



## CARACTERIZACIÓN DE FERRITA DE MANGANESO OBTENIDA POR MECANOSÍNTESIS.

Pedro Vera Serna<sup>1</sup>, Ana M. Bolarín Miró<sup>1,\*</sup>, Félix Sánchez De Jesús<sup>1</sup>, Antonia Martínez Luévanos<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo-CIMyM, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42184 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México  
\*e-mail: pedro\_vsp@yahoo.com

<sup>2</sup>Universidad Autónoma de Coahuila, Cuerpo Académico de Materiales Cerámicos, Blvd. V. Carranza y José Cárdenas, 25265 Saltillo, Coahuila, México.

### Resumen.

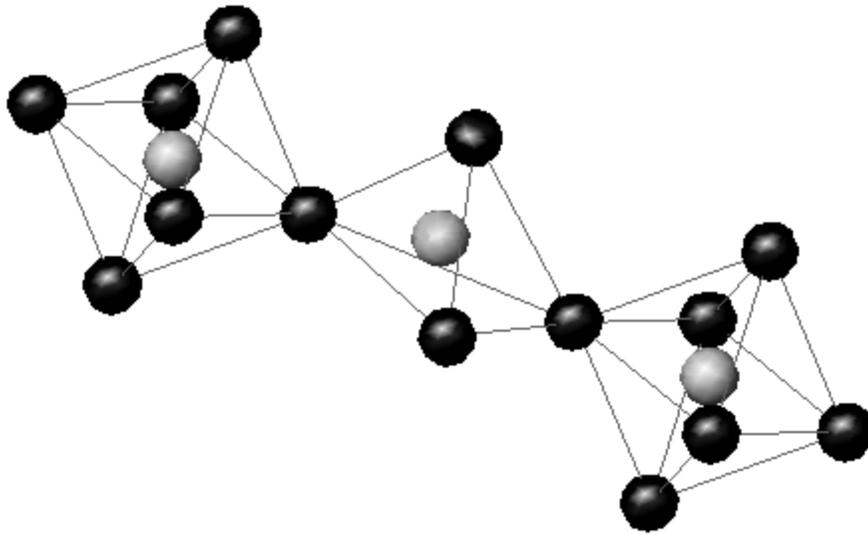
Se caracterizó la ferrita de manganeso  $MnFe_2O_4$  sintetizada a partir de los óxidos precursores  $MnO$  y  $Fe_2O_3$ , utilizando el proceso de mecanosíntesis, la ferrita fue caracterizada utilizando microscopía electrónica de barrido, conductividad eléctrica, difracción laser de tamaño de partícula y magnetometría de muestra vibrante, se aplicaron tratamientos térmicos entre 200 y 1100°C evaluando la variación en saturación magnética con respecto de la ferrita sin tratamientos térmicos. Los resultados muestran que el producto después del proceso de mecanosíntesis presenta un valor de saturación magnética de 48 emu/g, mientras que después del tratamiento térmico los valores de saturación magnética se ven reducidos.

### Introducción.

Las materiales cerámicos avanzados presentan propiedades ópticas, piezoeléctricas, mecánicas y magnéticas de interés, un grupo de materiales cerámicos magnéticos son las ferritas, que se han estudiado desde el año 1909, en un inicio surge el interés de la sustitución de las aleaciones de hierro por nuevos materiales con mayor resistencia a la corrosión y un mayor nivel de inducción magnética, pero al paso del tiempo al sintetizar diversos materiales, han surgido diversas aplicaciones entre las que se encuentran dispositivos de uso en altas frecuencias, dispositivos de microondas, dispositivos biomédicos, imanes permanentes y temporales, dispositivos de almacenamiento de información. [1- 4]. Las ventajas de los materiales cerámicos que presentan en algunos casos con respecto a los materiales metálicos, se pueden destacar: resistencia a altas temperaturas, características semiconductores, baja conductividad eléctrica resistencia a la corrosión entre otros. [2], uno de los factores que propician o dificultan las propiedades anteriores es el método de síntesis, que pueden lograr en algunos casos, conferirles y mejorar sus propiedades magnéticas [5-7], un proceso novedoso de síntesis es el proceso de mecanosíntesis, que permite obtener ferritas suaves. [7-11].

Las estructuras que presentan algunos materiales cerámicos, pueden facilitar el aumento de la saturación magnética en los materiales. Las ferritas pueden presentar respuesta magnética temporal o permanente dependiendo de la estructura si es de tipo hexagonal, granate o espinela, las ferritas con inducción magnética temporal 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 dependerá del método de síntesis utilizado [12].





**Figura. 1:** Representación de estructura espinela.

Las aplicaciones de las ferritas de manganeso varían dependiendo del valor de la densidad del material, la saturación y permeabilidad magnética, la baja conductividad eléctrica, así como la resistencia a altas temperaturas permiten su uso en dispositivos de almacenamiento de datos [13], en equipos de resonancia magnética [9], dispositivos médicos [10], dispositivos de telecomunicaciones [14].

Algunos de los procesos de síntesis de ferrita conocidos son el método de sol-gel, co-precipitación, microemulsión, hidrotérmico, atomización en seco [14], cerámico y mecano-síntesis entre otros, siendo el más ampliamente utilizado el método cerámico [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 que se realicen en tiempos más cortos y con menor aportación de energía calorífica, dentro de ello un método utilizado ampliamente 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 y dimensiones tanto de los recipientes y las bolas son determinantes en la síntesis del material [15,16,17]. Actualmente existen diversos trabajos relacionados con la obtención de materiales cerámicos mediante mecano-síntesis, entre los que se encuentran el trabajo publicado por Padella, el trabajo de Verdier en el que ha referido que la molienda de alta energía permite un cambio en la distribución de cationes entre los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura, resultando un incremento en la saturación magnética [18].

En el presente trabajo se reportan y discuten los resultados de la síntesis y caracterización de ferrita  $MnFe_2O_4$  que fue sintetizada por reacción en estado sólido utilizando molienda mecánica de alta energía, se utilizaron como polvos precursores el óxido de manganeso II ( $MnO$ ) y óxido de hierro III ( $Fe_2O_3$ ) en proporciones estequiométricas,





### **Materiales y procedimiento experimental.**

Se utilizaron polvos del producto de molienda después de 0, 3, 7, 9 y 12 horas de proceso, polvos de partida para la formación de ferrita  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  fueron los óxidos  $\text{MnO}$  (Sigma-Aldrich, >99%) y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich, >99 %), los polvos se agregaron en proporciones estequiométricas de acuerdo a la siguiente ecuación:



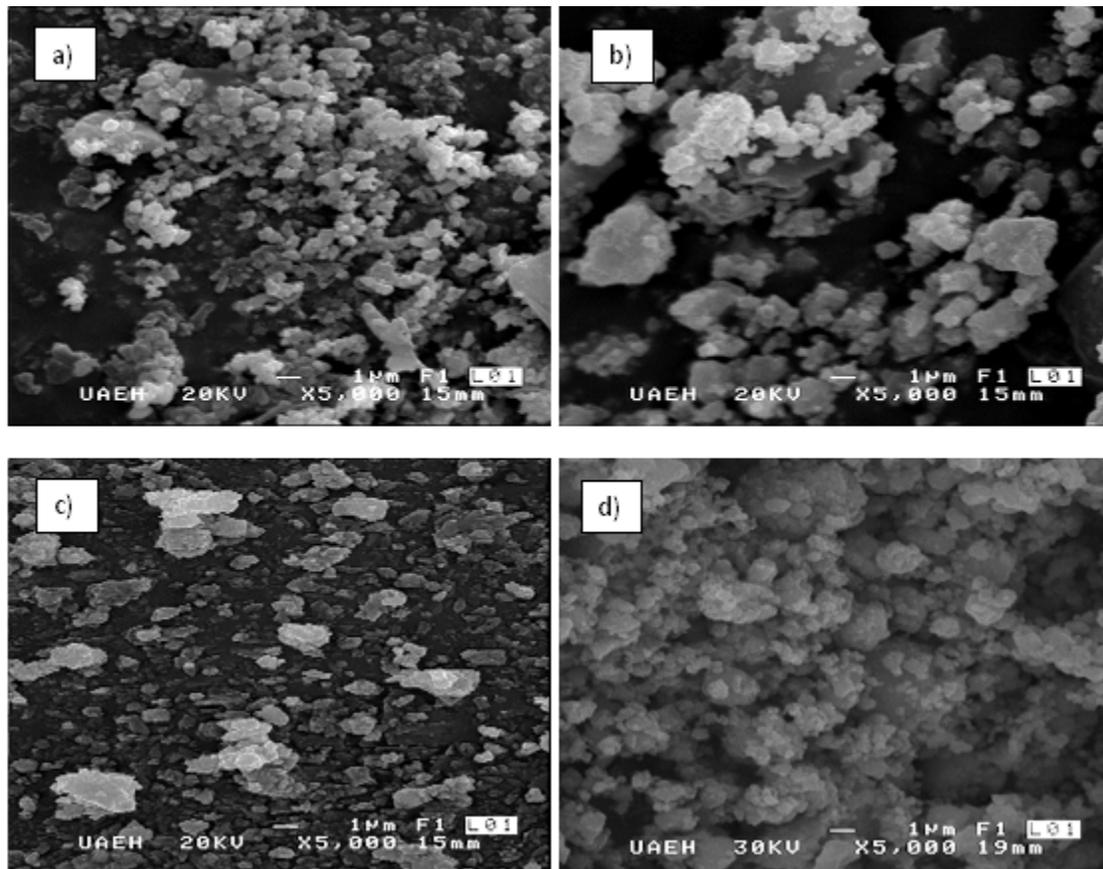
El molino utilizado fue un Spex 8000D, los polvos junto con 6 bolas de acero endurecido de 12.7 mm de diámetro se colocaron en viales de acero inoxidable ( $50 \text{ cm}^3$ ) una relación bolas:polvo de 8:1 en peso, las moliendas se realizaron a temperatura ambiente en atmósfera de aire.

La morfología de los polvos fue observada con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un microscopio JEOL JSM-6300, trabajando entre 20y 30 kV. La determinación de la conductividad eléctrica se llevó a cabo con el método de las cuatro puntas utilizando con un mili ohmmetro marca Instek modelo GOM-802. El tamaño medio de partícula fue determinado utilizando un analizador con difracción de luz láser, BECKMAN COULTER modelo LS 13320. 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.

### **Resultados y Discusión.**

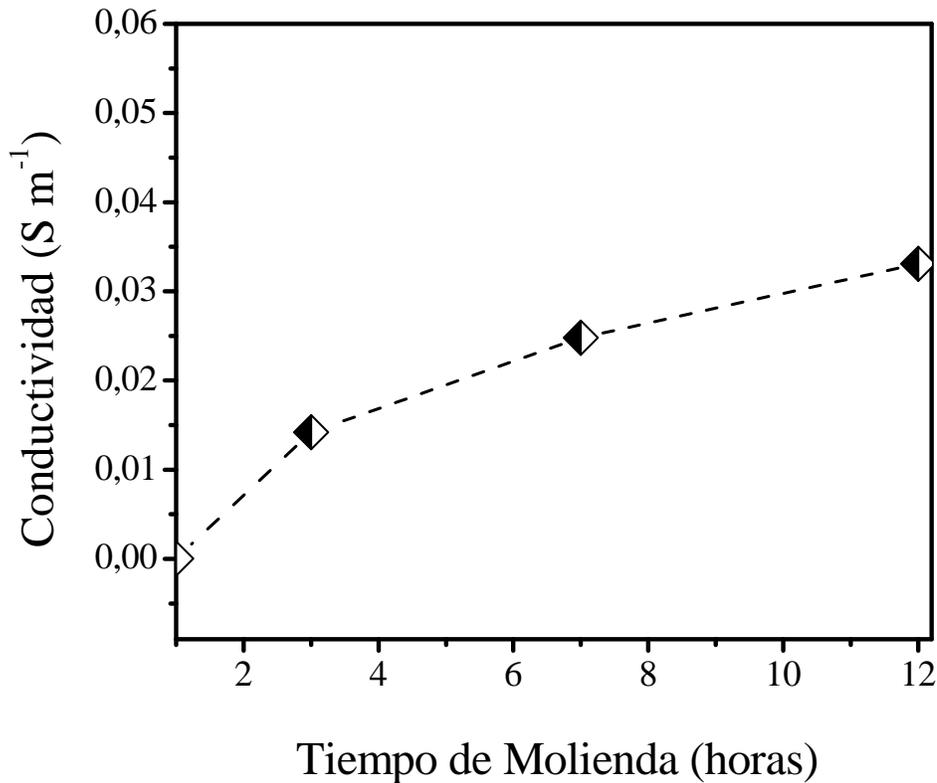
En la micrografía de la figura 2a se muestra la morfología de los óxidos precursores  $\text{MnO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se observan partículas de forma irregular con tamaños menores a un micrómetro, en la figura 2b se aprecia polvo después de 3 horas de proceso, se percibe el aumento de tamaño de partícula ocasionado por el impacto de las bolas a las partículas que ocasionan la unión de ellas, lo que muestra que la unión y deformación de partículas se ha desarrollado de manera continua hasta este tiempo debido al proceso de mecanosíntesis, esta situación permite que el movimiento de los átomos continúe para dar lugar a la estructura espinela, mientras que en la figura 2c 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, situación que se mantiene en tiempos de 12 y 16 horas, solo se muestra en la figura 2d la micrografía correspondiente a 12 horas la cual no presenta variaciones de interés con respecto a la de 16 horas.





**Figura 2:** Micrografías de polvos resultantes después de distintos tiempos de molienda: (a) 0 h, (b) 3 h, (c) 9 h, (d) 12 h.

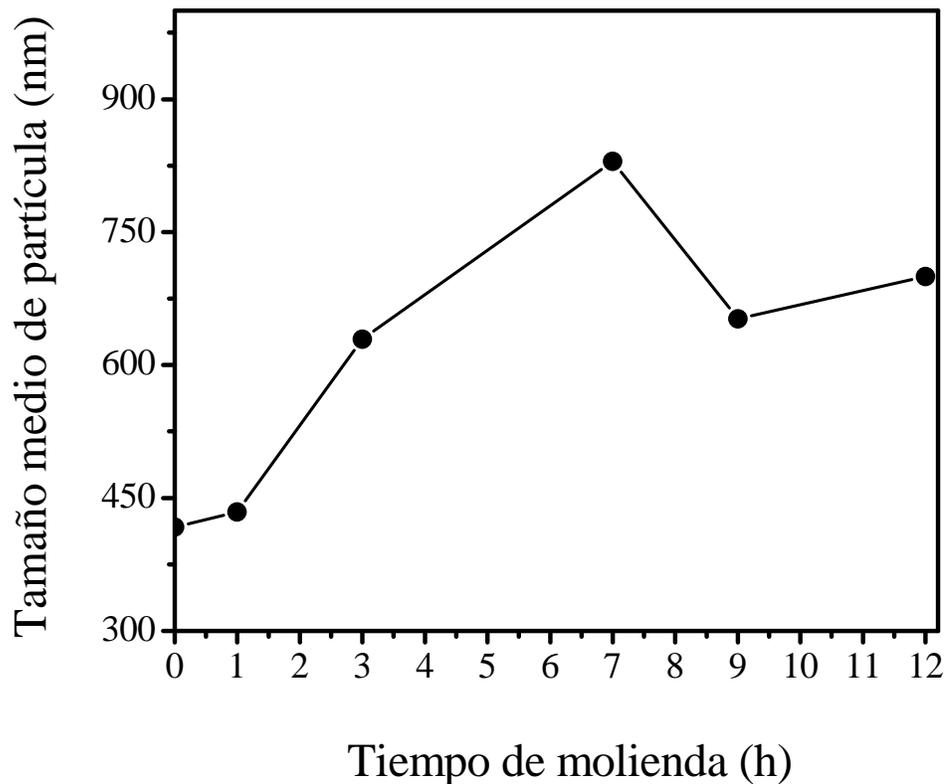
Los resultados obtenidos de conductividad eléctrica son presentados en la figura 3, se observa un aumento en la conductividad eléctrica al aumentar el tiempo de molienda, esto puede atribuirse al movimiento de cationes dentro de las estructuras cúbicas de los óxidos [12,17,20], presentando defectos [12,20] y desviación en la estequiometría del oxígeno [17].



**Figura 3:** Resultados de conductividad eléctrica de la composición entre 0 y 12 horas de molienda.

La variación del tamaño medio de partícula al inicio del proceso de mecano-síntesis 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 en la figura 6, 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. 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 puede observar que el tamaño promedio de partícula promedio no se reduce más.

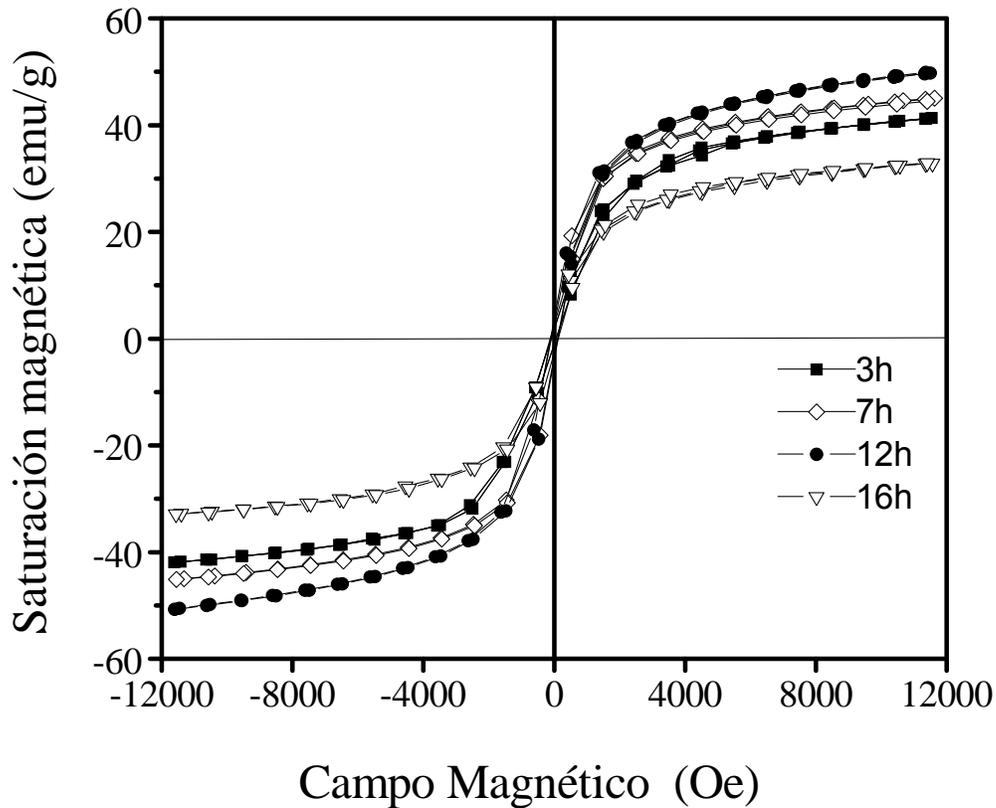




**Figura 4:** Resultados de media en tamaño de partícula entre 0 y 12 h de molienda.

En la figura 5 se muestran las curvas de histéresis correspondientes a los polvos obtenidos a diferentes tiempos de molienda desde 0 hasta 16 horas. En la figura se puede observar 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 [21] y los resultados de 10 emu/g reportados por Kang [19]. De acuerdo con los resultados de difracción de rayos x así como los resultados de refinamiento Rietveld presentados en la figura 1 y tabla I 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.





**Figura 5.** Curvas de histéresis magnética correspondientes a polvos de  $\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3$  obtenidos con diferentes tiempos de molienda.

En la figura anterior (figura 5) se aprecia que la saturación magnética de mayor valor se obtuvo en el tiempo correspondiente a 12 horas de molienda, bajo esa situación se determinó la variación de saturación magnética al aplicar tratamientos térmicos a temperaturas de 200 °C, 600 °C y 1100 °C, el resultado se muestra en la figura 6, en donde se aprecia la disminución de saturación magnética conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico, lo anterior pudiera deberse a una disminución de tamaño de cristal, como lo muestra el trabajo de Liu Chang [22], o bien un cambio en el tamaño de partícula como lo manifiesta Elina [23] y con ello decrece la saturación magnética, tal y como lo reportó Guillet-Millot [17]. En estudios termogravimétricos que no se muestran se observa un comportamiento estable del compuesto, lo que sugiere que la ferrita de manganeso se mantiene, así mismo en el trabajo presentado con anterioridad en el año 2009 en el II Encuentro del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, se presentó los resultados de difracción de rayos x en donde se presentó la síntesis de la ferrita.



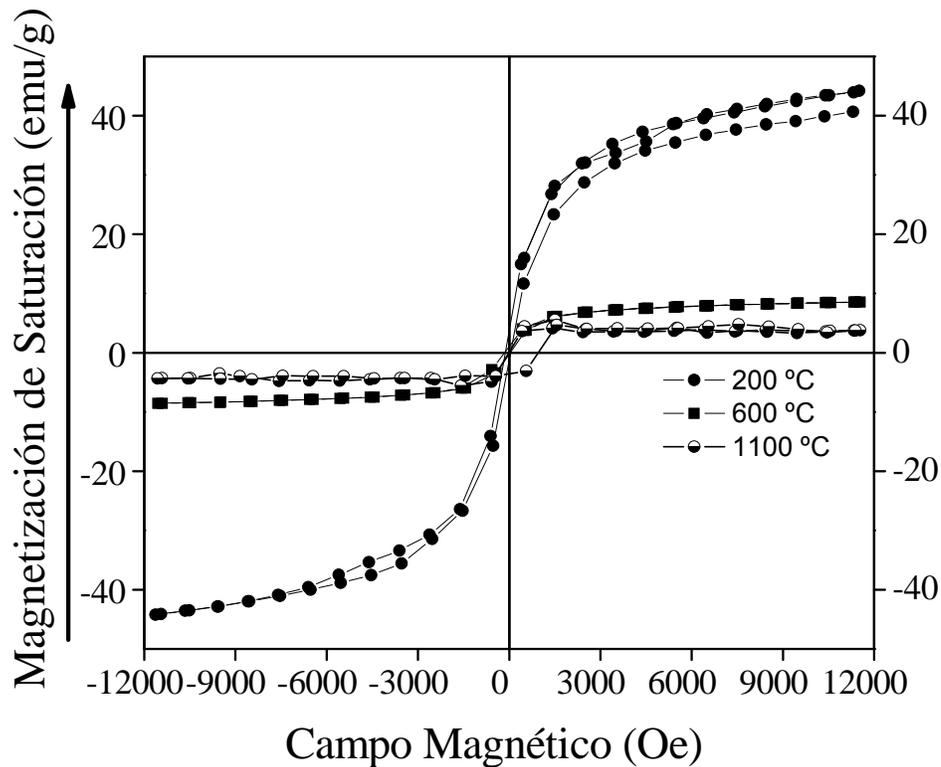


Figura 6. Curvas de Histéresis de composición A con tratamiento térmico.

### Conclusiones.

Los resultados obtenidos muestran que al caracterizar la ferrita  $MnFe_2O_4$  sintetizada mediante el proceso de mecano-síntesis al utilizar los óxidos precursores  $MnO$  y  $Fe_2O_3$ , muestran partículas con morfología irregular, se presenta incremento en tamaños de partícula de 0 a 7 horas de molienda y como es característico del proceso se observa una reducción de tamaño, en este caso después de 7 horas se reduce el tamaño hasta mantenerse alrededor de 700 nanómetros, incrementa presentando saturación magnética de 49.777 emu/g, al aplicarse tratamientos térmicos

### Referencias.

1. P. E. Tannenwald, Phys Rev, 100, 1713(1955)
2. Sugimoto M., J. Am. Ceramic Soc., 82 (2), 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 (1), 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 (4), 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 (5), 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. Padella F., Alvani C., Barbera A., Ennas G., Liberatore R., Varsano F., *Mater.Chem. Phys.*, 90, 172 (2005).
17. N. Guigue-Millot et al, *Journal of Solid State Chemistry*, 170, 30 (2003).
18. Thomas Verdier, Virginie Nachbaur, Malick Jean, *J. Solid State Chem.*, 178, 3243 (2005).
19. Eunae Kang, Jongnam Park, Yosun Hwang, Misun Kang, Je Geun Park and Taeghwan Hyeon, *J. Phys. Chem. B.*, 108, 13932 (2004).
20. L.S.M. Traqueia, F.M.B. Marques, V.V. Kharton, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 45 (3), 115 (2006).
21. T. Herranz et al., *J. Chem. Mater.*, 18, 2364 (2006).
22. Chao Liu and Z. John Zhang, *Chem. Mater.*, 13, 2092-2096, (2001).
23. Elina Manova, Boris Kunev, Daniela Paneva, Ivan Mitov, Lachezar Petrov, *Chem. Mater.*, 16, 5689-5696, (2004).

