

Evidencia de Sr^{2+} en Fe_3O_4 durante la síntesis de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ mediante poliol

Felipe Nerhi Tenorio Gonzalez^A, Ana María Bolarín Miró^A, Félix Sánchez De Jesús^{A*}, Roberto Luis Palomino Resendiz^A, Claudia Alicia Cortés-Escobedo^B, Pedro Vera-Serna^C

^AÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH,

^BCentro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN (Cda. CECATI)

^CLaboratorio de Ingeniería Avanzada de la Universidad Politécnica de Tecámac

fsanchez@uaeh.edu.mx

RESUMEN

El método del poliol para sintetizar hexaferrita ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) requiere de un tratamiento térmico en el que se forma una fase metaestable de magnetita (Fe_3O_4) a partir de la reacción de acetatos de hierro y estroncio con dietilenglicol (DEG) a temperatura de ebullición. En este trabajo se presenta un análisis de la presencia de ión estroncio (Sr^{2+}) en esta fase metaestable. Los resultados de difracción de rayos X de los polvos sintetizados mostraron una única fase Fe_3O_4 , y el refinamiento mediante el método de Rietveld reveló un incremento en el parámetro de red y en la ocupación de las posiciones de los iones Fe^{2+} , lo cual se asocia con la presencia de Sr^{2+} en la estructura cristalina de la magnetita, ocupando un sitio octaédrico. Los ciclos de histéresis magnética confirman la presencia de los iones de Sr^{2+} en la magnetita, debido a los bajos valores de magnetización específica que presenta (58 emu/g).

PALABRAS CLAVES

Método Poliol, Magnetita, Hexaferrita de estroncio, Dopaje.

ABSTRACT

The polyol method to synthesize hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) requires an annealing that produce a metastable phase magnetite (Fe_3O_4), from the reaction of iron and strontium acetates with diethylene glycol (DEG) at boiling temperature. In this paper an analysis of the presence of strontium ion (Sr^{2+}) in this metastable phase is presented. The results of XRD of the synthesized powders showed a single phase Fe_3O_4 , and a refinement by the Rietveld method revealed an increase in the lattice parameter and the occupation of the positions of the Fe^{2+} ion, which is associated with the presence of Sr^{2+} in the crystal structure of magnetite, occupying an octahedral site. Magnetic hysteresis cycles confirm the presence of Sr^{2+} ions into magnetite structure due to the diminution on specific magnetization presenting (58 emu/g).

KEYWORDS

Polyol Method, Magnetite, Strontium Hexaferrite, Doping magnetite.

INTRODUCCIÓN

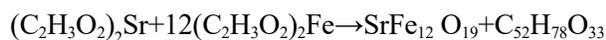
La hexaferrita de estroncio (SrFe₁₂O₁₉) es un material de gran interés, debido a su amplia contribución para la tecnología moderna,^{1,2} ya que tiene una gran diversidad de aplicaciones en distintas disciplinas tales como: hipertermia,³ catalizadores,⁴ sensores, pigmentos, medios de grabación magnética⁵ y bio-aplicaciones.⁶ Del mismo modo se han desarrollado diversos métodos de obtención pero en todos ellos se requiere cierto aporte energético por medio de tratamiento térmico;⁷ esto se debe a que generalmente la fase más estable que se obtiene tras realizar el proceso de síntesis es la magnetita (Fe₃O₄). Sin embargo en los reportes no se brinda información sobre la ubicación del estroncio, el cual fue adicionado en los precursores; en la bibliografía se propone que la fase que se manifiesta en el plano (111) del patrón de difracción corresponde al material de partida SrCO₃,⁸ pero esta fase no describe el proceso por otras técnicas ya que se emplean diferentes precursores.^{9,10}

Por su parte, la magnetita es un material con estructura cúbica tipo espinela inversa con oxígenos formando una fcc,¹¹ dentro de la estructura los cationes utilizan dos sitios intersticiales diferentes, el Fe³⁺, se encuentra localizado en sitios tetraédricos y octaédricos, mientras que los iones de Fe²⁺ se encuentra en sitios octaédricos,¹² por esta distribución, la magnetita posee una magnetización de alrededor de 85 emu/g,¹³ pero esta magnetización puede disminuir en presencia de fases secundarias o cuando existe un aumento de campo coercitivo en la estructura.¹⁴

El presente estudio tiene como objetivo brindar evidencia sobre la formación de magnetita *dopada* con Sr²⁺, como una fase intermedia que se genera por la introducción de iones de Sr²⁺ en la estructura cristalina de la magnetita, Fe₃O₄, derivado de la aplicación del método poliol.

EXPERIMENTACIÓN

Se disolvió en cantidades estequiométricas, acetato de hierro hidratado ((C₂H₃O₂)₂Fe, 99.9%) y acetato de estroncio hidratado ((C₂H₃O₂)₂Sr, 99.9%) en 125 mL de dietilenglicol (C₄H₁₀O₃, 99.9%), con la intención de obtener 2 g de hexaferrita de estroncio, siguiendo la reacción:



La solución fue agitada a 700 rpm a temperatura ambiente durante 20 minutos para promover la formación del complejo, posteriormente se calentó hasta el punto de ebullición del dietilenglicol (245 °C) a fin de aportar la energía suficiente para promover el proceso de nucleación y crecimiento. La solución se mantuvo a esa temperatura con agitación vigorosa durante 5 horas, empleando el diseño experimental mostrado en la Figura 1. La solución obtenida se dejó enfriar a temperatura ambiente y se recuperó el polvo sintetizado mediante centrifugación, empleando una Ultracentrifugadora, Beckman Optima XL-100K, misma que fue programada a 12,000 rpm durante 15 min. El producto obtenido se lavó con etanol, repitiendo el proceso de limpieza dos veces más. Al culminar la centrifugación se evaporó el etanol a 80 °C.

Para realizar los estudios cristalográficos, se empleó un difractómetro marca Inel modelo Equinox 2000. El equipo posee un detector curvo que es capaz de medir todos los picos de forma simultánea. Para este análisis se llevó a cabo el estudio durante 30 minutos con radiación de CoKα1 en rango de 20 ° a 85 ° posteriormente se realizó refinamiento mediante el método de Rietveld empleando el software MAUD.¹⁵ Las propiedades magnéticas fueron determinadas empleando un magnetómetro de muestra vibrante marca MicroSense EV7 aplicando un campo máximo de ±18 kOe a temperatura ambiente.

El estudio morfológico se realizó empleando un Microscopio Electrónico de Transmisión marca

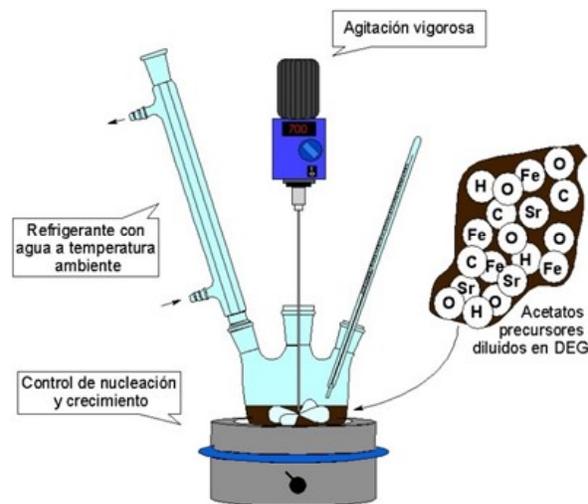


Fig.1. Esquema del sistema empleado en el método del poliol.

Zeiss Libra 200FE equipado con un filtro en columna omega. Para obtener las imágenes se empleó un voltaje de 5.00 kV y el lente fue trabajado a 4.3 mm con amplificación de 50 kX.

RESULTADOS

En la figura 2 se presenta el difractograma del polvo obtenido por poliol y recuperado mediante centrifugación. Tal como se aprecia, la única fase identificada es magnetita (Fe₃O₄, ICSD #50567, Fd-3m), con un tamaño de cristal de 84 nm, calculada de acuerdo a la fórmula de Scherrer. El refinamiento Rietveld del difractograma, cuyos resultados se presentan en la tabla I, muestra que los acetatos precursores se han transformado en magnetita (Fe₃O₄) con parámetro de red (a) de 8.3952 nm. Este tipo de ferrita posee estructura espinela inversa, por lo cual fue indexada con ayuda de la siguiente ecuación:¹⁶

$$h+k+l=2a/(\lambda \sin(\theta)) \quad (2)$$

Donde θ es el ángulo de difracción, a es el parámetro de red, $h k l$ son los índices de Miller y λ es la longitud de onda. Se incluyen los índices de Miller de acuerdo a la estructura cristalina mostrada en la figura 2.

En la figura 2, no se aprecia la presencia de ningún compuesto de estroncio en el material obtenido mediante poliol. De igual manera, el difractograma no presenta las características para suponer que el compuesto de estroncio se encuentre como un material amorfo, por lo cual se considera que los iones de estroncio se encuentran dentro de

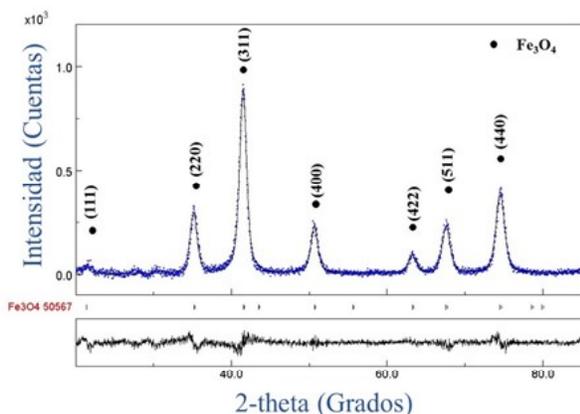


Fig. 2. Difractograma y Refinamiento mediante método de Rietveld de la muestra sintetizada.

Tabla I. Resultados del refinamiento.	
Análisis	Polvo sintetizado
Ocupación Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , O ²⁻	1.017, 0.982, 1
Parámetro de red (a)	8.358
R	7.18
Rw	9.31
χ^2	1.05

la estructura de la magnetita, manteniendo su misma estructura cristalina. Es sabido que el catión Sr²⁺ (radio iónico de 1.13 Å) puede ser introducido en cualquier sitio intersticial siguiendo la teoría de los campos ligados¹⁷, ya que su último orbital es el 4p⁶, por lo cual se producen 6 momentos magnéticos que se cancelan, pudiendo ocupar dicho lugar. Adicionalmente, siguiendo las reglas de Hume-Rothery, se predice que el ion Sr²⁺ es más probable que se encuentre substituyendo al catión Fe²⁺ (radio iónico de 0.64 Å), aunque existe una gran diferencia entre los radios iónicos, este tipo de *dopaje* se ha descrito para otro tipo de ferritas, por ejemplo la sustitución de Fe³⁺ (radio iónico de 0.69 Å) por Nd³⁺ (radio iónico de 1.09 Å) en la síntesis de hexaferrita de estroncio,¹⁸ además cumple el resto de reglas de Hume-Rothery y la sustitución se puede aceptar debido al bajo porcentaje de estroncio que se introduce (solubilidad muy baja y limitada), lo anterior se comprueba con los datos obtenidos por el refinamiento mediante el método de Rietveld y mostrados en la tabla I, ya que el porcentaje de ocupación del Fe²⁺ se incrementa en ambas muestras. De igual manera, se observa un incremento del parámetro de red, desde 8.337 Å, que es el valor teórico reportado, hasta 8.358 Å. Este incremento indica una deformación en la estructura cristalina, que se puede asociar a la sustitución de una posición atómica por cationes de mayor radio (Sr²⁺ cambia por Fe²⁺), lo cual provocaría una deformación de la red cristalina.

Adicionalmente, en la tabla I se muestran los parámetros R (residual), Rw (es análogo al patrón R ponderado) y χ^2 (valores sigma) extraído del proceso de refinamiento empleando el software MAUD.¹⁹ Dentro de estos parámetros, un valor de 15 o menor para Rw es un rango considerado como aceptable, según los criterios de aceptación y rechazo discutidos por Lutterotti *et al.*,²⁰ de igual manera, un valor

menor a 2 para χ^2 es considerado como satisfactorio, por tal razón se concluye que el estudio es confiable ya que los resultados se encuentran por debajo de estos parámetros.

Para confirmar la presencia de iones de estroncio dentro de la estructura cristalina de la magnetita, se realizó una caracterización magnética a través de la obtención del ciclo de histéresis magnético del polvo sintetizado y de un polvo de magnetita pura (Sigma Aldrich), cuyos resultados se muestran en la figura 3, donde se observa que el material sintetizado es un material ferrimagnético suave con valor de magnetización de saturación específica de 56 emu/g. Paralelamente en la misma figura se observa que el polvo de magnetita pura presenta el mismo comportamiento de material ferrimagnético suave, pero con una magnetización superior, alrededor de 85 emu/g, similar a la reportada por otros autores.²¹ Esta disminución de magnetización del polvo sintetizado respecto a la magnetita de referencia no puede ser asociada únicamente a la presencia de un compuesto de estroncio, en tal caso la disminución de la magnetización no sería tan significativa, ya que de acuerdo a la teoría de mezclas y considerando al compuesto de estroncio como material diamagnético, la magnetización de la mezcla de magnetita y el compuesto de estroncio debería dar valores de 67 emu/g, muy superiores a los obtenidos, con lo cual se debe justificar como consecuencia de la introducción de iones de Sr²⁺, debido a que el Sr²⁺ es un ión no magnético.

En la figura 4 se presenta la propuesta de la estructura cristalina de la magnetita obtenida del

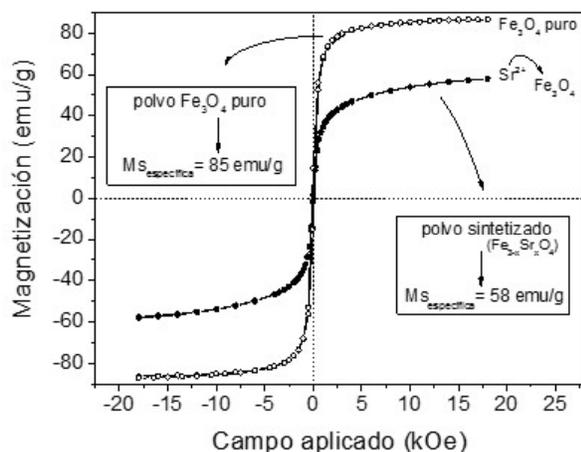


Fig. 3. Ciclo de histéresis magnético de polvos sintetizados.

proceso poliol, la cual de acuerdo a los resultados mostrados previamente, está parcialmente *dopada* con estroncio, donde se muestran los sitios que se considera que puede ocupar el ion Sr²⁺. La Fe₃O₄ puede ser expresada como FeO-Fe₂O₃ donde cada una de sus celdas unidad posee ocho átomos (Z=8), por lo tanto, y siguiendo el porcentaje de estroncio (0.23) se sabe que dentro de cada celda unitaria hay 1.84 iones de Sr²⁺ y 6.16 iones de Fe²⁺.

Con la finalidad de explicar la disminución en el valor de la saturación magnética específica, se tiene que recurrir a los conceptos básicos de magnetización, sabiendo que la magnetización específica es una propiedad que depende de la cantidad y orientación de los espines. La estructura espinela inversa de la magnetita (Fe₃O₄) posee 64 sitios octaédricos y 32 sitios tetraédricos. En términos cuánticos se puede mencionar que los iones Fe³⁺ producen 5 μ B (magnetón de Bohr) y los iones Fe²⁺ producen 4 μ B. Los cationes Fe³⁺ ocupan 8 sitios tetraédricos y 8 octaédricos, mientras que los iones Fe²⁺ ocupan 8 sitios tetraédricos, sin embargo los momentos magnéticos producidos por los ocho Fe³⁺ ubicados en sitios tetraédricos están en oposición a los ocho Fe³⁺ ubicados en sitios octaédricos, por tal razón no aportan magnetización a la estructura. Los ocho cationes Fe²⁺ se encuentran alineados en la celda unidad y aportan magnetización neta,²² por tal razón la magnetización teórica de la magnetita pura será de 32 μ B, y se puede definir con la siguiente ecuación:

$$M_s = 8(5\mu_B)\uparrow + 8(5\mu_B)\downarrow + 8(4\mu_B)\uparrow = 32\mu_B \quad (3)$$

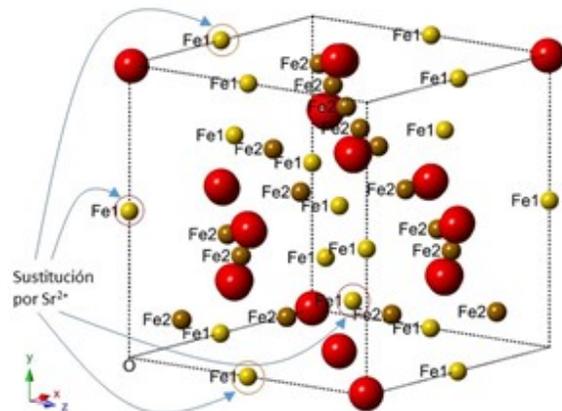


Fig. 4. Estructura cristalina de la magnetita dopada con estroncio (Sr_{0.23}Fe_{2.77}O₄), donde los iones en color amarillo (Fe1) corresponde a los iones Fe³⁺ y los iones en color rojo (Fe2) corresponde a los iones Fe²⁺ y los iones en color rojo corresponden al O²⁻.

Al ser la magnetita un material ferrimagnético y con carácter magnético suave, su anisotropía magnetocristalina es baja, por tal razón la magnetización específica de saturación es elevada (son propiedades inversamente proporcionales). Sin embargo, se debe considerar que al introducir iones de Sr²⁺ a la estructura, el cual no posee carácter magnético por lo tanto aporta 0 μB, la magnetización teórica de la magnetita se reduce hasta 24,64μB, de acuerdo al siguiente análisis:

$$M_s = 8(5\mu B)\uparrow + 8(5\mu B)\downarrow + 6.16(4\mu B)\uparrow + 1.84(0\mu B) \\ = 24.64\mu B \quad (4)$$

Con lo expuesto anteriormente, queda comprobada la hipótesis planteada, según la cual los iones de Sr²⁺ se encuentran en la estructura espinela de la magnetita (Fe₃O₄), ocupando posiciones octaédricas del Fe²⁺ y provocando una disminución en los valores de la magnetización específica de saturación del material.

Finalmente, en la figura 5 se muestra una micrografía de los polvos sintetizados, en la cual se observan partículas con forma tetraédrica y de paralelepípedo que son típicas de la magnetita,²⁰ el estudio muestra una distribución homogénea de tamaños que van desde 720 hasta 750 nm. Adicionalmente, no se distingue ningún indicio en las partículas observadas, sobre la presencia de diferentes materiales, magnetita y algún compuesto de estroncio.

CONCLUSIONES

En este estudio se demuestra, mediante el empleo de difracción de rayos X, refinamiento Rietveld,

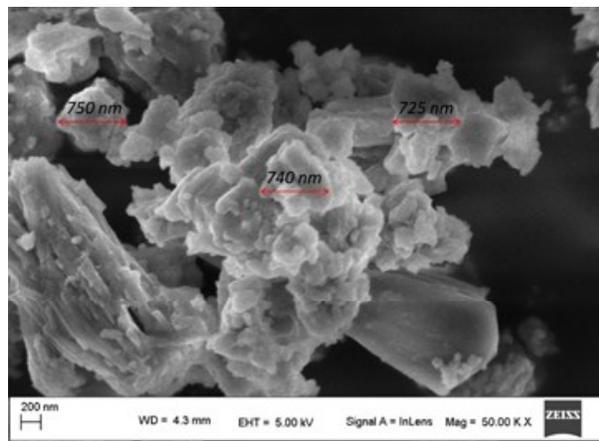


Fig. 5. Micrografía de polvos sintetizados.

magnetometría de muestra vibrante y Microscopía Electrónica de Transmisión, que iones de Sr²⁺ se incorporan en la estructura cristalina de la magnetita (Fe₃O₄), cuando se utiliza poliol en el método de síntesis de hexaferrita de estroncio (SrFe₁₂O₁₉). Adicionalmente se confirma que los iones de Sr²⁺ se introducen parcialmente en las posiciones octaédricas de la estructura espinela de la magnetita, las cuales están ocupadas por Fe²⁺, produciendo un incremento en el parámetro de red, desde 8.337 Å hasta 8.358 Å y una disminución de la magnetización específica de saturación, desde 85 emu/g hasta 56 emu/g.

REFERENCIAS

1. V. Kostishyn, L. Panina, L. Kozhitov, A. Timofeev, A. Kovalev, *Journal of Alloys and Compounds*. 2015; 645: 297-300.
2. T. Li, Y. Li, R. Wu, H. Zhou, X. Fang, S. Su, A. Xia, C. Jin, X. Liu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2015; 393: 325-330.
3. A.U. Rashid, P. Southern, J.A. Darr, S. Awan, S. Manzoor, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013; 344: 134-139.
4. M. Khedr, A. Farghali, A. Moustafa, M. Zayed, *International Journal of Nanoparticles*. 2009; 2 (1-6): 430-442.
5. Z. Durmus, *Journal of Nanomaterials*. 2014; Article ID 302350. doi: 10.1155/2014/302350.
6. T. Zioni, N. Perkas, Y. Wolfus, Y. Soroka, I. Popov, M. Oron, I. Perelshtein, Y. Bruckental, F. Brégégère, Z. Ma'or, *Skin Research and Technology*. 2010; 16(3): 316-324.
7. A. M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, C.A. Cortés-Escobedo, S. Díaz-De la Torre, R. Valenzuela. *Journal of Alloys and Compounds* 2014; 643:226-230.
8. J. de Araújo, J. Soares, M. Ginani, F. Machado, J. da Cunha, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013; 34: 203-207.
9. S. Masoudpanah, S.S. Ebrahimi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2011; 323: 2643-2647.
10. M. Jean, V. Nachbaur, J. Bran, J.-M. Le Breton, *Journal of Alloys and compounds*. 2010; 496 (1): 306-312.

11. B. Wang, Q. Wei, S. Qu, *Int J Electrochem Sci.* 2013; 8: 3786-3793.
12. Y. Hou, J. Yu, S. Gao, *Journal of Materials Chemistry.* 2003; 13 (8): 1983-1987.
13. S. Gomez-Lopera, R. Plaza, A. Delgado, *Journal of Colloid and Interface Science.* 2001; 240 (1): 40-47.
14. P. Ou, G. Xu, C. Xu, Y. Zhang, X. Hou, G. Han, *Materials Science-Poland.* 2010; 28 (4).
15. A. M. Bolarín Miró, P. Vera Serna, F. Sánchez-De Jesús, C. A. Cortés Escobedo, A. Martínez Luevanos, *J Mater Sci.* 2011; 22: 1046-1052.
16. W.S. Peternele, V.M. Fuentes, M.L. Fascineli, J.R.d. Silva, R.C. Silva, C.M. Lucci, R.B.d. Azevedo, *Journal of Nanomaterials;* (2014) 94: 2014.
17. I. Ali, M. Islam, M. Awan, M. Ahmad, M.N. Ashiq, S. Naseem, *Journal of Alloys and Compounds.* 2013; 550: 564-572.
18. A. Thakur, R. Singh, P. Barman, *Materials Chemistry and Physics.* 2013; 141 (1): 562-569.
19. L. Lutterotti, S. Matthies, and H. R. Wenk, MAUD: A Friendly Java Program For Material Analysis Using Diffraction'', 2114-5, IUCr: Newsletter of the CPD (1999).
19. L. Lutterotti, *Material Analysis Using Diffraction (MAUD).* 1997.
20. M. Abbas, B.P. Rao, S. Naga, M. Takahashi, C. Kim, *Ceramics International.* 2013; 39 (7):7605-7611.
21. D. Thapa, V. Palkar, M. Kurup, S. Malik, *Materials Letters.* 2004; 58 (21): 2692-2694.
22. G. Taylor, *Planetary Science Research Discoveries Report.* 2007; 1: 120.

Ingenierías
en línea
A TEXTO COMPLETO
DESDE EL NÚMERO 1
consulta en:
<http://ingenierias.uanl.mx>