

## EFFECTO DE LA RUTA DE SÍNTESIS EN LA OBTENCIÓN DE POLVOS CERÁMICOS NANOMÉTRICOS DE HEXAFERRITA DE BARIO.

### Effect of Synthesis route in the obtention of Nanometric Barium Ferrite Ceramic Powders

#### RESUMEN

Ferritas de bario, ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) son ampliamente usadas como imanes permanentes, principalmente debido a su adecuada combinación de bajo costo y buenas propiedades magnéticas; sin embargo, muchos métodos químicos han sido investigados. Dentro de estos métodos, coprecipitación, Pechini y Combustión son los que mejores resultados han arrojado, principalmente porque son simples cuando se comparan con otros.

En este trabajo fue preparada  $BaFe_{12}O_{19}$ , por estos tres métodos, cambiando algunos parámetros de interés y la temperatura de calcinación. Los difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas muestran la formación de  $BaFe_{12}O_{19}$  a temperaturas tan bajas como  $800^{\circ}C$ .

**PALABRAS CLAVES:** Combustión, coprecipitación, Hexaferrita de Bario, Pechini, Síntesis.

#### ABSTRACT

*Barium ferrites ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) are largely used for permanent magnets, mostly because of the adequate combination of low cost and good magnetic properties. These ferrites are usually obtained by the ceramic method; however, many chemical methods have been investigated. Among these methods, the coprecipitation, Pechini and combustion are the most suitable, mainly because of their simplicity as compared to the other ones.*

*In this work,  $BaFe_{12}O_{19}$  was prepared by the three methods, changing some parameters and the calcination temperature. The X-ray diffraction patterns of the calcined samples show the formation of  $BaFe_{12}O_{19}$  at temperatures as low as  $800^{\circ}C$ .*

**KEYWORDS:** Barium ferrite, Combustion, Coprecipitation, Pechini, Synthesis.

### 1. INTRODUCCIÓN

Existen muchos óxidos ferrimagnéticos hexagonales pero los únicos de importancia comercial son las hexaferritas de bario y las hexaferritas de estroncio. Las hexaferritas de Bario,  $BaFe_{12}O_{19}$ , han sido ampliamente estudiadas. Tiene una estructura cristalina hexagonal y una fuerte anisotropía cristalina.

EL método convencional de síntesis de hexaferrita de bario,  $BaFe_{12}O_{19}$ , conocido como mezcla química, difícilmente permite controlar el tamaño y principalmente la morfología de las partículas, características muy importantes en aplicaciones de tipo registro magnético, donde se requiere de una morfología tipo plaqueta hexagonal y tamaño nanométrico <sup>[1]</sup>.

En trabajos anteriores desarrollados en el laboratorio del grupo CYTEMAC de la Universidad del Cauca <sup>[2]</sup> se consiguió sintetizar polvos de hexaferritas de bario por los métodos Pechini y precipitación controlada. El tamaño y la morfología de las partículas de los polvos obtenidos

fueron adecuados, sin embargo no se consiguió la fase pura. No obstante quedó claro que parámetros tales como los precursores, la molaridad, la estequiometría de formación y el tratamiento térmico deben ser seriamente considerados dentro del proceso de síntesis. Esto, unido al hecho que cada método de síntesis favorece o perjudica los resultados, soporta la idea de que con ciertos precursores a cierta molaridad, estequiometría de formación y un tratamiento térmico adecuado dentro de un método de síntesis, se puede pensar en la optimización del proceso de obtención de polvos de hexaferritas de bario con las características que se deseen. Por lo anterior se decidió continuar con la investigación buscando mejorar los resultados obtenidos por los dos métodos mencionados e incursionar en el método conocido como combustión, del cual se reportan buenos resultados.

Se trabajó con tres métodos químicos: Coprecipitación Controlada o MCC <sup>[3]</sup>, Pechini o MP <sup>[4]</sup> y Combustión o MC <sup>[5]</sup>. Estos métodos dan como resultado partículas de tamaño nanométrico y morfología definida, además de posibilitar un buen control del proceso. Los dos primeros

#### SONIA GAONA JURADO

Física, Ph. D. en ciencias  
Profesora Asociada  
Universidad del Cauca  
sgaona@unicauca.edu.co

#### DIEGO M. SANDOVAL

Ingeniero Físico  
Universidad del Cauca

#### ALBERTO CANEIRO

Físico, Ph. D. en Ciencias  
Investigador  
Centro Atómico Bariloche  
Argentina  
caneiro@cab.cnea.gov.ar

métodos han sido ampliamente trabajados en el laboratorio CYTEMAC. El método combustión ha sido muy reportado en los últimos tiempos en la literatura referente a la obtención de hexaferritas [6]. El punto común de estos métodos es que hacen uso de un medio líquido para mezclar íntimamente los constituyentes metálicos requeridos a nivel iónico, lo que posibilita la obtención de la fase óxida a temperaturas relativamente bajas con pequeños tamaños de partícula y composición y distribución uniforme.

En este trabajo se reportan los resultados obtenidos a partir de la síntesis de hexaferritas de bario por los tres métodos mencionados concluyendo sobre los parámetros que juegan un papel importante en la obtención de la fase pura.

## 2. PROCESO EXPERIMENTAL

Aunque en la estequiometría de formación de la hexaferrita de bario,  $BaFe_{12}O_{19}$ , está claro que la razón Fe/Ba debe ser 12, ha sido observado que es necesario un exceso de bario frente al hierro para asegurar la formación de la hexaferrita. Diferentes autores reportan la formación de hexaferrita de bario con razones Fe/Ba diferentes, tales como Fe/Ba=11, 10.5, 9.6 [7]. Un trabajo detallado fue publicado por Huang et al. [8] reportando el efecto de la razón Fe/Ba variándola entre 10 y 12.5. Con este refernete, en este proyecto se utilizaron tres estequiometrías de formación: Fe/Ba=12, 11.75 y 11.5.

Por otro lado, en la literatura [9], se reporta la influencia del pH tanto para la obtención de la fase pura como en las propiedades magnéticas de la hexaferrita de bario. Debido a esto, en este trabajo se hicieron dos variaciones para el valor de pH: 7 y 9.5 de tal manera que se pudiera concluir sobre su influencia tanto en la obtención de una fase pura como de buenas propiedades magnéticas. Se realizaron tratamientos térmicos desde 700 °C hasta 1000° C. Para los tres métodos de síntesis se utilizaron como precursores nitrato de bario,  $Ba(NO_3)_2$  y nitrato de hierro,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ .

Con el uso de precursores nitratos, altamente oxidantes, el MP presenta una variante respecto a lo descrito en la literatura [4]. Dentro del MP se incluye una fase de calcinación a 450 °C por 10 horas. No obstante, en las pruebas que se hicieron en este trabajo con precursores nitrato se presentó una autoignición (combustión) dentro de la fase de evaporación de la parte orgánica (110°C) lo que permitió eliminar el paso de sometimiento por 10 h a 450 °C. La foto que se presenta en la figura 1 corresponde a la muestra calcinada tal y como se dio en el laboratorio. Con este método de síntesis se mantuvo fijo el valor de pH en 7 y se estudiaron dos razones Fe/Ba, 11.75 Y 11.5.



Figura 1. Ceniza obtenida en el proceso de síntesis de  $BaFe_{12}O_{19}$  por Pechini

Inspirados en el fenómeno de combustión que se observó durante el MP se pensó en la utilización del método de combustión que, en principio, es muy similar al proceso Pechini obviando el uso del etilenglicol. En este método la elección del combustible es importante. Para este trabajo se eligió el ácido cítrico para tener un mejor punto de referencia y un punto de comparación con los resultados que se obtienen cuando se usa como ruta de síntesis el método Pechini. Este método funciona muy bien para nitratos hidratados por su marcado carácter oxidante y baja temperatura de fundición.

Dentro del proceso experimental se incluye el cálculo de ácido cítrico con que se trabajará. De acuerdo con la ecuación 1,

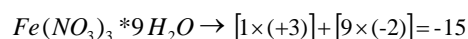
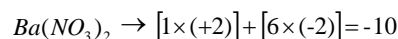
$$\sum (\text{coef. elem. reductores} \times \text{valencia}) + \sum (\text{coef. elem. oxidantes} \times \text{valencia}) = 0$$

El término *coef.elem.reductores* hace referencia a los coeficientes estequiométricos del combustible orgánico utilizado, mientras que el término *coef.elem.oxidantes* hace referencia a los coeficientes estequiométricos de las sales precursoras.

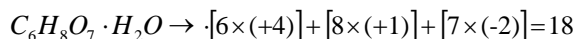
Para que la reacción sea estequiométrica la razón entre los reactivos nitrados y el combustible debe ser igual a uno, o sea:

$$\frac{\text{cantidad de nitratos}}{\text{cantidad de combustible}} = 1 \quad (1)$$

Para la hexaferrita de bario se calcula la valencia de los respectivos reactivos nitrados (la valencia del nitrógeno siempre se cuenta como 0 en el método de combustión) que contienen los cationes de interés:



Ahora, para calcular la cantidad de combustible se multiplica la cantidad estequiométrica del catión metálico por la respectiva valencia del nitrato, y se divide por x veces la valencia del combustible a utilizar o sea el ácido cítrico. Para este ácido la valencia da:



Entonces, para el método de combustión se tiene finalmente que:

$$1 = \frac{[1 \times (-10)] + [12 \times (-15)]}{18x} = \frac{-190}{18x} \quad x = \frac{190}{18} = 10.56$$

Con x siendo la cantidad molar de ácido cítrico que se necesita para obtener 1 mol de hexaferrita de bario.

### 3. RESULTADOS

A las muestras obtenidas por los 3 métodos se les hizo la correspondiente caracterización estructural por difracción de rayos X. Cada DRX se llevó a un sistema de unidades reducidas para la intensidad  $I/I_0$ , que facilita la comparación directa de los diferentes resultados. Para la caracterización microestructural de los polvos obtenidos, se analizó una micrografía obtenida por TEM, servicio prestado por la unidad de microscopía de la Universidad del Cauca a cargo de la bióloga Patricia Mosquera. Se obtuvieron algunas fotografías SEM también tomadas en el laboratorio del Dr Caneiro. Estas fotografías permitieron observar algunos detalles microestructurales de muestras de interés.

En la figura 2 se observa el difractograma de rayos X para muestras obtenidas por MCC a pH = 7, T= 1000 °C y tres razones Fe/Ba: 11.5 (a), 11.72 (b) y 12 (c). Aunque para las tres razones Fe/Ba se presenta la fase no deseada  $\alpha Fe_2O_3$ , está en mayor proporción para la razón Fe/Ba=12. Por este motivo en adelante no se utilizará más esta razón.

De la figura 3 se observan los DRX para muestras obtenidas por MP a pH 7, Fe/Ba=11.75 y tres temperaturas: 1000 °C (a), 900 °C (b), 800 °C (c), 700 °C (d). De la figura se observa que a 700°C no se tiene aun una buena cristalización de la muestra. Por otro lado ya a partir de 800 °C se obtiene la fase hexaferrita y en mayor proporción que la fase  $\alpha Fe_2O_3$ . No obstante esta fase está presente aún a los 1000 °C.

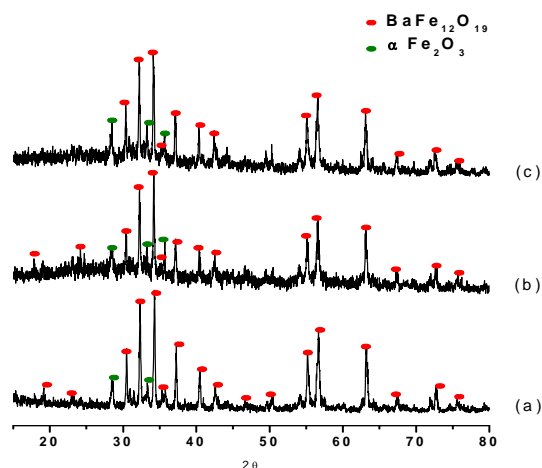


Figura 2. DRX de muestras obtenidas por MCC a pH=7, T=1000 °C con diferentes relaciones Fe/Ba: (a) 11.5, (b) 11.75 y (c) 12.

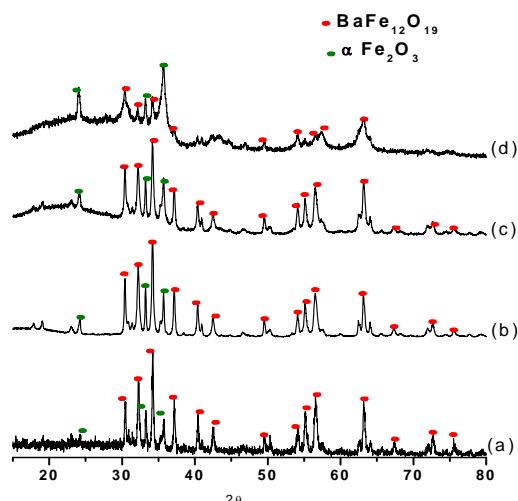
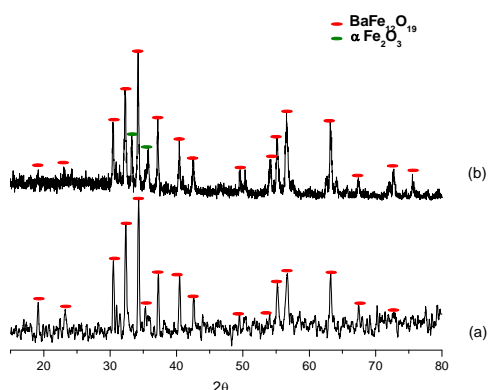
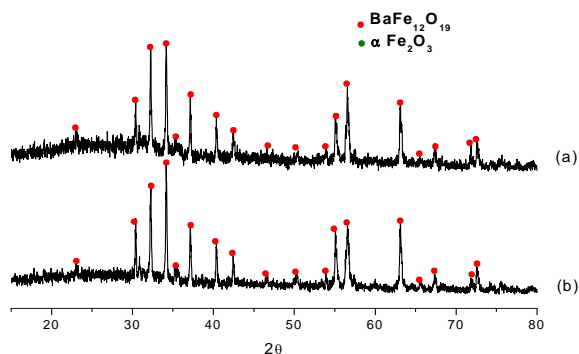


Figura 3. DRX de muestras obtenidas por MP a pH=7, Fe/Ba=11,75 y (a) 1000°C (b) 900 °C (c) 800 °C y (d) 700 °C



**Figura 4.** DRX de las muestras obtenidas a pH=7, tratadas a 1000°C, con razón Fe/Ba: (a) 11,75 y (b) 11, 5.

De los resultados anteriores se puede concluir que se obtiene un mejor comportamiento, en cuanto a obtención de la fase pura, para la razón Fe/Ba=11,5 en muestras obtenidas a pH=7. A continuación se presentan los DRX correspondientes a muestras obtenidas por MP para dos razones Fe/B, pH=9,5 y T=1000°C.



**Figura 5.** DRX de las muestras obtenidas a pH=9,5, tratadas a 1000°C con razón Fe/Ba: (a) 11,75 y (b) 11,5

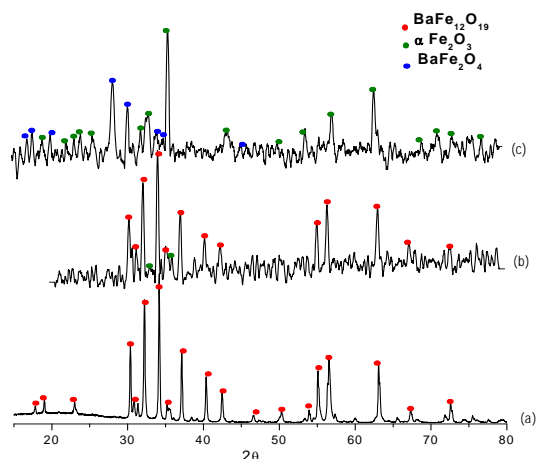
En la figura 5 se observa un mejor comportamiento de la muestra obtenida a pH 9,5 frente a la obtenida a pH 7 especialmente en lo que respecta a la razón Fe/Ba= 11,75 que para pH=7 presentaba la fase hematita  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  mientras que para pH=9.5 solo presenta la fase hexaferrita.

Con base en los resultados obtenidos hasta este punto del trabajo, para el método Combustión se mantuvieron como parámetros de síntesis los dos pH de formación, 7 y 9,5, y una única razón Fe/Ba, 11.5.

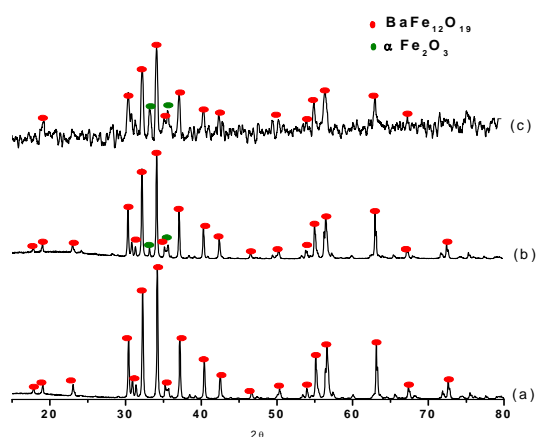
A continuación se presentan los DRX de las muestras obtenidas por MC con pH=9,5, Fe/Ba=11,5 y tres temperaturas de calcinación: 1000° C (a), 900° C (b) y 800 °C (c). Como se observa en el difractograma de la figura 6c, a 800° C no se presenta la fase hexaferrita pero si una fase “monoferrita”  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ , acompañada por la fase  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La fase monoferrita desaparece a 900°C (b) y aparece la hexaferrita y ya a 1000°C se obtiene la hexaferrita pura como fase cristalina única en la muestra.

El efecto del pH en este método se observa en la figura 7 donde se indican los DRX correspondientes a muestras obtenidas con los mismos parámetros que las anteriores pero a pH 7. Como se observa, a pH=7 no se presenta la fase  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  pero se presenta la  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en muy baja proporción, y se obtiene la fase pura de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  a 1000°C. Comparando los resultados para ambos valores de pH (figuras 6 y 7) se puede observar un mejor resultado para pH=7 en lo que respecta a la obtención de la fase pura de hexaferrita de bario por el método de combustión.

En la figura 4 se comparan las muestras obtenidas por MP al mismo pH y sometidas al mismo tratamiento térmico (1000°C); (b) corresponde a la razón Fe/Ba igual a 11.5 y (a) a la razón Fe/Ba 11.75. Para Fe/Ba = 11.5 se presenta la hexaferrita como la fase cristalina más importante mientras que para Fe/Ba = 11.75 aun se presentan vestigios de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



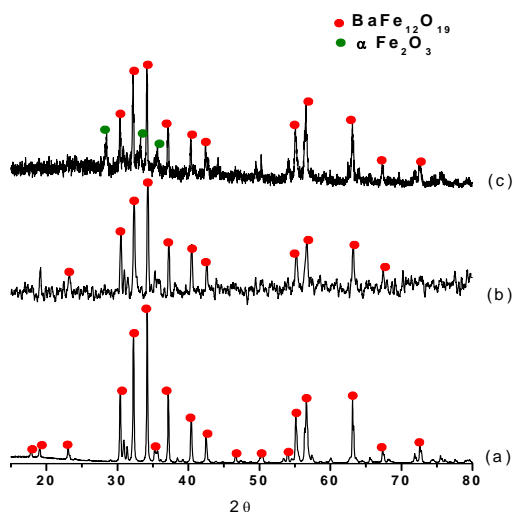
**Figura 6** DRX correspondientes a muestras obtenidas por MP con Fe/Ba=11,5, obtenido a pH=9,5 y tratadas térmicamente a (a) 1000 °C (b) 900 °C y (c) 800 °C.



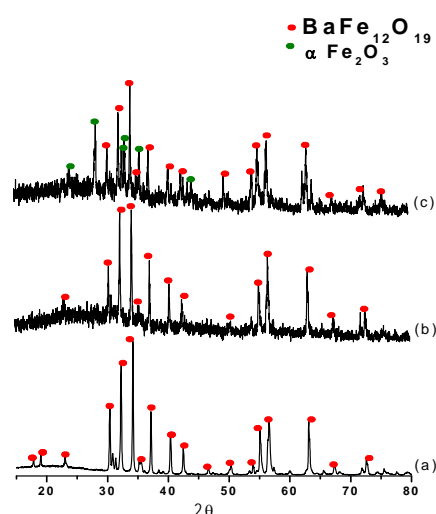
**Figura 7** DRX correspondientes a muestras obtenidas por MP con Fe/Ba=11,5, obtenido a pH=7 y tratadas térmicamente a (a) 1000 °C, (b) 900 °C y (c) 800 °C

Con lo hecho hasta el momento, se puede hacer una comparación directa del resultado obtenido por los tres métodos. En la figura 8 se presentan los DRX para muestras obtenidas con Fe/Ba=11,5, pH=7 y T=1000° C con las muestras obtenidas por los tres métodos de síntesis utilizados: (a) Precipitación Controlada, (b) Pechini y (c) Combustión. En la figura 9 se presenta la misma comparación pero para pH=9,5.

Al observar ambas figuras se puede concluir que el método más adecuado de síntesis es el de Combustión, ya que permite obtener la fase BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> pura, al igual que pechini, pero obviando el uso del etilenglicol lo que hace más práctico desde el punto de vista de los reactivos.



**Figura 8** DRX correspondientes a muestras con Fe/Ba=11,5, pH=7 y T=1000°C (a) Combustión (b) Pechini (c) Coprecipitación.



**Figura 9.** DRX correspondientes a muestras con Fe/Ba=11,5, pH=9,5 y T=1000°C (a) Combustión (b) Pechini y (c) Precipitación Controlada.

En este momento ya es posible hacer una afirmación sobre el proceso óptimo de síntesis en lo que se refiere a la obtención de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> como fase única:

- Método de síntesis: **Combustión**
- Razón Fe/Ba: **11,5**
- pH: **7**

A continuación se presentan los resultados de la caracterización microestructural de dos de las muestras obtenidas, elegidas por presentar resultados interesantes. La fotografía obtenida con MEB de la figura 10, corresponde a la muestra sintetizada por el método Pechini a pH = 7, Fe/Ba= 11.75 y T= 700°C. El DRX de esta muestra no reveló buena cristalización y coexisten la fase hexaferrita con αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La fotografía de la figura 11 corresponde a la muestra obtenida por el mismo método de síntesis, MP, igual valor de pH, igual razón Fe/Ba y T= 900° C. El DRX de esta muestra evidenciaba buena cristalización, mayor presencia de hexaferrita y menor presencia de αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

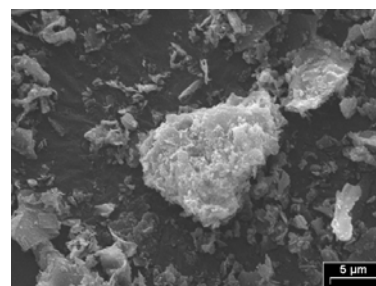


Figura 10. Micrografía SEM de muestra obtenida por MP a pH= 7, Fe/Ba=11.75, T=700°C

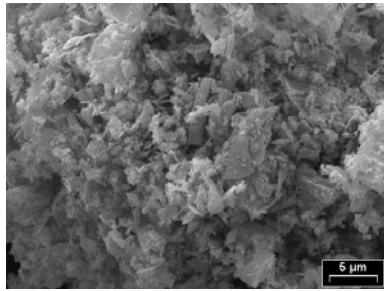


Figura 11. Micrografía SEM de muestra obtenida por MP a pH = 7, Fe/Ba=11.75, T=900°C

Observando la figura 10 se detectan granos de diferentes tamaños (entre 0.5  $\mu\text{m}$  y 3  $\mu\text{m}$ ) con distribución no uniforme. En la figura 11, se observa una distribución de tamaño uniforme (entre 0.5  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ ) y menos porosidad en los aglomerados. Una observación del tamaño de partícula, realizada con MET revela tamaños de partícula entre 12 nm y 100 nm como se observa en la figura 12.

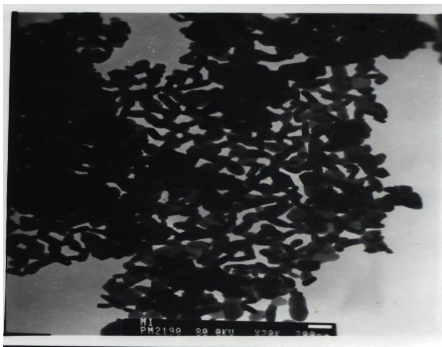


Figura 12. Micrografía TEM de muestra obtenida por MC a pH=7, Fe/Ba=11.5, T=1000°C

### 3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se sintetizaron muestras de hexaferrita de bario por tres métodos de síntesis.

De los resultados obtenidos se puede concluir que el método combustión es el que mejor se comporta para la obtención de fase única de hexaferrita de bario, teniendo además la ventaja de no necesitar el uso de etilenglicol ni la calcinación por 10 horas, lo que lo hace más económico.

De la microfotografía TEM mostrada en la figura 12 se observa que el tamaño de las partículas del polvo final está en el rango de los nanómetros, necesario de las condiciones de materia prima para dispositivos magnéticos.

Como paso siguiente es necesario hacer la respectiva caracterización magnética que complementa las

conclusiones sobre el efecto de la ruta de síntesis en la obtención de partículas nanométricas de hexaferrita de bario con propiedades apropiadas para aplicaciones de tipo magnéticos.

### 4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M.P. Gonzalez-Sandoval, A.M. Beesley b, M. Miki-Yoshida, L. Fuentes-Cobas, J.A. Matutes-Aquino, Comparative study of the microstructural and magnetic properties of spinel ferrites obtained by coprecipitation, *Journal of Alloys and Compounds*, 369, p. 190, 2004.
- [2] D. M. Muñoz, “Estudio de la Síntesis y caracterización de Hexaferritas de Bario, Monografía”, Monografía, Universidad del Cauca, Diciembre de 2003.
- [3] S.R. Janasi, M. Emura, F.J.G. Landgraf, D. Rodrigues, The effects of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 238 p. 168–172, 2002.
- [4] T. Fang, M. Wu, J. Tsai, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 p. 2984–88, 2002.
- [5] Ch. Hwang, T. Wu, J. Wan, J. Tsai, Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders, *Materials Science and Engineering B*, 111, p. 49, 2004.
- [6] Q. Jianxun, L. Liang, G. Mingyuan, Nanocrystalline structure and magnetic properties of barium ferrite particles prepared via glycine as a fuel, *Materials Science and Engineering A*, 393 p. 361, 2005.
- [7] J. Huang, H. Zhuang, W. Li, Optimization of the microstructure of low-temperature combustion-synthesized barium ferrite powder, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 256 p. 390, 2003
- [8] J. Huang, H. Zhuang, W. Li, Optimization of the microstructure of low-temperature combustion-synthesized barium ferrite powder, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 256 P. 390, 2003.
- [9] H. Fun, K. Huang, Effects of pH and citric acid contents on characteristics of ester-derived  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  powder, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 260 p. 455–461, 2003.