

ESTUDIO DE PROPIEDADES FÍSICAS EN NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS EMBEBIDAS EN NANOFIBRAS DE ALCOHOL POLIVÍNICO

R. Murillo-Ortíz¹, M. Mirabal-García¹, F.J. Santos López², G.G. López-Rocha¹,
D. Valdez-Pérez³, A.M. Herrera-González², A. Lobo Guerrero^{2,*}

¹Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Álvaro Obregón No. 64, Zona centro, 78000. San Luis Potosí, S.L.P., México

²Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Col. Campo de Tiro, 42039. Mineral de la Reforma, México.

³Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Instituto Politécnico Nacional. Av. Wilfrido Massieu s/n, Gustavo A. Madero, Linda Vista, 07738, CDMX, México.

**Autor de correspondencia: azdlobo@gmail.com*

RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto que se produce al incrustar de manera ordenada nanopartículas magnéticas en una matriz de nanofibras poliméricas. Las nanopartículas magnéticas se fabricaron de hexaferrita de estroncio y fueron obtenidas usando el método de Pechini. En tanto que el material compuesto, basado en nanofibras de alcohol polivinílico (PVA) y nanopartículas de hexaferrita de estroncio embebidas en su interior, fue fabricado usando la técnica de electrospinning. Se analizaron las propiedades magnéticas, estructurales y microestructurales del material compuesto y se determinó que existe una relación entre la disposición de las nanopartículas con el incremento en la magnetización observada en el material compuesto. La caracterización de las muestras se realizó usando microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica, magnetometría de muestra vibrante y difracción de rayos X. Los resultados muestran la obtención de nanopartículas de hexaferrita de estroncio con ~4 nm de diámetro y nanofibras de alcohol polivinílico de ~170 nm de diámetro en promedio. Las nanopartículas de hexaferrita de estroncio, al encontrarse justo por encima de su límite superparamagnético, presentan un comportamiento tipo ferromagnético. La distribución y ordenamiento de las nanopartículas en las nanofibras de PVA minimizan efectos magnetostáticos e inducen un considerable incremento en las propiedades magnéticas del sistema.

Palabras Clave: Nanopartículas magnéticas, Ferromagnetismo, Materiales compuestos, Alcohol polivinílico, Electrospinning, Hexaferrita de estroncio.

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de materiales que respondan al campo magnético es de gran interés, en particular para el desarrollo de las llamadas tecnologías emergentes [1]. En este sentido, la hexaferrita de estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) es un material magnético que, desde su descubrimiento, ha sido de gran importancia para el desarrollo de nuestra tecnología [2]. Actualmente, la hexaferrita de estroncio se utiliza en la fabricación de imanes permanentes, y como medio de grabación en tarjetas magnéticas [3]. Además, la hexaferrita de estroncio es ampliamente utilizada como filtros en aplicaciones electromagnéticas y de absorción de microondas [4]. La vigencia

tecnológica de la hexaferrita de estroncio, y de toda la familia de ferritas hexagonales tipo M, radica en que todas ellas presentan una serie de características deseables, tal como lo son su alta temperatura de Neél, aceptables magnetizaciones de saturación y remanencia, alta estabilidad química, bajo costo de fabricación, etc. Pero también estos materiales presentan propiedades multifuncionales, ya que además de sus bien conocidas propiedades magnéticas, las hexaferritas pueden exhibir simultáneamente interesantes propiedades eléctricas, multiferroicas, fotocatalíticas, ópticas, entre otras [2, 5].

Se ha demostrado que algunas de las propiedades funcionales de las hexaferritas son muy sensibles a su composición química, así como a sus características microestructurales, lo que ha dado lugar a una intensa investigación con el objetivo de mejorar algunas de sus propiedades. Se ha demostrado también, que la utilización de diferentes métodos de fabricación tiene un impacto sobre las características y propiedades de estos materiales, por lo que la selección del método de obtención se vuelve determinante para la mejora de determinadas propiedades funcionales.

Por otro lado, electrospinning es una técnica desarrollada en 1930 por Formhals para la producción de fibras poliméricas usando fuerzas de atracción electrostática [6]. Recientemente se ha encontrado que por medio de esta técnica es posible fabricar fibras a escala nanométrica, lo que ha generado un renovado interés en estudiar dichas nanofibras y su uso potencial en dispositivos tecnológicos [7-8]. La obtención de fibras nanométricas por electrospinning depende del control que se tenga de variables experimentales, tal como la viscosidad de fluido, la intensidad del campo eléctrico, temperatura, humedad, entre otras [9]. En este trabajo se logró la fabricación de nanofibras de alcohol polivinílico con nanopartículas de hexaferrita de estroncio por el método de electrospinning. Además, a partir de los resultados de la caracterización del material, se hace un análisis de sus propiedades estructurales y microestructurales y la relación que ellas guardan con sus propiedades magnéticas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las nanopartículas de hexaferrita de estroncio se fabricaron usando el método de Pechini [10-11]. 4.5 g de nitrato de hierro y 0.20 g de nitrato de estroncio se mezclaron en 60 mL de agua desionizada, el sistema se mantuvo bajo agitación constante durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se preparó una segunda mezcla con 1.0 g de ácido cítrico, 0.25 mL de etilenglicol y 10 mL de agua desionizada a 70°C, dando como resultado la formación de una resina en donde los iones metálicos se encuentran distribuidos homogéneamente en una matriz orgánica [12]. La resina resultante se calentó a 200°C durante 4 horas para remover el exceso de solventes. Luego, los polvos se sometieron a un tratamiento de sinterización a 800°C usando un horno marca Lindberg 51844.

Para preparar la matriz polimérica, se disolvió el alcohol polivinílico en 25 mL de agua desionizada a una concentración del 75%, el sistema se mantuvo bajo agitación constante durante 40 minutos a 80°C. Luego, la solución se dejó reposar a temperatura ambiente. Después, se agregaron las nanopartículas de hexaferrita de estroncio a la solución de PVA a una razón de peso de 45% en peso. La mezcla se homogenizó usando un baño ultrasónico Branson 2510 durante una hora a 40 kHz.

La fabricación de las nanofibras se llevó a cabo utilizando un sistema de electrospinning fabricado en el laboratorio. El sistema consta de una fuente de alto voltaje que suministra un alto voltaje ajustable de entre 0 y 40 kV. La solución con nanopartículas se cargó en una jeringa de 5 mL que tiene un diámetro en su punta de 0.7 mm. La punta de la jeringa se conectó al polo positivo de la fuente, mientras que el polo negativo se conectó a un colector hecho de aluminio. La jeringa se dispuso en una bomba de infusión PUMP NE-300 NEW ERA, programada para suministrar el contenido de la jeringa a una razón de 0.3 mL/h. Se optimizó experimentalmente la distancia entre el colector de aluminio y la punta de la jeringa, pero esta distancia varía de acuerdo con el sistema. La configuración experimental se presenta en la Figura 1. Todo el sistema se encuentra aislado del ambiente para evitar cambios de temperatura y humedad, así como para proteger a las nanofibras del polvo.

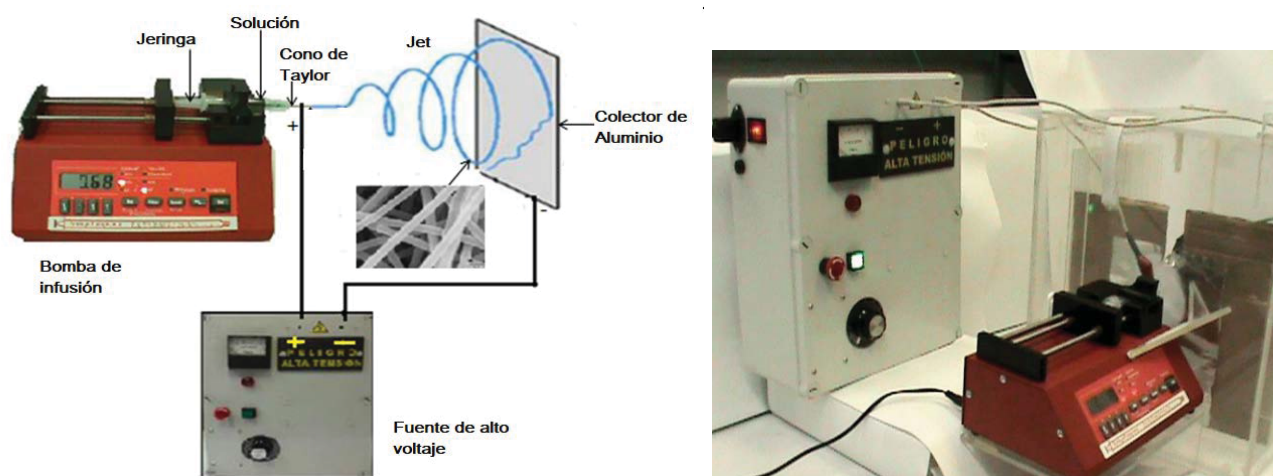


Figura 1. Configuración experimental del sistema de electrospinning.

Para la caracterización estructural de las nanopartículas se usó un difractómetro marca Bruker D8 que tiene una fuente de Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). La adquisición de los datos se llevó a cabo a un paso de 0.02° en un rango de 20 a 80° en 2θ , y a una velocidad de $4^\circ/\text{min}$. Las nanopartículas embebidas en las nanofibras se observaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión marca Hitachi S-570. Las fibras fueron previamente tratadas con acetato de uranio. Las características superficiales de las nanofibras se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido JEOL 6700F operado a 30 kV. Las propiedades magnéticas de los compósitos y de las nanopartículas se obtuvieron usando un magnetómetro de muestra vibrante VSM LDJ-9600 y la topografía superficial se analizó con un microscopio de fuerza atómica AFM-JEOL-5200.

3. RESULTADOS

La Figura 2 muestra el difractograma de rayos X de las nanopartículas medidas en forma de polvo. De acuerdo con la tarjeta ICSD PDF # 00-33-1340, la muestra presenta únicamente la fase de hexaferrita de estroncio, simetría hexagonal y grupo espacial $P6_3/\text{mmc}$. Los parámetros de red se determinaron como $a = 5.884$ y $c = 23.196 \text{ \AA}$ y el volumen de la celda unitaria corresponde a 695.5 \AA^3 .

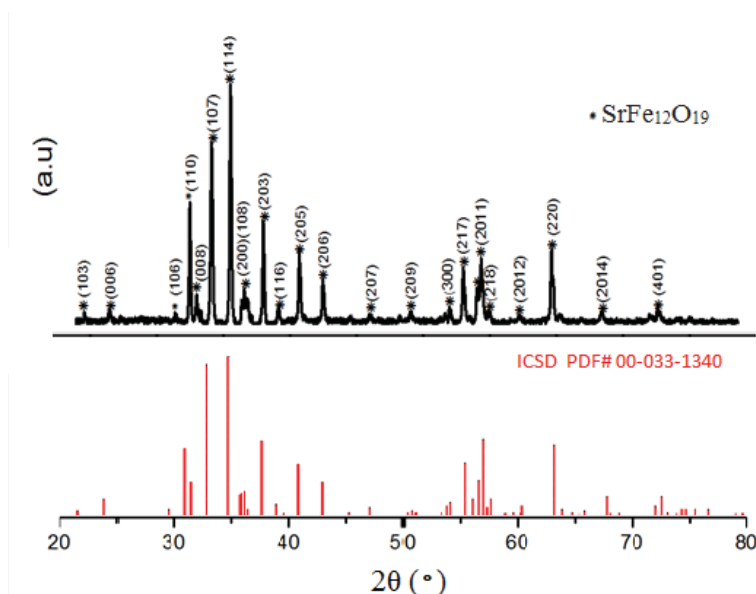


Figura 2. (arriba) Difractograma de rayos X de las nanopartículas medidas como polvo, (abajo) tarjeta PDF # 00-033-1340 correspondiente a la fase de hexaferrita de estroncio.

En la Figura 3 se presenta una micrografía de las nanopartículas de hexaferrita de estroncio obtenida en el microscopio electrónico de transmisión. De acuerdo con la imagen, se observan aglomerados de nanopartículas cuyo tamaño promedio es de 78 nm de longitud con morfología hexagonal, como se observa en el recuadro de la micrografía TEM, estas características están de acuerdo con lo reportado previamente para estas nanopartículas preparadas por el método de Pechini [13-14]. En la Figura 4 se presenta el patrón de dispersión de energías de rayos X (EDS) obtenido para las nanopartículas, aquí se observa la presencia de elementos Sr, Fe y O, con una razón estequiométrica que corresponde a la fase de hexaferrita de estroncio. La detección de C y Cu es atribuida a las rejillas de cobre recubierta con carbono, usadas en las mediciones TEM.

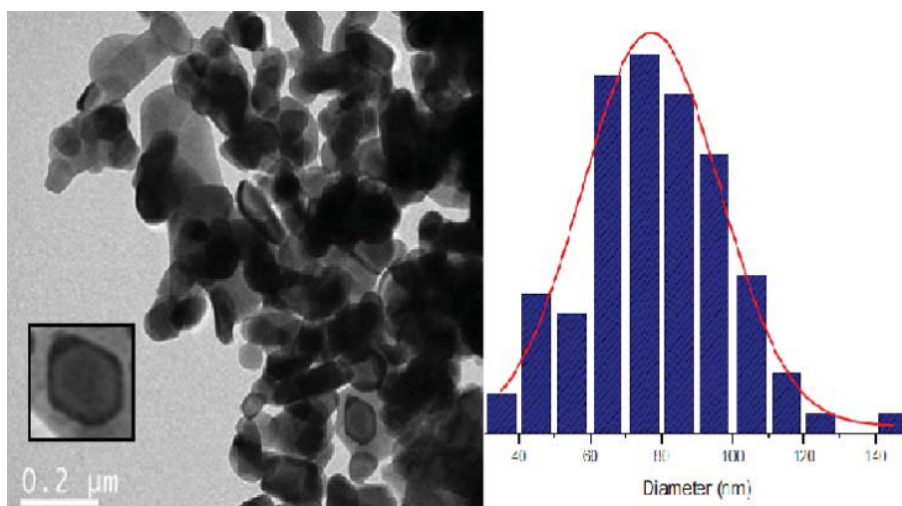


Figura 3. (Izq) Micrografía TEM de las nanopartículas de hexaferrita de estroncio observadas como polvo. (Der) Histograma de los tamaños observados para las partículas.

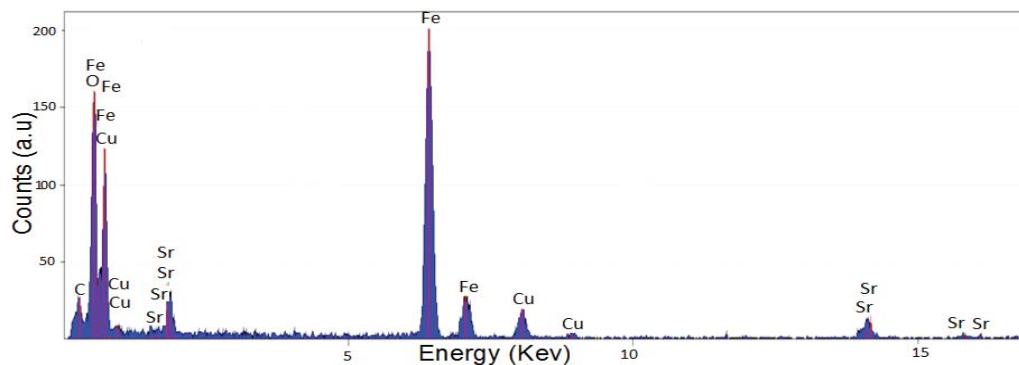


Figura 4. Patrón EDX obtenido para las nanopartículas de hexaferrita de estroncio.

La formación de aglomerados es una característica que se presenta en las nanopartículas y que busca minimizar la energía superficial. Para romper los aglomerados y distribuir las nanopartículas, la mezcla de PVA y nanopartículas se sometió a un proceso de sonicación de baja frecuencia, inmediatamente después se fabricaron las nanofibras con lo que se evitó que las nanopartículas se volvieran aglomerar debido al rápido secado que estas experimentan durante su trayecto al colector de aluminio. La Figura 5 muestra una micrografía SEM de las nanofibras de PVA con nanopartículas de hexaferrita de estroncio en su interior. A partir de la caracterización de las nanofibras se determinó que tienen un diámetro promedio de sección circular de 170 nm.

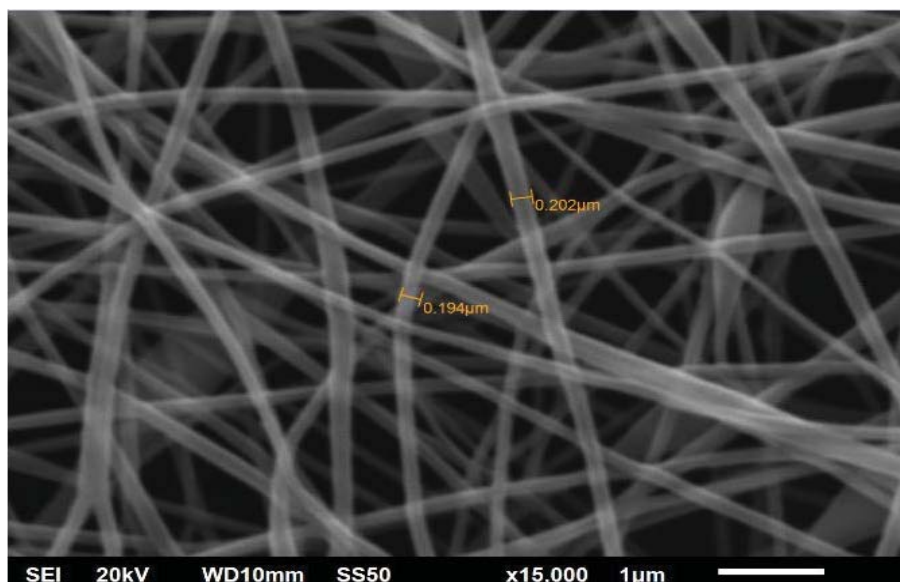


Figura 5. Micrografía SEM de las nanofibras de PVA con incrustación de nanopartículas de hexaferrita de estroncio.

Debido a que las nanopartículas no son visibles en el microscopio de barrido electrónico, la muestra se sometió a un tratamiento con acetato de uranio para generar el contraste requerido y poder observar las nanopartículas al interior de las nanofibras poliméricas. En la Figura 6 se presenta una micrografía TEM en donde se observan nanofibras de PVA y en su interior, se encuentran distribuidas las nanopartículas de hexaferrita de estroncio. En este

caso, las nanopartículas presentan un diámetro promedio de 4 nm, justo por encima de su límite super-paramagnético calculado en 2 nm.

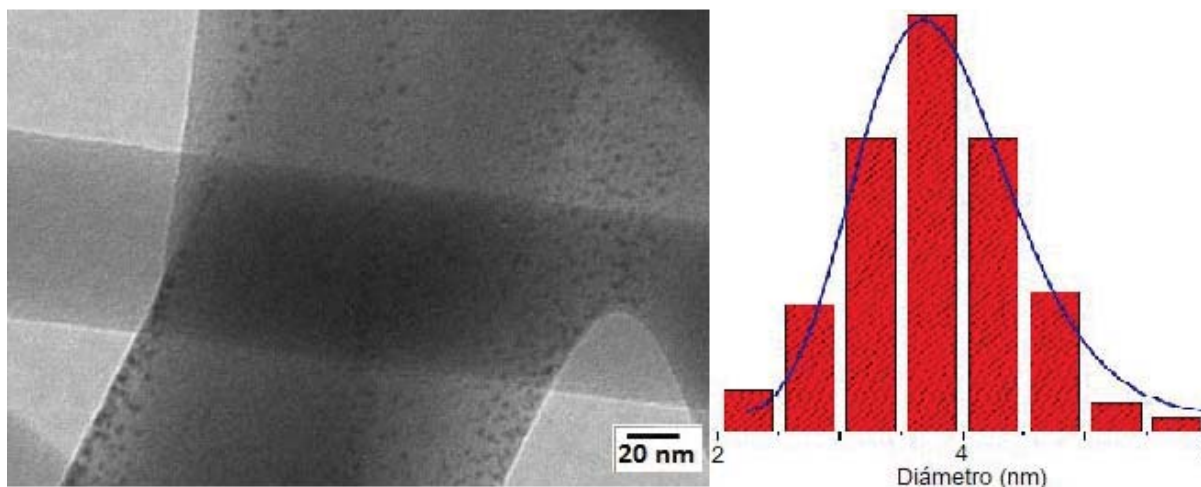


Figura 6. Micrografía TEM de nanofibras de PVA en donde se encuentran dispersas nanopartículas de hexaferrita de estroncio. (Izq) Histograma de tamaños de las nanopartículas.

En la Figura 7 se presentan las imágenes 2D y 3D obtenidas de las superficies de las fibras de PVA con nanopartículas magnéticas en su interior mediante AFM. Se observa un fuerte entrecruzamiento de las fibras, esta característica podría controlarse al variar la concentración de las nanopartículas y modificar parámetros instrumentales. Los perfiles de altura presentaron un valor Rms de 133 ± 20 nm y las nanofibras presentaron buena adhesión mecánica.

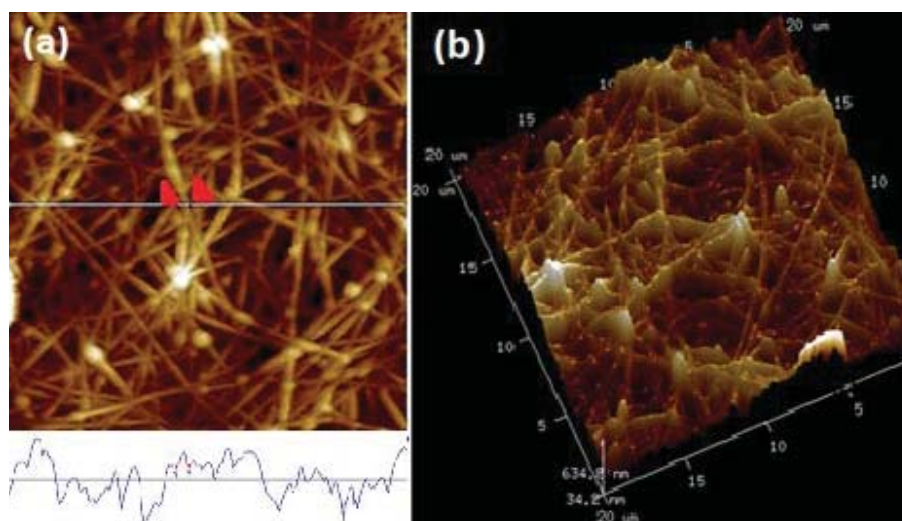


Figura 7. Imágenes AFM de nanofibras de PVA con nanopartículas de hexaferrita de estroncio.

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas de hexaferrita de estroncio y del compuesto de nanofibras que incorpora dichas nanopartículas dispersas en su interior, se estimaron a través de sus lazos de histéresis medidos. En la Figura 8 se presentan las curvas de histéresis de ambas muestras. Los resultados indican que cuando las nanopartículas se encuentran dispersadas en la matriz de PVA se produce un significativo

incremento en el producto máximo de energía (BH_{\max}) con respecto a los polvos de la hexaferrita de estroncio. Los parámetros básicos de la caracterización de las curvas de histéresis se presentan en la Tabla 1. De ahí se observa que el compuesto de nanofibras presenta un incremento del 41% en la razón de remanencia (M_r/M_s), y de 44 % en su coercividad (H_c), con respecto a las nanopartículas medidas como polvo. Desafortunadamente no fue posible medir la curva inicial de magnetización, ni las curvas de remanencia M_R y M_D , por lo que los mecanismos que controlan los procesos de magnetización en las nanofibras son desconocidos. Sin embargo, con base en las imágenes TEM y por el tamaño y disposición de las nanopartículas, se presume la rotación coherente es el mecanismo que controla el proceso de inversión de la magnetización. Por otro lado, la alta magnetización de remanencia que presenta el compuesto de nanofibras puede ser atribuido al surgimiento de una anisotropía de carácter magnetizante y cuyo origen es puramente magnetostático debido al ordenamiento de las nanopartículas en la matriz. Sin embargo, un estudio más detallado en este sentido debe ser realizado. Es posible recurrir al modelo de Stoner-Wolfarth como una buena aproximación al sistema de nanopartículas de hexaferrita embebidas en una matriz polimérica, y mediante la obtención de curvas de remanencia, o bien, usando el modelo Preisach y la medición de curvas de retorno de primer orden (FORCs) [15].

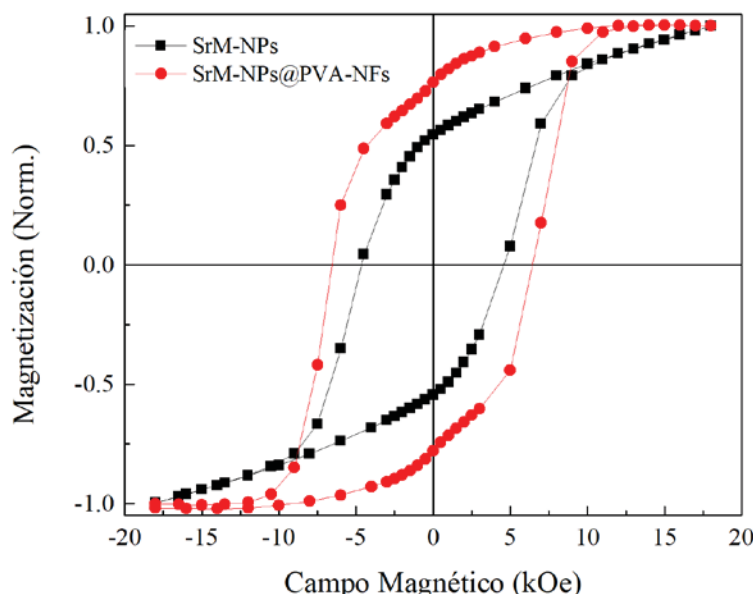


Figura 8. Lazos de histéresis de las nanopartículas de hexaferrita de estroncio y del compuesto de nanofibras con las nanopartículas embebidas.

Tabla 1. Propiedades de histéresis magnética de las nanopartículas de hexaferrita de estroncio y del compuesto de nanofibras de PVA con las nanopartículas embebidas.

Muestra	H_c (kOe)	M_r/M_s
SrM-NPs	4.60	0.54
SrM-NPs@PVA-NFs	6.56	0.76

4. CONCLUSIONES

El alto valor de las propiedades magnéticas obtenidas en el compuesto de nanofibras cuando se incorporan nanopartículas de hexaferrita de estroncio, abre la oportunidad de desarrollar materiales compuestos de alto producto de energía que permita cerrar la brecha existente entre las ferritas hexagonales y los imanes basados en tierras raras. En estos materiales compuestos el incremento observado tanto de la coercividad como de la magnetización de remanencia son atribuidos a la disposición de las nanopartículas en la matriz polimérica, de tal forma que se produce una disminución en su campo de interacción magnetostática, promoviendo con ello un incremento de la magnetización resultante. Los valores de magnetización reportados en este artículo para el compuesto de nanofibras son de los más altos reportados hasta ahora en la literatura para compuestos basados en ferritas tipo M. En este sentido, la aplicación tecnológica de compuestos nanoestructurados y soportados en una matriz polimérica se visualiza como una alternativa altamente viable.

AGRADECIMIENTOS

Fabiola J. Santos. agradece a PRODEP (México) por el apoyo recibido. Raquel Murillo agradece a Conacyt (México) por la beca No. 24837. Azdrubal Lobo-Guerrero. agradece al programa PRODEP-NPTC UAEH (México) por el apoyo 511-6/17-8021. Los autores además hacen extensivos sus agradecimientos a H.G. Silva (IPICYT), C.G. Elías (IM-UASLP) y M.L. González (IF-UASLP) por su asistencia en los diferentes laboratorios.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Sugimoto. Metall. J. Am. Cer. Soc. 82 (1999) 269-280.
- [2] R.C. Pullar. Prog. Mater. Sci. 57 (2012) 1191-1334.
- [3] J. D. Adam, L. E. Davis, G. F. Dionne, E. F. Schloemann, S. N. Stitzer. IEEE Trans. Microw. Theo. Techn. 50 (2002) 721-737.
- [4] V.G. Harris, A. Geiler, Y. Chen, S.D. Yoon, M. Wu, A. Yang, Z. Chen, P. He, P.V. Parimi, X. Zuo, C.E. Patton, M. Abe, O. Acher, C. Vittoria. J Magn. Magn. Mater. 321 (2009) 2035-2047.
- [5] R. Valenzuela. Phys. Res. Int. 2012 (2012) 1-9.
- [6] N. Tucker, J.J. Stanger, M.P. Staiger, H. Razzaq, K. Hofman. J. Eng. Fibers Fabr. 7 (2012) 63-73.
- [7] D. Li, Y. Xia. Adv. Mater. 16 (2004) 1151-1170.
- [8] J. Fang, H. Niu, T. Lin, X. Wang. Chin. Sci. Bull. 53 (2008) 2253-2265.
- [9] A. Greiner, J.H. Wendorff, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 46 (2007) 5670-5703.
- [10] S.M. Masoudpanah, S.S. Ebrahimi, J. Magn. Magn. Mater. 342 (2013) 128-133.
- [11] S.B. Galvão, A.C. Lima, S.N. de Medeiros, J. M. Soares, C.A. Paskocimas. Mater. Lett. 115 (2014) 38-41.
- [12] M.S. Thompson, G.H. Wiseman. Ceram. Int. 15 (1989) 281-288.
- [13] N. J. Solarte, A. E. Ramírez Sanabria, C. F. Villaquirán-Raigoza, L. Tirado, S. Gaona Jurado. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 35 (2015) 276-284.
- [14] V. Barrera, I. Betancourt. IEEE Trans. Magn. 49 (2013) 4630-4633.
- [15] H.R. Bertorello, P.G. Bercoff, M.I. Oliva. J. Magn. Magn. Mater. 269 (2004) 122-130.
- [15] R. Murillo-Ortiz, M. Mirabal-García, J.M. Martínez-Huerta, J.G. Cabal Velarde, I.E. Castaneda-Robles, A. Lobo-Guerrero. J. Appl. Phys. 123 (2018) 105108.