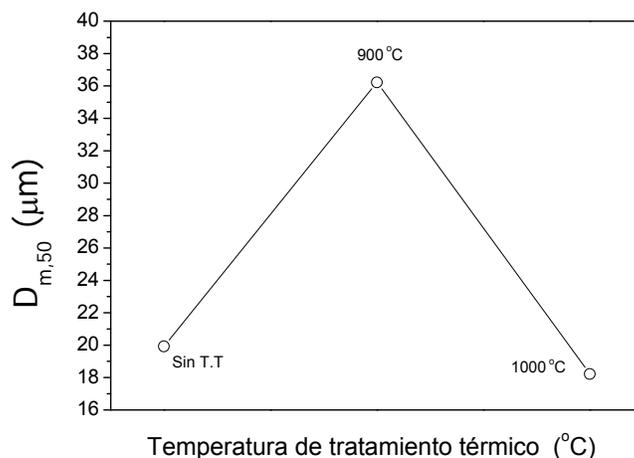


Fig. 5. Diámetro medio de partícula en función del tratamiento térmico

Se puede extraer de la Fig. 5 que por molienda se consigue reducir el tamaño medio de partícula hasta 19.92 μm. Al aplicar un tratamiento térmico hasta 900 °C, da origen a un aumento de tamaño que se atribuye a la soldadura entre partículas y especialmente al crecimiento de grano por la difusión at, es decir a la formación de aglomerados, al mismo tiempo se presenta una difusión parcial entre las partículas de los polvos molidos lo que dan origen a la formación parcial de NiMn₂O₄. Cuando el tratamiento térmico se realiza hasta 1000°C, la mayor cantidad de energía térmica promueve la difusión total entre partículas, haciendo desaparecer una gran cantidad de aglomerados quedando partículas individuales, las cuales en este punto prácticamente son de NiMn₂O₄ y una poca cantidad de Fe_{0.12}Mn_{2.88}O₄, pero de menor tamaño que los aglomerados formados a 900 °C

5. CONCLUSIONES

En éste trabajo se demuestra que es posible la síntesis de manganitas de níquel del tipo NiMn₂O₄, con un método combinado de molienda mecánica durante 3 horas y tratamiento térmico hasta 1000°C durante una hora, obteniéndose polvo con un tamaño medio de partícula de 18.22 micrómetros. Al mismo tiempo, como producto secundario e inesperado, la molienda mecánica aporta Fe de los medios de molienda propiciando, la formación de la manganita de hierro Fe_{0.12}Mn_{2.88}O₄, no obstante tal como se mencionó anteriormente, el Fe es uno de los elementos que le puede conferir propiedades benéficas a las manganitas de níquel, cuando actúa como agente dopante y en tal sentido, no se descarta éste método para la producción de éstos materiales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento parcial de este trabajo por parte del Programa de Mejoramiento del Personal Académico, Promep de la SEP a través de su apoyo a las Redes Nacionales, igualmente al CONACyT (proyectos número 129910 y 130413) y al PIFI de la UAEH. De una manera especial se agradece el apoyo de *Adriana Cruz Tejeda* del IIM-UNAM por su apoyo en la difracción de RX.



VIII encuentro
Participación de la
Mujer
en la Ciencia



BIBLIOGRAFÍA

1. E.D. Macklen, Thermistors. Printed in Great Britain by Bell & Bain LTD., Glasgow: Electrochemical Publications Limited, (1979) 57 – 83.
2. R. J. Metz. Electrical properties of N.T.C. thermistors made of manganite ceramics of general spinel structure: $Mn_{3-x-x'} M_x N_{x'} O_4$ ($0 \leq x + x' \leq 1$; M and N being Ni, Co or Cu). Aging phenomenon study. Journal of Mat Science, 35 (2000) 4705 – 4711.
3. S. Fritsch, J. Sarrias, M. Brieu, J. Couderc. Correlation between the structure, microestructure and electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (NTC) thermistors. Solid State Ionics, 109 (1998) 229 – 237.
4. A. Feltz, J. Töpfer, F. Schirmeister. Conductivity data and preparation routes for $NiMn_2O_4$ thermistor ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 9 (1992) 187-191.
5. T. Battault, R. Legros, A. Rousset. Aging of iron manganite negative temperature coefficient thermistors. Journal of Materials Research, 13 (1998) 1238 – 1242.
6. A. Rousset, R. Legros. Recent progress in the fabrication of ceramic negative temperature coefficient thermistors. Journal of the European Ceramic Society, 13 (1994) 185 – 195.
7. E. Jabry, G. Boissier, A. Rousset, R. Carnet, A. Lagrange. Preparation of semiconducting ceramic (NTC thermistors) by chemical method. Journal the Physique, 47 (1986) 843 – 847.
8. C. Drouet, P. Alphonse, A. Rousset. Synthesis and characterization of non-stoichiometric nickel-copper manganites. Solid State Ionics, 123 (1999) 25 – 37.
9. T. Battault, R. Legros, A. Beauger, E. Foltran, A. Rousset. Thermistances C.T.N. obtenues par voie chimique et par voie traditionnelle. Annales De Chimie, 20 (1995) 403 – 406.
10. M. Algueró J. Ricote, T. Hungría, A. Castro. High-Sensitivity Piezoelectric, Low-Tolerance-Factor Perovskites by Mechanosynthesis. Journal Chem. Mater., 19 (2007) 4982 – 4990.
11. V. Šepelák, I. Bergmann. A. Feldhoff. Et al Nickel Ferrite, $NiFe_2O_4$: Mechanosynthesis, Nonequilibrium Cation Distribution, Canted Spin Arrangement, and Magnetic Behavior. Journal Phys. Chem., 111 (2007) 5026 – 5033.
12. A. Moure, T. Hungría, A. Castro. et al. Mechanosynthesis of the Orthorhombic Perovskites $ErMn_{1-x}Ni_xO_3$ ($x = 0, 0.1$). Processing and Characterization of Nanostructured Ceramics. Chem. Mater., 22 (2010) 2908 – 2915.
13. W. Tae Jeong, J. Hyun Joo, K Sub Lee: J. Alloys Compd., 258 (2003) 294 – 301.
14. K. V. Singh, N. K. Khatri, S. Lokanathan. Mössbauer study of hyperfine interaction in the $Co_xMn_{3-x-y}Fe_yO_4$ and $Ni_xMn_{3-x-y}Fe_yO_4$ systems. Indian Journal of Pure & Applied Physics. 18 (1982) 243 – 248.
15. A. M. Bolarín, F. Sánchez, S. Palomares, J. A. Garib, G. Torres. Synthesis of Calcium doped Lanthanum Manganites by Mechanosynthesis. Elsevier. 436 (2007) 335 – 340.