



Síntesis y caracterización de la Espinela FeCr_2O_4 *

Juan Fernando Montoya Carvajal**, Edgar Andrés Chavarriaga Miranda***,
Stiven Villada Gil****, Andrés Mauricio Muñoz García*****, Óscar Jaime Restrepo Baena*****

Synthesis and characterization of the FeCr_2O_4 spinel

Síntese e caracterização da espinela fecn_2O_4

RESUMEN

Introducción. Los compuestos con estructura espinela se caracterizan por poseer en sus posiciones tetraedrales y octaedrales, lo cual les permite ser versátiles en aplicaciones tecnológicas debido a sus propiedades físicas y químicas (Ziemniak, Anovitz, Castelli y Porter, 2007, 1474–1492). Las ferritas y cromitas tienen particular interés, debido a sus diversas propiedades físicas, lo cual les permite presentar versatilidad ante aplicaciones de carácter tecnológico (Gopal y Spaldin, 2006, 094418-9; Singh y Rhee, 2010, 1233-1237). **Objetivo.** Sintetizar con el método cerámico tradicional la espinela FeCr_2O_4 e identificar sus principales propiedades a partir de la caracterización estructural, colorimétrica y magnéticamente. **Materiales y Métodos.** A través de reacciones en estado sólido a altas temperaturas, mediante los óxidos de hierro y cromo (Cr_2O_3 y Fe_3O_4) en proporciones fijas como precursores, se sintetizó el compuesto FeCr_2O_4 con estructura tipo espinela. Para la síntesis de diferentes temperaturas se llevó a cabo una caracterización del material obtenido a través de difrac-

* Artículo original. ** Ingeniero físico. Magíster en Ingeniería de Materiales y Procesos. Candidato a doctor en Ingeniería-Ciencia y Tecnología de Materiales. Docente tiempo completo en la Corporación Universitaria Lasallista. *** Ingeniero Químico. Ingeniero físico. Magíster en Ingeniería de Materiales y Procesos. Docente en el Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM). **** Ingeniero físico. Magíster en Ciencias-Física. Candidato a doctor en Ingeniería-Ciencia y Tecnología de Materiales. Docente en la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. ***** Ingeniero físico. Magíster en Ingeniería de Materiales y Procesos. Docente tiempo completo en el Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM). ***** Ingeniero de minas y metalurgia. Magíster en Evaluación de Impactos Ambientales. Doctor en Materiales. Profesor asociado en la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín

ción de rayos X (DRX), espectroscopia UV-VIS-NIR, análisis térmico (DTA/TGA) y la susceptibilidad magnética. **Resultados.** Los resultados obtenidos coinciden con los reportes y se pudo observar que los cambios en los espectros de reflectancia se relacionan con la fase identificada, con el grado de cristalinidad y la respuesta magnética. **Conclusiones.** Se sintetizó satisfactoriamente la espinela FeCr_2O_4 empleando el método tradicional para temperaturas entre 800 y 1300°C, y se obtuvieron muestras con similitudes estructurales y estables ópticamente.

Palabras clave: espinela, pigmentos cerámicos, espectroscopia UV-VIS-NIR, propiedades magnéticas.

ABSTRACT

Introduction. Compounds with spinel structures are known for having cations in their tetrahedral and octahedral structures, a fact that gives them versatility for technological applications given their physical and chemical properties (Ziemiak, Anovitz, Castelli y Porter, 2007, 1474–1492). Ferrites and chromites are especially interesting due to their diverse physical properties and their consequent versatility for technological applications (Gopal y Spaldin, 2006, 094418-9; Singh y Rhee, 2010, 1233-1237). **Objective.** Synthesize, with the traditional ceramic method, the FeCr_2O_4 spinel and identify its main properties taking its structural, colorimetric and magnetic characterization as a base. **Materials and Methods.** By the use of reactions in the solid state at high temperatures, by means of the iron and chromium oxides (Cr_2O_3 and Fe_3O_4) at fixed proportions as precursors, the FeCr_2O_4 compound with a spinel type structure was synthesized. For the synthesis of different temperatures, a characterization of the material obtained was performed by means of X ray diffraction (DRX), UV-VIS-NIR spectroscopy, thermal analysis (DTA/TGA) and the magnetic susceptibility. **Results.** The results obtained agree with the reports and it can be seen that the changes in the reflectance spectrums are correlated with the base identified, with the crystallinity degree and with the magnetic response. **Conclusions.** The FeCr_2O_4 spinel was satisfactorily synthesized by the use of the traditional method for temperatures between 800 and 1300 °C, and samples with structural and optically stability were obtained.

Key words: spinel, ceramic pigments, UV-VIS-NIR spectroscopy, magnetic properties.

RESUMO

Introdução. Os compostos com estrutura espinela se caracterizam por possuir em suas posições tetraedros e octaedros, o qual lhes permite ser versáteis em aplicações tecnológicas devido a suas propriedades físicas e químicas (Ziemiak, Anovitz, Castelli y Porter, 2007, 1474–1492). As ferrites e cromitas têm particular interesse, devido a suas diversas propriedades físicas, o qual lhes permite apresentar versatilidade ante aplicações de caráter tecnológico (Gopal y Spaldin, 2006, 094418-9; Singh y Rhee, 2010, 1233-1237). **Objetivo.** Sintetizar com o método cerâmico tradicional a espinela FeCr_2O_4 e identificar suas principais propriedades a partir da caracterização estrutural, colorimétrica e magneticamente. **Materiais e métodos.** Através de reações em estado sólido a altas temperaturas, mediante os óxidos de ferro e cromo (Cr_2O_3 e Fe_3O_4) em proporções fixas como precursores, sintetizou-se o composto FeCr_2O_4 com estrutura tipo espinela. Para a síntese de diferentes temperaturas se levou a cabo uma caracterização do material obtido através de difração de raios X (DRX), espectroscopia UV-VIS-NIR, análise térmico (DTA/TGA) e a susceptibilidade magnética. **Resultados.** Os resultados obtidos coincidem com os reportes e se pôde observar que as mudanças

nos espectros de reflectância se relacionam com a fase identificada, com o grau de cristalinidade e a resposta magnética. **Conclusões.** Sintetizou-se satisfatoriamente a espinela FeCr_2O_4 empregando o método tradicional para temperaturas entre 800 e 1300 °C, e se obtiveram mostras com similitudes estruturais e estáveis ópticamente.

Palavras chaves: espinela, pigmentos cerâmicos, espectroscopia UV-VIS-NIR, propriedades magnéticas.

INTRODUCCIÓN

Las espinelas son óxidos metálicos con fórmula química AB_2O_4 y estructura cristalina cúbica centrada en las caras. La estructura espinela presenta coordinación tetraédrica para los cationes divalentes (A^{2+}) y octaédrica para los cationes trivalentes (B^{3+}) (Eppler, 1981, 562-565; Eppler, 1982, 847-850; Richerson, 1992, 21-29).

Los compuestos con estructura tipo espinela, al poseer iones de metales de transición, tienen una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas debido a sus propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas (Lv, Chen, Ye, Yin, Cheng et al, 2009, 634-639). Las ferritas y cromitas se han caracterizado por sus propiedades catalíticas, eléctricas, ópticas y magnéticas (Eppler, 1981; Eppler, 1982, 847-850; Richerson, 1992, 21-29; Ziemniak, Anovitz, Castelli y Porter, 2007, 1474-1492); es por ello que se utilizan ampliamente en dispositivos de aplicación en microondas, ordenadores, chips de memoria, medios de comunicación en medio magnético, materiales pigmentantes, entre otros (Morrison y Freund, 1967, 1543-9; Tseng; Kao; Shih; Huang; Wang & Chu, 2010, 212103-3; Wan, Li, Chen, Wang, He, Li y Lin, 2004, 3654-3; Wang, Thomas y Brien, 2006, 21412-21415; Zheng, Yang; Zhang; Jiang; Mao; Chen; et al. 2009, 221106-3). La aplicabilidad deseada en estos compuestos puede lograrse por la sustitución de diferentes cationes total o parcialmente en sitios tetraédricos u octaédricos. Las propiedades físicas tales como la estructura cristalina, la conducción electrónica y el magnetismo están influenciadas por los cationes presentes en dos diferentes sitios intersticiales. Las espinelas de cromita y ferrita también pueden contener mezclas de dos iones metálicos divalentes, tal que la relación de los cationes A y B en la fórmula AB_2O_4 puede ser modificada (espinelas mixtas). La distribución catiónica de las ferritas mixtas afecta significativamente las propiedades de superficie de las ferroespinelas (Johnson, Thurber, Anghel, Sabetian, Engelhard, Tenne et al. 2010, 054419-5; Karmakar, Rao, Yakhmi, Yaresko, Antonov, Kadam et al. 2010, 184421-13). Reportes anteriores muestran que factores como los parámetros de red, densidad, porosidad, tamaño de partículas, entre otros, están gobernados por las condiciones de preparación, distribución de tamaño de partícula y el tipo de sustituyente; por lo tanto, es importante considerar el efecto de parámetros estructurales en las propiedades de transporte y en las aplicaciones específicas de las cromitas y ferritas (Gopal y Spaldin, 2006, 094418-9; Singh y Rhee, 2010, 1233-1237).

Industrialmente las espinelas se producen por métodos térmicos de calentamiento a altas temperaturas, haciendo mezclas entre óxidos y precursores de óxidos como sales, carbonatos e hidróxidos. Las temperaturas de proceso generalmente están entre 800 y 1350°C. A bajas temperaturas los precursores forman los óxidos base, mientras que a altas temperaturas las mezclas se vuelven reactivas, y el incremento en la difusión de las especies forma soluciones sólidas homogéneas con estructuras cristalinas estables térmicamente. Luego del tratamiento térmico, los productos se muelen hasta alcanzar tamaños requeridos para determinada aplicación; posteriormente se lavan para retirar sales remanentes utilizadas como mineralizadores y por último, se someten a un proceso de calentamiento (Lv et al. 2009, 634-639; Morrison, y Freund, 1967, 1543-9; Wan et al. 2004, 21412-21415; Zheng et al. 2009, 221106-3).

Además de su uso como pigmento, la espinela FeCr_2O_4 se emplea como material magnético, y halla un campo de aplicación en la industria de conductores, electrónica, grabación de datos, fabricación

de imanes permanentes, generación de microondas y como ferrofluidos (Tseng et al, 2010, 212103-3; Wang et al, 2006, 21412–21415).

En el presente trabajo se muestra la síntesis por método tradicional de la espinela FeCr_2O_4 para cuatro diferentes temperaturas, a partir de las cuales se hace un análisis comparativo de sus propiedades colorimétricas y, además, se describe el comportamiento magnético del compuesto definitivo mediante el análisis de la susceptibilidad magnética, con el fin de obtener una posible interpretación física del equilibrio estructural y las propiedades físicas de la espinela FeCr_2O_4 .

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la síntesis de FeCr_2O_4 se utilizaron óxido de hierro Fe_2O_3 y óxido de cromo Cr_2O_3 , grado industrial, con una pureza de 98 % en forma de polvos. Se mezclaron cantidades estequiométricas de ambos óxidos asumiendo reacción completa para formar el compuesto tipo espinela FeCr_2O_4 . Los precursores se mezclaron en un mortero de porcelana hasta identificar un color homogéneo y una distribución uniforme de las partículas de cada óxido.

La reacción de estado sólido se realizó en un horno programable MAXTHERMO MC-2838 bajo atmósfera de aire; se hizo un barrido de temperaturas sometiendo las muestras a 900, 1000, 1100, 1200 y 1300°C. El ciclo térmico tuvo una duración de 8 horas, 2 de las cuales se utilizaron para alcanzar la temperatura de síntesis desde temperatura ambiente y durante dos horas.

Los análisis termogravimétrico (TG) y calorimetría diferencial de barrido (CDB) se realizaron en un analizador térmico simultáneo marca NETZSCH referencia STA 409 CD, en un rango de temperatura desde 25°C con tasas de calentamiento de 10°C/min y en atmósfera de oxígeno. El análisis estructural se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), empleando un difractómetro de doble círculo multipropósito X-pert-Pro PANanalytical con radiación Cu-K_α ($\lambda=0.15406$ nm) para un intervalo de 0°-75° a una velocidad de medida de 0.02°/min y 100 cps de registro. La morfología de la superficie de las muestras fue analizada por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio SEM-EDX JEOL JSM-5910LV detectores BES (electrones retroproyectados), con una aplicación de 12kV para la generación de imágenes y a una distancia de trabajo de 10 mm. Los análisis de espectrofotometría UV-VIS y las coordenadas colorimétricas se llevaron a cabo en un espectrofotómetro UV-VIS OceanOptics con rango espectral entre 200-1050 nm; se utilizó geometría de medida bidireccional 45°:0°, iluminante CIE D65 y observador estándar 10°. Para el análisis magnético se empleó un integrado PPMS (Quantum Design) equipado con un magneto superconductor de 14 T, en condiciones de alto vacío y a una potencia de 50 kHz.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1, se observa el análisis térmico del polvo homogéneo obtenido de mezclar estequiométricamente muestras sólidas de Fe_3O_4 y Cr_3O_4 . De la figura 1, se puede observar que el aumento en la temperatura implica una ganancia de masa por parte de la muestra, lo cual podría corresponder a una ganancia de oxígeno, debido a que el cambio de valencia desestabiliza el sistema logrando la formación de enlaces con el elemento de mayor proporción alrededor, lo cual se manifiesta como una liberación de energía para el equilibrio. Alrededor de 800°C se presenta una pérdida de masa, que indica una posible reacción asociada a un nuevo compuesto; entre 1100°C y 1300°C es el intervalo de temperatura de formación definitiva del compuesto, lo cual se muestra correspondiente al cambio en el descenso en el flujo de calor. Alrededor de 950 y 1050°C se presentan dos reacciones exotérmicas asociadas a la formación de la espinela y, a su vez, la pérdida de masa corresponde a la liberación de oxígeno

como resultado de la formación de la estructura, lo que implica una menor cantidad de átomos de oxígeno por átomo metálico en la celda unitaria, cuando se compara con los óxidos precursores de la estructura tipo corindón.

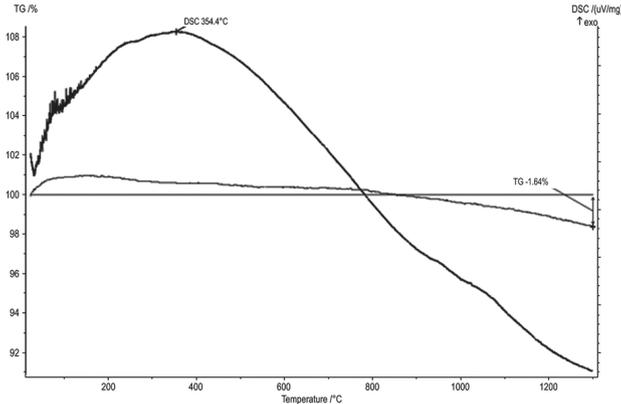


Figura 1. DTA/TGA. Mezcla de óxidos de hierro y cromo, Fe_2O_3 y Cr_2O_3

Fuente: Elaboración propia, Origin^R

Los espectros de difracción de rayos X realizados a las muestras a 900, 1000, 1100, 1200 y 1300°C de síntesis se muestran en la figura 2; allí se observa la formación de la fase FeCr_2O_4 a partir de 1100°C, presentando finalmente una estructura definida a 1300°C, temperatura a la cual se presenta la reacción y la formación completa de la fase.

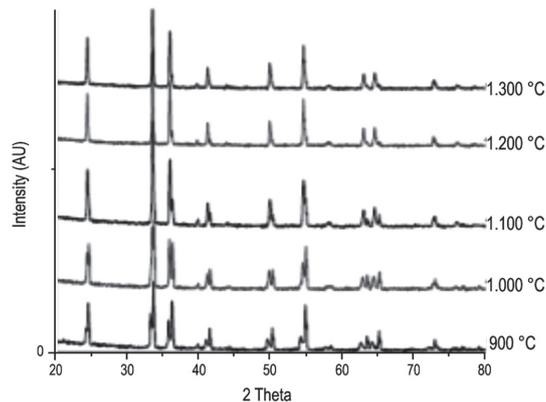


Figura 2. Espectro DRX para temperaturas de 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C y 1300°C

Fuente: Elaboración propia, X'Pert^R

La morfología de las muestras puede identificarse a partir de las micrografías obtenidas por SEM (figuras 3 - 5). De la figura 3, se presenta la muestra sintetizada a 1000°C, de la cual se puede observar presencia parcial de pequeños granos correspondientes a la fase FeCr_2O_4 , que corresponden a la

disminución de la cantidad de ferrita y cromita. A medida que aumenta la temperatura, la cantidad de partículas de óxido de cromo disminuye, lo que implica una disminución en el área superficial homogénea. De las figuras 4 y 5, se puede decir que la formación completa de la fase espinela está entre 1100°C y 1300°C , presentándose en esta última temperatura formación de granos con forma cúbica tamaño promedio de $3\mu\text{m}$, correspondiente a una posible fase espinela rica en hierro y cromo.

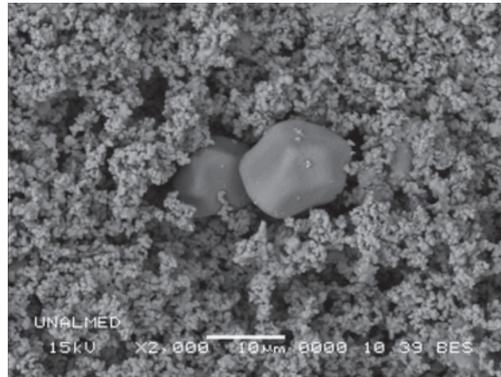


Figura 3. Imágenes SEM de muestras de FeCr_2O_4 sintetizada a 1000°C

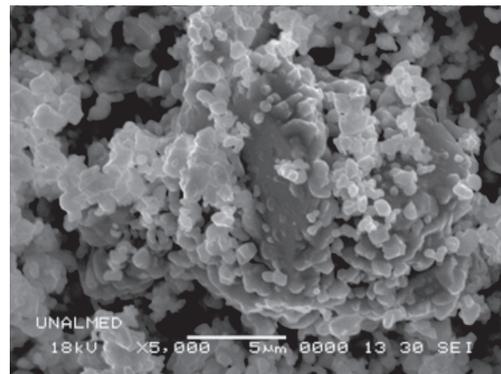


Figura 4. Imágenes SEM de muestra de FeCr_2O_4 sintetizada a 1100°C

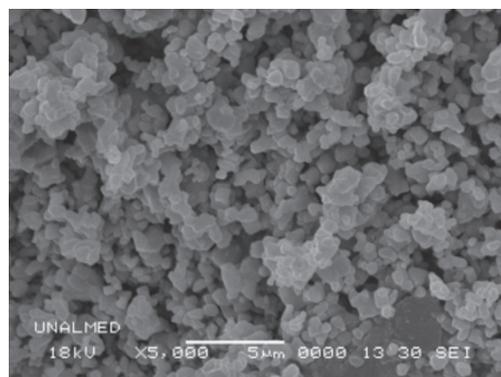


Figura 5. Imágenes SEM de muestra de FeCr_2O_4 sintetizada a 1300°C

En la figura 6, el análisis espectrofotométrico permite concluir que la mezcla sometida a temperaturas más altas adquiere coloración oscura, debido a que la intensidad de emisión óptica se disminuye para las muestras sometidas a mayor temperatura de síntesis, pues a medida que se forma el compuesto, el ordenamiento atómico contribuye con la estabilización cristalina; por lo tanto, de acuerdo con la estructura espinela (AB_2O_4), los átomos de cromo asumen una coordinación octaédrica con los átomos de oxígeno, lo cual limita la disponibilidad de electrones en el nivel energético que son responsables del color. Debido a que el sistema es estable estructuralmente, entonces la energía proporcionada por la radiación no es suficiente para provocar transiciones de energía, y esta energía absorbida se libera en el infrarrojo, aumentando la temperatura en el sistema, asociado a una mayor estabilidad al aumentar fortaleza en los enlaces, lo cual se manifiesta como una tonalidad opaca al compuesto.

Una posible explicación a la opacidad en la muestra resultante es que las bandas de absorción de los electrones de valencia se alteran asociadas a longitudes de onda menor (mayor energía) y ya no son adecuados para la manifestación de color. De acuerdo con el espectro de emisión, se tiene que la muestra presenta mayor emisión entre 650 y 700 nm, lo cual corresponde a la coloración tradicional de la muestra a condiciones normales, es decir, coloración naranja y marrón para muestras sometidas a altas temperaturas. La presencia de otros metales tales como cobalto o níquel favorece la formación de más de un color negro intenso, debido a la distribución más uniforme del espectro en el rango visible (Martínez-Verdú, 2002^a, 18-24; Matínez-Verdú, 2002b, 119-122).

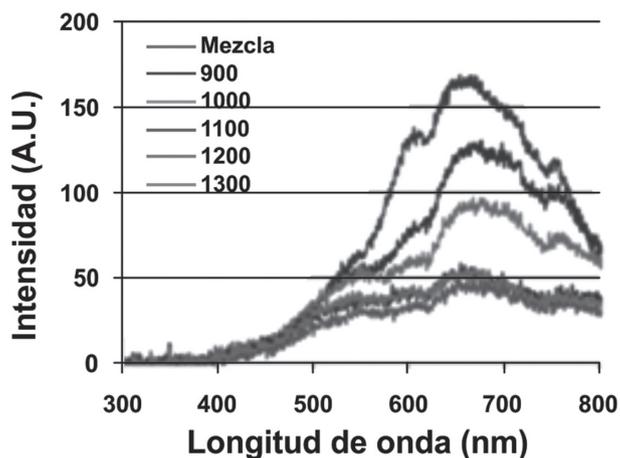


Figura 6. Emisión óptica del material sintetizado a diferentes temperaturas a partir de Cr_2O_3 y Fe_2O_3

Fuente: Elaboración propia, Excel[®]

Con la formación de la fase, el sistema se estabiliza debido a que la energía disminuye con la formación del cristal, pues todos los átomos se enlazan; esto es suficiente para que los electrones ligados queden impedidos en pasar de un nivel a otro y, por ende, la imposibilidad de emitirse fotones con longitudes de onda definidas, pues la energía incidente no es suficiente para que los electrones se exciten, dando definitivamente un compuesto oscuro, el cual absorbe todas las longitudes de onda de la luz incidente.

La Tabla I muestra las coordenadas del color de las muestras preparadas a diferentes temperaturas. Con el aumento de la temperatura, la coloración tiende a oscurecerse (la coordenada L disminuye), presentando aumento de las componentes verde (disminuye la coordenada a) y azul (disminución de la coordenada b).

Tabla I. Coordenadas de color en muestras obtenidas a 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C y 1300°C

Coordenada	Temperatura (°C)				
	900	1000	1100	1200	1300
a	11.26	4.86	3.28	2.32	1.48
b	12.84	6.37	4.45	3.04	4.65
L	41.80	36.65	34.67	31.82	31.03

En la figura 7, se observa que la espinela (muestra sintetizada a 1300°C) presenta disminución de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura; sin embargo, debido a que la medida se hizo en un pequeño rango de temperatura, no es posible hacer un análisis detallado del comportamiento magnético del material, pero se puede considerar que el comportamiento magnético describe que la magnetización se disminuye por el ordenamiento atómico, presentándose acoplamientos de espines por la disminución energética alcanzada por el equilibrio obtenido a partir de la formación de la fase FeCr_2O_4 .

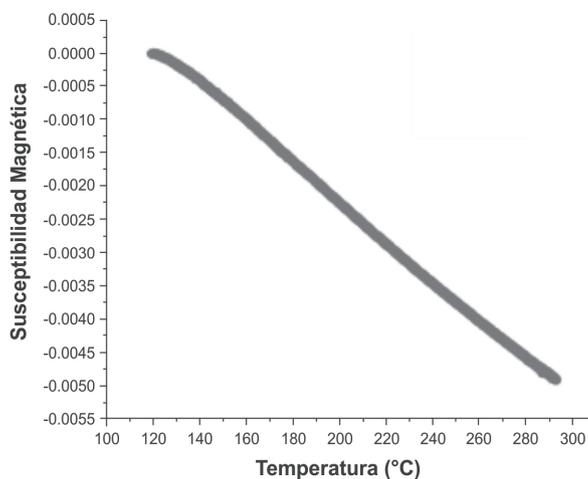


Figura 7. Medida de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la muestra de FeCr_2O_4 sintetizada a 1300°C

Fuente: Elaboración propia, Origin^R

CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de la espinela FeCr_2O_4 , comenzando su formación a partir de 800°C, pero se podría considerar que el calor sensible correspondiente a la estructuración definitiva se hizo efectivo entre 1100 y 1300°C, lo cual se pudo observar en la caracterización estructural a través de los espectros de difracción y mediante la caracterización a partir de la formación de cristales. El análisis térmico permite observar una pérdida sustancial de masa y una clara manifestación energética correspondiente a la formación de fase entre 1200°C y 1300°C.

A partir de la espinela sintetizada a 1300°C, se concluye, a partir de las medidas magnética y óptica, que es posible considerar el estado ordenado del material formado debido a que los estados ocupados

por los electrones corresponden a estados de mínima energía y con ello una brecha energética considerable, por lo tanto, una distribución de espines libres mínima.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Eppler, R. (1981). *Cobalt-Free Black Pigments*. Ceramic Bulletin, 60(5), 562-565.
- Eppler, R. (1982). *Nickel Spinel*. Ceramic Bulletin, 61(8), 847-850.
- Gopal, P. y Spaldin, N.A. (2006). Magnetic interactions in transition-metal doped ZnO An ab initio study. *Phys. Rev. B*, 74, 094418-9.
- Johnson, L. M.; Thurber, A.; Anghel, J.; Sabetian, M.; Engelhard, M. H.; Tenne, D. A. (2010). Transition metal dopants essential for producing ferromagnetism in metal oxide nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 82, 054419-5.
- Karmakar, D.; Rao, T. V. C.; Yakhmi, J. V.; Yaresko, A.; Antonov, V. N.; Kadam, R. M. (2010). *Electronic structure and magnetic properties of (Fe,Co)-codoped ZnO: Theory and experiment*. *Phys. Rev. B*, 81, 184421-13.
- Lv, S.; Chen, X.; Ye, Y.; Yin, S.; Cheng, J. (2009). *Rice hull/MnFe2O4 composite: preparation, characterization and its rapid microwave-assisted COD removal for organic wastewater*. *J. Hazard. Mater*, 171, 634-639.
- Martínez-Verdú, F. (2002a). *Tecnología del Color (sistemas de gestión del color. Escáneres y cámaras electrónicas. Sistemas de impresión)*. Valencia: Servicio de Publicaciones - Universidad de Valencia, 18-24.
- Martínez-Verdú, F. (2002b). *Fundamentos de colorimetría (Principios de reproducción del color)*. Valencia: Servicio de Publicaciones-Universidad de Valencia, 119-122.
- Morrison, S. R. y Freund, T. (1967). *Chemical Role of Holes and Electrons in ZnO Photocatalysis*. *J. Chem. Phys.* 47, 1543-9.
- Richerson, D. (1992). *Modern Ceramic Engineering*. (2.ª ed.). New York: Marcel Dekker, Inc, 21-29.
- Singh, N. y Rhee, J. Y. (2010). Electronic Structures and Optical Properties of Spinel Zn-Cr2O4. *Journal of the Korean Physical Society*, 57 (5), 1233-1237.
- Tseng, Z. L.; Kao, P. C.; Shih, M. F.; Huang, H. H.; Wang, J. Y. y Chu, Y. (2010). *Electrical bistability in hybrid ZnO nanorod/polymethylmethacrylate heterostructures*. *Appl. Phys. Lett.*, 97, 212103-3.
- Wan, Q.; Li, Q. H.; Chen, Y. J.; Wang, T. H.; He, X. L.; Li, J. P. y Lin, C. L. (2004). *Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors*. *Appl. Phys. Lett.*, 84, 3654-3.
- Wang, Y. S.; Thomas, P. J. y Brien, P. O. (2006). *Optical properties of ZnO nanocrystals doped with Cd, Mg, Mn, and Fe ions*. *J. Phys. Chem. B*, 110, 21412-21415.
- Zheng, X. J.; Yang, B.; Zhang, T.; Jiang, C. B.; Mao, S. X.; Chen, Y. Q. (2009). *Enhancement in ultraviolet optoelectronic performance of photoconductive semiconductor switch based on ZnO nanobelts film*. *Appl. Phys. Lett.* 95, 221106-3.
- Ziemniak, S. E.; Anovitz, L. M.; Castelli, R. A. y Porter, C. W. (2007). *Thermodynamics of Cr2O3, FeCr2O4, ZnCr2O4, and CoCr2O4*. *J. Chem. Thermodynamics* 39, 1474-1492.