

Comportamiento magnético a bajas temperaturas de nanofibras de MnFe_2O_4 sintetizado por electrohilado

Diana María Carrillo Flores¹, Lizeth Vázquez Zubiate¹, Patricia de la Presa², Carlos Iván Rodríguez Rodríguez³, José Trinidad Elizalde Galindo¹

¹Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.

²Universidad Complutense de Madrid

³Universidad Tecnológica de Ciudad Juárez

Resumen

La síntesis de nanofibras de MnFe_2O_4 se realizó utilizando la técnica de electrohilado para estudiar el efecto en la distribución del tamaño de partícula al aplicar un campo magnético a bajas temperaturas. Se preparó una solución precursora compuesta por el 15% en peso de PVP, con un peso molecular de M_w 1, 300 K, y 0.44 g de $\text{MnN}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 2.02 g de $\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en agua, a una temperatura de 30 °C en agitación magnética durante 3 h. La obtención de las fibras se realizó colocando la solución precursora en una jeringa y extruyéndose a 0.3 ml/h aplicando un campo eléctrico 1 kV/cm. Las fibras obtenidas se calcinaron a 1100°C durante 1 h en atmósfera de nitrógeno. Para la caracterización estructural de las fibras se utilizó difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y magnetometría de muestra vibrante (VSM). Mediante XRD se determinó que la fase principal de las nanofibras corresponde a una fase cristalina cúbica. Finalmente, los resultados de las propiedades magnéticas muestran un lazo de histéresis con carácter superparamagnético a temperatura ambiente, a baja temperatura el lazo de histéresis muestra un aumento en la magnetización de saturación. Esta respuesta se debe principalmente a la distribución del tamaño de las nanopartículas que componen la fibra.

Palabras clave: Nanofibras, Material Magnético, Electrohilado.

Introducción

Las ferritas espinelas se definen por tener una estructura cristalina de tipo MFe_2O_4 ($M = \text{Mn, Co, Zn, Ni, etc.}$), el interés de estudiar este tipo de materiales surge por que poseen propiedades magnéticas y eléctricas extraordinarias. Estos materiales se emplean en dispositivos de microondas, dispositivos de alta frecuencia, núcleo de transformadores, imanes permanentes y no

permanentes, y comunicación satelital entre otros¹⁻⁵.

La ferrita de manganeso (MnFe_2O_4) se considera de gran interés debido a que tiene una alta permeabilidad magnética y una alta resistencia eléctrica y esto hace que sea un fuerte candidato para la industria electrónica y de telecomunicación. Existen varios grupos de investigación enfocados en mejorar las

propiedades magnéticas de la ferrita de manganeso⁶⁻¹⁰, y se ha encontrado que los materiales con un alto ordenamiento cristalino son los que tienen una elevada respuesta magnética por lo que se ha buscado sintetizar nanoalambres, nanotubos y nanoalambres⁷. En este trabajo se reporta la obtención de nanofibras de $MnFe_2O_4$ utilizando la técnica de electrohilado. Esta técnica se caracteriza por obtener fibras a un

bajo costo de manera sencilla. La obtención de las fibras se da al aplicar un alto voltaje a la solución polimérica provocando que la tensión superficial^{8,9} se rompa y expulse un chorro³⁻⁹ dividido en millones de fibras para posteriormente colocarse en la placa colectora. La morfología de las fibras depende fuertemente de la viscosidad, campo eléctrico aplicado y la distancia entre la jeringa y la placa colectora^{10,11}

Experimentación

Preparación de la solución precursora.

La preparación de la solución precursora para la obtención de las fibras consistió en agregar 2.02 g $FeN_3O_9 \cdot 9H_2O$ and 0.44 g $MnN_2O_6 \cdot H_2O$ disueltos en una solución compuesta por 8 mL H_2O and 2 mL de alcohol isopropílico bajo agitación magnética con una velocidad constante de 800 r.p.m. durante 30 min. Se agregaron 15 % (1.45 g) of PVP (polyvinylpyrrolidone), y se dejó en agitación magnética durante 1 h obteniendo un aspecto transparente.

Electrohilado

El procedimiento de electrohilado se llevó a cabo en tres etapas principales: Se cargó la

jeringa con 8 ml de solución precursora, colocándole un capilar guía y en el extremo una aguja metálica; 2. Habiendo colocado la aguja en el soporte para tal fin, se generaron las fibras colocando en la punta de la aguja una terminal eléctrica que controla el alto voltaje y otra terminal en la placa colectora de aluminio. La distancia entre la punta de la aguja y la placa colectora fue de 15 cm. Se aplicó un voltaje de 15 kV y un flujo constante de 0.3 ml/h; y 3. Las fibras obtenidas se desprendieron de la placa colectora y se calcinaron en atmósfera inerte a 1100 °C durante 1 h con una rampa de calentamiento de 3 °C/min.

Caracterización

La estructura cristalina y el tamaño promedio de cristalita, $\langle D \rangle$, se determinaron de los datos de difracción de rayos X utilizando un difractor de PANalytical X'Pert Pro MPD con una fuente de $Cu-K\alpha$, con un ángulo 2θ de 10° a 80° con un paso de 0.0016 y un tiempo por paso de 300 s. Los

parámetros de celda se calcularon con el programa UNITCELL.¹³ La caracterización estructural de las fibras se realizó en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL 6010 LV y en microscopio electrónico de transmisión (TEM) marca JEOL JEM-2200FS El análisis consistió en adquirir

imágenes en campo claro y campo oscuro, y de allí analizar a detalle la morfología de la fibra y de las nanopartículas que conforman las fibras; de manera que se pueda describir y determinar el tamaño de la cristalita y el grado de cristalinidad. La obtención de los lazos de histéresis se realizó a 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 and 380 K aplicando un

campo magnético máximo de $H_{\text{máx}} = 30$ kOe. Las curvas de magnetización a bajas temperaturas se obtuvieron aplicando un campo magnético máximo de 100 Oe en el rango de temperatura de 50 a 380 K, utilizando un equipo Versalab de Quantum Design.

Resultados y discusión

La figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X de las fibras de ferrita de manganeso calcinadas a 1100°C por 1 h. Se determinó a través de DRX que el 90% de la fase cristalina presente corresponde a la ferrita de manganeso, y el otro 10% está distribuido en tres fases: MnO_3 , Fe_2O_3 y $\text{Fe}_{0.798}\text{Mn}_{0.202}\text{O}$.

Los picos principales del patrón de difracción son afilados y su base es poco ancha, esto indica que el tamaño de la cristalita es inhomogénea. El parámetro de celda calculado de estos patrones de DRX fue $a = 8.2154 \text{ \AA}$.

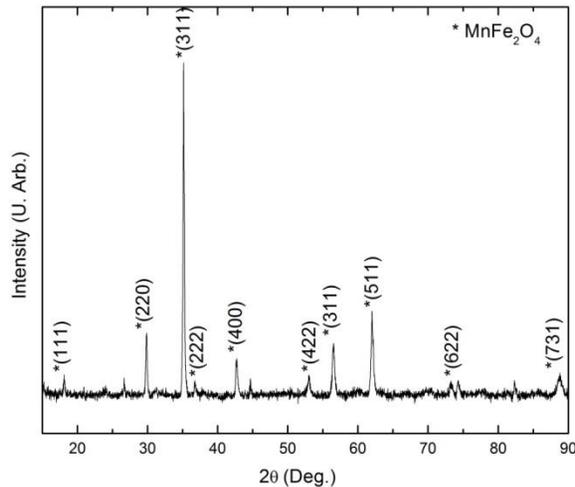


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de las fibras de ferrita de manganeso calcinadas a 1100°C por 1 h.

La figura 2 muestra micrografías en campo oscuro de las fibras (a) recién obtenidas por electrohilado y las (b) calcinadas. De la micrografía de la figura 2(a) se analizaron las fibras antes de calcinarse, encontrándose que

tienen un diámetro promedio de $0.94 \mu\text{m}$. Se puede observar en la figura que las fibras aparentan tener una sección transversal con morfología circular, libre de microesferas. Con el contraste alcanzado en las imágenes,

se buscó revelar con claridad la superficie de las fibras en busca de la presencia de defectos superficiales. En el caso de la figura 2(b), se observó que el diámetro de las fibras aumentó

en un 36% y que están formadas por nanopartículas cristalinas con un promedio de tamaño de partícula de 120 nm.

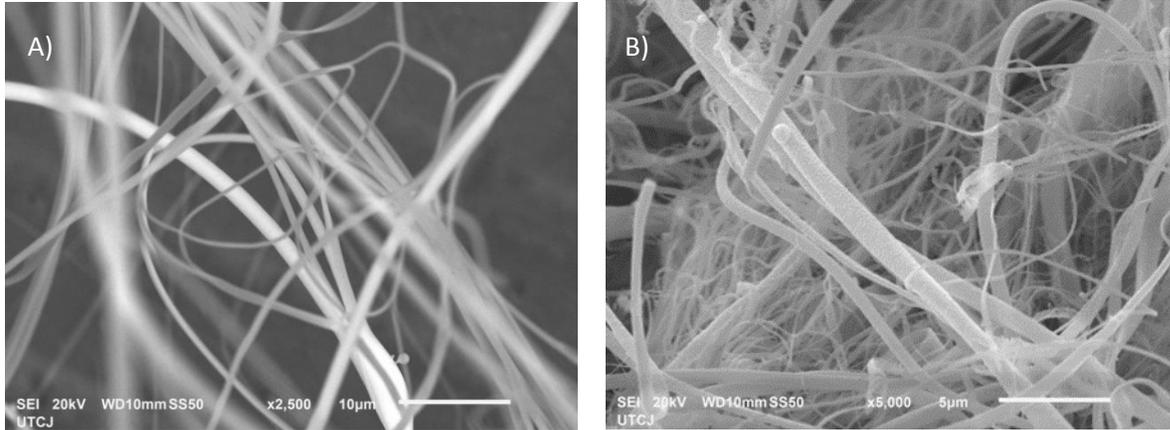


Figura 2. (a) Fibras sintetizadas por electrohilado con 15 % de PVP antes de calcinar; (b) Fibras calcinadas a 1100°C durante 1h.

La figura 3 muestra los lazos de histéresis obtenidos para las fibras de ferrita de manganeso calcinadas a 1100°C por 1 h. En todos los casos, los lazos de histéresis se observan delgados con coercitividads menores a 200 Oe, como es de esperar para este material nanoestructurado. Además, la magnetización alcanzada a temperatura ambiente es igual a la magnetización

reportada para esta fase en bulto [Brabers, 1995]. Por su parte, el comportamiento de la magnetización de saturación cuando disminuye la temperatura de medición no es lineal, lo cual indica que hay un efecto superficial debido al tamaño de las cristalitas obtenidas en las fibras. Esto es comúnmente reportado para cristalitas desde 100 nm de diámetro o menores [Zipare, 2015].

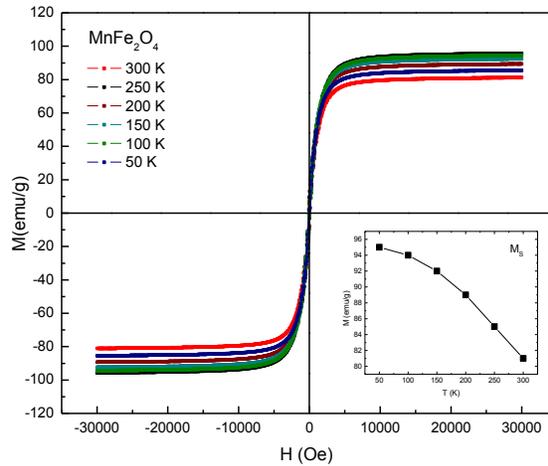


Figura 3. Muestra los lazos de histéresis obtenidos para las fibras de ferrita de manganeso calcinadas a 1100°C por 1 h.

La figura 4 muestra las curvas ZFC/FC obtenidas en el rango de temperatura de 380 a 50 K. Como se observa en la curva FC, se tiene un máximo cerca de 350 K el cual indica que un grupo de las partículas que

conforman las fibras entran en un estado ferromagnético por debajo de ese valor. El máximo observado es poco pronunciado debido a la distribución ancha que tienen las partículas que conforman la fibra.

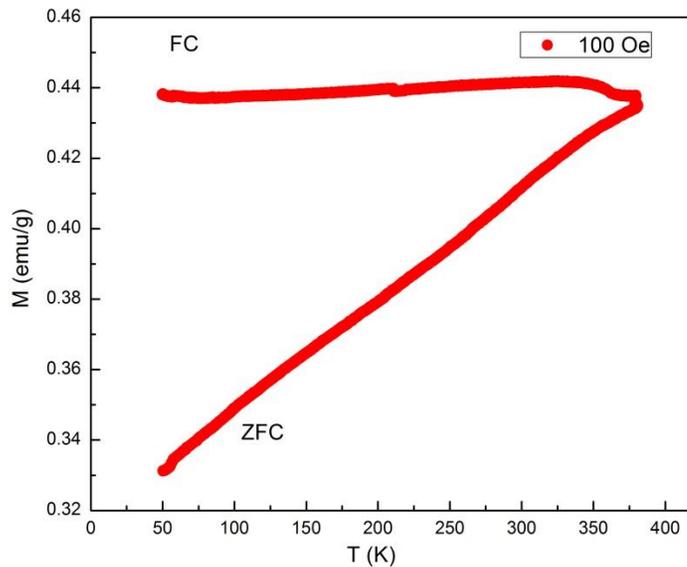


Figura 4. Curvas ZFC/FC obtenidas en el rango de temperatura de 380 a 50 K para las fibras de $MnFe_2O_4$ calcinadas a 1100°C por 1 h.

Conclusiones

Se obtuvieron fibras policristalinas de MnFe_2O_4 , de morfología homogénea, formadas por nanopartículas de 120 nm, con una estructura cristalina cúbica tipo perovskita. El diámetro promedio de las fibras policristalinas fue de 1.3 μm . De los patrones de difracción de rayos X se obtuvo un parámetro de celda $a = 8.2154 \text{ \AA}$. Por su parte, de la caracterización magnética se

encontró que las fibras tienen un comportamiento magnético blando, con una dependencia de la magnetización de saturación no lineal al disminuir la temperatura de medición. Este comportamiento es típico de materiales nanoestructurados donde las interacciones de la superficie afectan fuertemente las propiedades del bulto.

Referencias Bibliográficas

[1] Behera, C., Choudhary, R. N. P., & Das, P. R. (2015). Size dependent electrical and magnetic properties of mechanically-activated MnFe_2O_4 nanoferrite. *Ceramics International*, 41(10, Part A), 13042-13054. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.006>

[2] Jamil, J. (2012). Structural and Dielectric Properties of Manganese Ferrite Nanoparticles. *J. Basic Appl. Sci. Journal of Basic and Applied Sciences*.

[3] Maldonado, K. L. L., Zubiate, L. V., de la Presa, P., Aquino, J. A. M., & Galindo, J. T. E. (2014). Magneto-resistive coefficient enhancement observed around Verwey-like transition on spinel ferrites XFe_2O_4 ($X = \text{Mn}, \text{Zn}$). *Journal of Applied Physics*, 115(17), 17C705-701-717C705-703. doi:10.1063/1.4857615

[4] Nam, J.-H., Joo, Y.-H., Lee, J.-H., Chang, J. H., Cho, J. H., Chun, M. P., & Kim, B. I. (2009). Preparation of NiZn-ferrite

nanofibers by electrospinning for DNA separation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 1389-1392. doi:10.1016/j.jmmm.2009.02.044

[5] Ponhan, W., & Maensiri, S. (2009). Fabrication and magnetic properties of electrospun copper ferrite (CuFe_2O_4) nanofibers. *Solid State Sciences*, 11, 479-484. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2008.06.019

[6] Xiang, J., Chu, Y., Shen, X., Zhou, G., & Guo, Y. (2012). Electrospinning preparation, characterization and magnetic properties of cobalt-nickel ferrite ($\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) nanofibers. *Journal of Colloid And Interface Science*, 376, 57-61. doi:10.1016/j.jcis.2012.02.068

[7] Xiao-Peng, T., Na, S. I., Lan, X. U., & Hong-Ying, L. I. U. (2014). EFFECT OF FLOW RATE ON DIAMETER OF ELECTROSPUN NANOPOROUS FIBERS.

Thermal Science, 18(5), 1447-1449.
doi:10.2298/TSCI14051447T

[8]Imran, Z., Batool, S. S., Israr, M. Q., Sadaf, J. R., Usman, M., Jamil, H. Willander, M. (2012). Fabrication of cadmium titanate nanofibers via electrospinning technique. *Ceramics International*, 38, 3361-3365. doi:10.1016/j.ceramint.2011.12.046

[9]Ju, Y.-W., Park, J.-H., Jung, H.-R., Cho, S.-J., & Lee, W.-J. (2008). Electrospun MnFe₂O₄ nanofibers: Preparation and morphology. *Composites Science and Technology*, 68(7-8), 1704-1709. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.02.015

[10]Kidkhunthod, P., Nilmoung, S., Mahakot, S., Rodporn, S., Phumying, S., & Maensiri, S. (2016). Current Perspectives: A structural study and magnetic properties of

electrospun carbon/manganese ferrite (C/MnFe₂O₄) composite nanofibers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401, 436-442. doi:10.1016/j.jmmm.2015.10.085

[11]Macías, M., Chacko, A., Ferraris, J. P., & Balkus Jr, K. J. (2005). Electrospun mesoporous metal oxide fibers. *Microporous and Mesoporous Materials*, 86(1-3), 1-13. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.05.053

[12]V.A.M. Brabers, en K.H.J. Buschow (Ed.), *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 8, Elsevier Science, New York (1995), pp. 197-212

[13]Kisan Zipare, Jyoti Dhumal, Sushil Bandgar, Vikas Mathe, Guruling Shahane, *Journal of Nanoscience and Nanoengineering*, 1, 2015, pp. 178-182