

Effect of the Incorporation of Magnetite Particles in Polypyrrol Films

P. Montoya,^{1,*} F. Jaramillo,¹ J. Calderón,¹
S. I. Córdoba de Torresi,² R. M. Torresi²

¹ Grupo de Corrosión y Protección y Grupo de Materiales Electroactivos, Universidad de Antioquia, SIU, Calle 62 N° 52-59, Torre 2, Lab. 330, Medellín-Colombia

² Instituto de Química, Universidade de São Paulo. CP-26077,
05513-970 São Paulo(SP) – Brasil

Received 25 April 2008; accepted 7 October 2009

Abstract

The electrical properties of conducting polymers make them useful materials in a large number of technological applications. In the last decade, it has been showed an important effect on the properties of the conducting polymer when iron oxide particles are incorporated into the conductive matrix. In the present study, films of polypyrrole were synthesized in the presence of magnetite particles. The effect of the magnetite particles on the structure of the polymer matrix was determined using Raman spectroscopy and mass variations at different concentrations of Fe₃O₄ incorporated into the conducting matrix were also calculated by means of quartz crystal microbalance.

Keywords: polypyrrole, magnetite, composite coatings, Raman spectroscopy.

Introducción

Los polímeros orgánicos conductores (POC) han despertado gran interés en la ciencia e ingeniería de los materiales, debido a sus múltiples aplicaciones. Estos materiales han sido usados como matrices en películas de materiales compuestos. Partículas inorgánicas como MnO₂, V₂O₅, TiO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, WO₃ [1-5], etc., han sido incorporadas a la matriz polimérica conductora con el fin de modificar su morfología, conductividad, propiedades mecánicas, catalíticas y diferentes propiedades físicas, dependiendo del interés en su aplicación. Los POC con partículas de Fe₃O₄ incorporadas en su matriz, presentan la ventaja de poseer propiedades tanto eléctricas como magnéticas. Además de su promisoría utilización como recubrimientos protectores, son atractivos para ser utilizados en

* Corresponding author. E-mail address: opami634@udea.edu.co

nuevas baterías, celdas de combustibles, celdas solares, supercapacitores y materiales magnéticos [6].

En la última década se han realizado numerosos estudios sobre el desarrollo de este tipo de recubrimientos compuestos. W. Chen y colaboradores, por ejemplo, reportaron la obtención química de capas de polipirrol (PPy) sobre nanopartículas de Fe_3O_4 para obtener películas con propiedades eléctricas y magnéticas. Su objetivo fue determinar el efecto de la Fe_3O_4 sobre la conductividad y la estabilidad térmica del compuesto formado. Ellos observaron que existe un contenido máximo de Fe_3O_4 para obtener nanocompuestos con altas conductividades. Por encima de esa concentración crítica de Fe_3O_4 , se observa un decaimiento en la conductividad hacia valores bajos. Los compuestos PPy- Fe_3O_4 sin embargo, presentaron mayor estabilidad térmica comparada con el PPy puro, estabilidad atribuida a interacciones entre la Fe_3O_4 y las cadenas de PPy [7]. Posteriormente Aihua, reportó la obtención química de compuestos de PPy- Fe_3O_4 por el método del encapsulamiento. Las nanopartículas de Fe_3O_4 fueron tratadas con FeCl_3 y, por el efecto del ion común, los iones Fe^{3+} son adsorbidos sobre la superficie de las nanopartículas de Fe_3O_4 . De esta manera, las partículas de Fe_3O_4 quedan rodeadas por una coraza cargada positivamente que previene la formación de aglomerados. El Fe^{3+} actúa adicionalmente como oxidante para polimerizar el monómero de pirrol. Por este método se han obtenido compuestos con una alta conductividad y magnetización saturada [8-9]. García y colaboradores [10] obtuvieron películas compuestas de PPy-óxidos de hierro (Fe_3O_4 y Fe_2O_3) sobre hierro, por síntesis electroquímica. La síntesis se realizó en presencia de tetraoxalato de potasio en medio ácido (pH = 1,7). En este trabajo se observó que las películas PPy-óxido ofrecían una eficiencia de protección anticorrosiva mucho mayor para el hierro que la lograda con películas de pirrol que no contenían óxidos. Al parecer, las especies oxidantes fuertes como los óxidos, permitieron que el polímero permaneciera en su estado oxidado, usando la carga faradámica del óxido para mantener el metal en estado pasivo.

El presente trabajo informa de la obtención de películas de PPy- Fe_3O_4 sobre acero inoxidable 304 mediante síntesis electroquímica, empleando agitación con sonda ultrasónica para dispersar las partículas de Fe_3O_4 en el electrolito. Se realizó un estudio de superficies y homogeneidad de los depósitos obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (FEG-SEM), así como un seguimiento de los modos vibracionales del PPy a medida que se incorporó Fe_3O_4 a la matriz polimérica mediante microscopía Raman y adicionalmente, se hizo un estudio sobre la influencia en la velocidad de deposición usando una microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (MECC), a diferentes concentraciones de Fe_3O_4 incorporada sobre la matriz polimérica.

Procedimiento experimental

Para la síntesis electroquímica de los compuestos PPy- Fe_3O_4 se usó pirrol (GR, Merck), H_2SO_4 (p.a., Merck, al 97%) y Fe_3O_4 –magnetita- sintetizada por el método hidrotermal [11]. Todas las disoluciones empleadas fueron preparadas

con agua ultrapura de conductividad de $0,054 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y desaireadas con N_2 . Previo a la electrodeposición, las partículas de Fe_3O_4 fueron dispersadas en el electrólito con una sonda ultrasónica *Sonics* con punta de titanio, durante un tiempo de 30 minutos. La electropolimerización se llevó a cabo galvanostáticamente en una celda de tres electrodos a temperatura ambiente, aplicando una densidad de corriente de $3,5 \times 10^{-4} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl (0,1 M NaCl), una malla de Pt como electrodo auxiliar y discos de acero inoxidable 304 de 15 mm de diámetro, como electrodos de trabajo. Previo a la electrodeposición, el sustrato de acero se sometió a un potencial de pasivación durante 5 minutos. Los depósitos se obtuvieron empleando como electrólito en todos los experimentos, una disolución de H_2SO_4 0,25 M, con una concentración de monómero (pirrol) 0,1 M. El porcentaje de Fe_3O_4 fue variable: 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,3 y 0,5% p/v. Antes de cada experimento, el disco de acero se pulió mecánicamente hasta grado estándar de 600 y se desengrasó en un baño ultrasónico con etanol. Se consideró tener la superficie con relativa rugosidad con el fin de aumentar la adherencia de las películas. Para la electrodeposición se empleó un potenciostato/galvanostato *PGSTAT-30 AUTOLAB*. Una vez obtenidos los recubrimientos, se realizó un estudio de la morfología y homogeneidad de los depósitos obtenidos, usando un microscopio electrónico de barrido de Emisión de Campo, *Jeol JSM-7401F*. Adicionalmente, se llevó a cabo el seguimiento de los modos vibracionales del PPy a medida que se incrementó el contenido de Fe_3O_4 , mediante un microscopio RAMAN *Renishaw, Raman Imaging Microscope System 3000* y complementariamente, se hizo un estudio de la velocidad de deposición usando una microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo a diferentes concentraciones de Fe_3O_4 incorporadas sobre la matriz polimérica.

Resultados y discusión

Electropolimerización galvanostática

Durante la electrodeposición de las películas de PPy y PPy-magnetita, se obtuvieron barridos de potencial con el objeto de observar el efecto de la incorporación de magnetita en la matriz polimérica, sobre la energía requerida para la electropolimerización. En la Fig. 1 se presentan las curvas E vs. t para la electropolimerización de PPy puro y con diferentes concentraciones de magnetita presente en el electrólito. Se puede observar la disminución del potencial de electropolimerización conforme aumenta el contenido de magnetita en la matriz polimérica, lo que indica que la presencia de magnetita hace que la energía requerida para la formación del polímero sea menor evitando, posiblemente, la sobreoxidación del polímero durante la formación de la película.

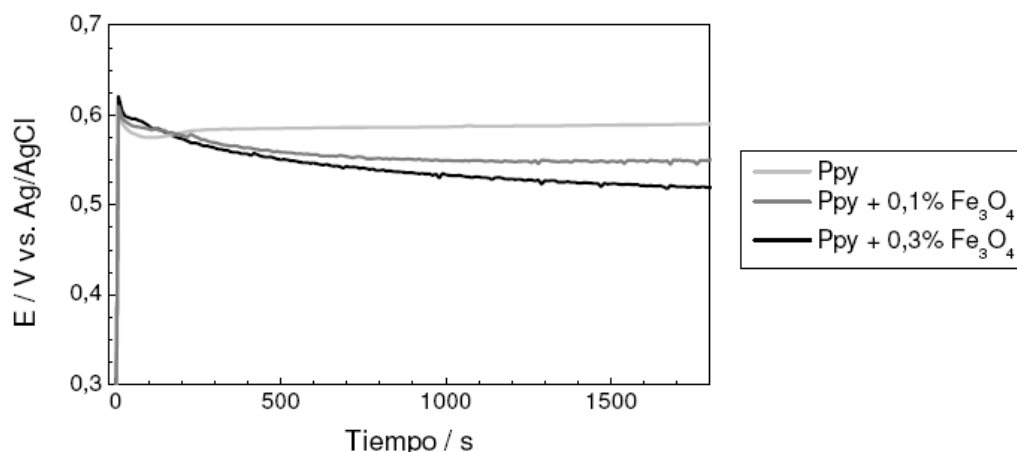


Figura 1. Electrodeposición galvanostática de los depósitos obtenidos de PPy sin Fe_3O_4 y con 0,1 y 0,3% Fe_3O_4 presente en el electrolito.

Velocidad de electrodeposición (MECC)

En la Fig. 2 se presenta la variación de masa durante la electrodeposición para PPy puro y PPy con Fe_3O_4 . Durante los primeros 12 minutos de electrodeposición, la masa ganada fue directamente proporcional al tiempo de electrodeposición. En los experimentos donde se obtuvo PPy puro y Ppy + 0,01% Fe_3O_4 , no se observa un cambio apreciable. Sin embargo, a medida que se incrementa el contenido de Fe_3O_4 (0,1 y 0,5%) se puede apreciar un aumento en la masa de los depósitos obtenidos, lo que representa mayor cantidad de Fe_3O_4 incorporada en la matriz polimérica. En la Tabla 1 se presentan los valores correspondientes a las velocidades de electrodeposición para diferentes concentraciones de Fe_3O_4 , las cuales fueron calculadas a partir de las pendientes de las líneas rectas, que en todos los casos presentaron coeficientes de correlación superiores al 95%. De acuerdo a los resultados obtenidos por MECC, se encontró que para una concentración de Fe_3O_4 en el electrolito de 0,1% p/v, el contenido de magnetita fue del 10% p/p respecto al peso total del depósito. Por otro lado, para una concentración del 0,5% p/v de Fe_3O_4 se alcanzó el 20% p/p en el recubrimiento. Para verificar si existe alguna influencia del sustrato (acero inoxidable u oro) en la electropolimerización, se realizaron ensayos de polimerización electroquímica tanto sobre oro como sobre acero inoxidable. Se observó que en ambos se alcanza el mismo potencial de electropolimerización. Adicionalmente, las curvas E vs. t son similares, con lo cual puede decirse que el sustrato del electrodo de trabajo no afecta significativamente al proceso de polimerización.

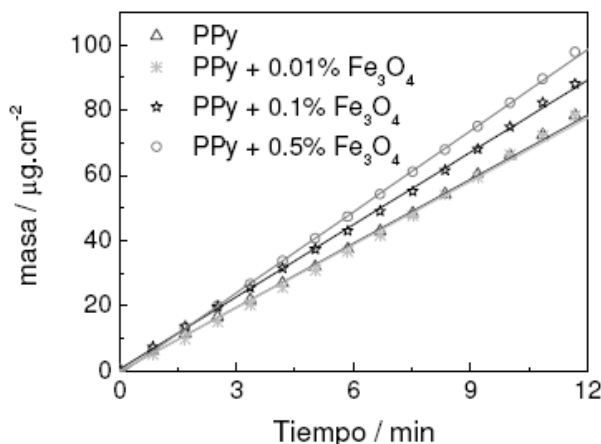


Figura 2. Variaciones de masa de los depósitos de PPy sin Fe₃O₄ y con 0,01, 0,1 y 0,5% de Fe₃O₄ presente en el electrolito. Las líneas correspondientes a PPy sin Fe₃O₄ y con 0,01% de Fe₃O₄, se superponen.

Tabla 1. Velocidades de electrodeposición de PPy y de los compuestos con 0,01, 0,1 y 0,5% de Fe₃O₄ presente en el electrolito.

% Fe ₃ O ₄	Vel. de deposición [µg.min ⁻¹]
0	1,0924 x 10 ⁻⁷
0,01	1,1618 x 10 ⁻⁷
0,1	1,2323 x 10 ⁻⁷
0,5	1,3829 x 10 ⁻⁷

Caracterización morfológica (SEM)

En las Fig. 3a, 3b y 3c, se presentan las micrografías SEM correspondientes a PPy, PPy + 0,01% Fe₃O₄ y PPy + 0,5% Fe₃O₄, respectivamente. Se observa claramente en las tres micrografías, que el polímero se depositó preferencialmente siguiendo las líneas paralelas del pulido de la superficie, con la presencia de pequeños cristales de Fe₃O₄. Se observó que, a medida que aumenta el contenido de Fe₃O₄ en la matriz, se presenta un cambio en la morfología de los recubrimientos, pasando de aglomerados globulares conformados por estructuras esféricas de tamaño promedio de 100 nm (Fig. 3a y 3b) a aglomerados con una conformación tipo estrella (Fig. 3c).

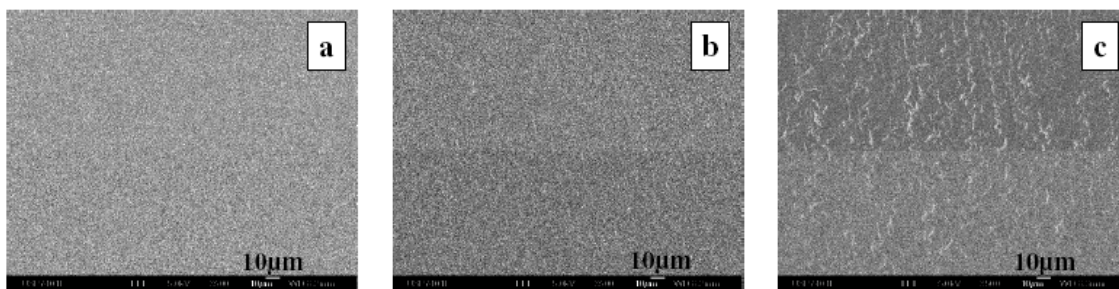


Figura 3. Micrografías electrónicas de depósitos obtenidos con: a) 0, b) 0,01 y c) 0,5% de Fe₃O₄ presente en el electrolito.

Espectroscopia Raman

En la Fig. 4 se presentan los espectros Raman de los diferentes depósitos obtenidos, en los cuales se pueden observar las bandas características del polipirrol a 1591, 1381, 1318, 1252, 1082, 1047, 982 y 931 cm^{-1} [12], tanto para el PPy puro como para los recubrimientos compuestos. Adicionalmente, se observa una disminución relativa en la intensidad de la banda a 931 cm^{-1} a medida que aumenta el porcentaje de Fe_3O_4 en el recubrimiento, esta banda es característica del estado oxidado del polímero (forma quinoide) y se atribuye a una deformación C-H fuera del plano. De igual manera, se presentan dos bandas características del estado reducido del polímero (forma benzoide), una a 982 y la otra a 1047 cm^{-1} , las cuales aumentan su intensidad con el incremento de la Fe_3O_4 . Los espectros Raman muestran claramente una transición de un estado oxidado del polímero a uno más reducido y esta transición se observa precisamente cuando se incorpora Fe_3O_4 a la matriz polimérica, óxido que, por presentar dos estados de valencia (Fe^{2+} y Fe^{3+}), tiene la capacidad de oxidarse o reducirse.

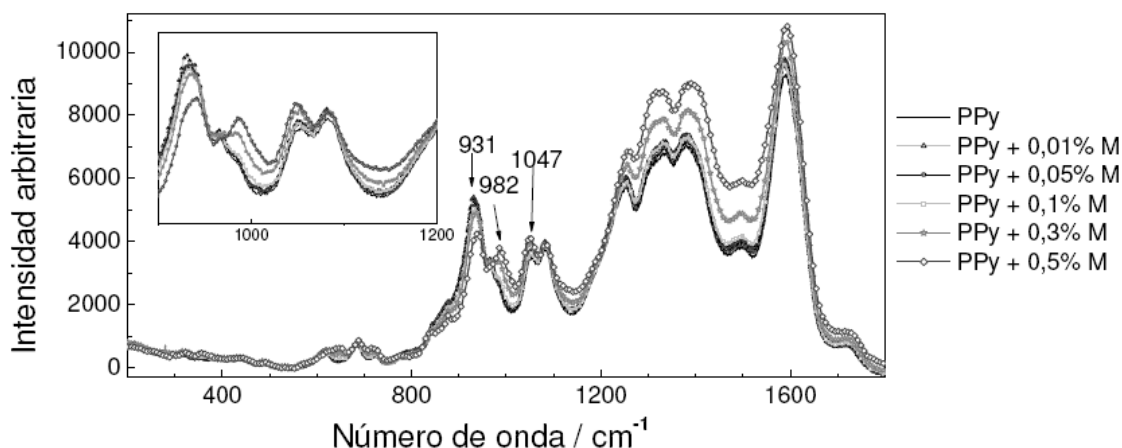


Figura 4. Espectros Raman de los depósitos obtenidos de PPy sin Fe_3O_4 y con 0,01, 0,05, 0,1, 0,3 y 0,5% p/v de Fe_3O_4 presente en el electrolito; M: magnetita.

En el caso del recubrimiento compuesto PPy- Fe_3O_4 que se está formando, al parecer la Fe_3O_4 estabiliza la forma benzoide del polímero. Este resultado difiere de lo afirmado por García y colaboradores [10], quienes sugirieron que la Fe_3O_4 actúa como un agente oxidante que hace que el polímero permanezca en su estado oxidado, cuando el sistema polímero-óxido es usado como recubrimiento anticorrosivo. Sin embargo, es necesario considerar que las condiciones experimentales y el sustrato empleado por dichos autores difieren de las usadas en el presente trabajo.

Conclusiones

La incorporación de Fe_3O_4 a una matriz de PPy modifica la estructura final del recubrimiento compuesto resultante, como fue evidenciado mediante SEM y espectroscopia Raman, demostrando que efectivamente existe una interacción

entre la magnetita incorporada y la matriz polimérica, al observarse un cambio en la morfología y en las vibraciones estructurales de los enlaces que conforman la estructura del PPy. Se evidenció además, el posible papel reductor que desempeña el Fe_3O_4 al incorporarse a la matriz y ocasionar que el polímero se estabilice, al favorecerse la forma benzoide (estado reducido). La presencia de magnetita hace que la energía requerida para la formación del polímero sea menor, evitando posiblemente la sobreoxidación del polímero durante la formación de la película.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales –CENM–, a todos los integrantes del Laboratorio de Materiales Electroactivos de la Universidad de Sao Paulo, al Proyecto bilateral CNPq (Brasil)/Colciencias (Colombia) (Proc. N° 490578/2006-3), el apoyo brindado para la realización de este trabajo y del intercambio de investigadores entre Brasil y Colombia 2007-2008. También agradecen al Laboratorio de Espectroscopia Molecular (IQ/USP) el acceso al espectrómetro Raman.

Efecto de la incorporación de partículas de Magnetita en Películas de Polipirrol

Resumen

Las propiedades eléctricas de los polímeros conductores, han permitido que estos materiales sean utilizados en numerosas aplicaciones tecnológicas. En la última década se ha demostrado que la incorporación de partículas de óxidos de hierro a una matriz polimérica conductora, mejora notablemente algunas de sus propiedades. En el presente trabajo se sintetizaron películas de polipirrol modificadas con partículas de magnetita. Se determinó el efecto de la presencia de las partículas de magnetita sobre la estructura de la matriz polimérica, mediante microscopia electrónica de barrido y espectroscopia Raman y las variaciones de masa a diferentes concentraciones de Fe_3O_4 incorporada en la matriz polimérica, mediante microbalanza de cristal de cuarzo.

Palabras clave: Polipirrol, magnetita, recubrimientos compuestos, espectroscopia Raman.

Referencias

1. S. Kuwabata, A. Kishimoto, T. Tanaka, and H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.* 141(10) (1994) 10-15.
2. G.J.F. Demets, F.J. Anaissi, H.E. Toma, *Electrochim. Acta* 46(4) (2000) 547-554.
3. C.A. Ferreira, S.C. Domenech and P.C. Lacaze, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 49-56.
4. R. Partch, S.G. Gangolli, E. Matijevic, W. Cai and S. Arajs, *European Polymer Journal* 35 (1999) 1985-1992.
5. H. Yoneyama and Y. Shoji, *J. Electrochem. Soc.* 137(12) (1990) 3826-3830.

6. E.A. McNally, I. Zhitomirsky, D.S. Wilkinson, *Mater. Chem. Phys.* 91(2-3) (2005) 391-398.
7. W. Chen, X. Li, G. Xue, Z. Wang and W. Zou, *App. Surface Sc.* 218 (2003) 215-221.
8. A. Chen, H. Wang, B. Zhao and X. Li, *Synthetic Metals* 139(2) (2003) 411-415.
9. A. Chen, H. Wang and X. Li, *Synthetic Metals* 145(2-3) (2004) 153-157.
10. B. Garcia, A. Lamzoudi, F. Pillier, H. Nguyen Thi Le and C. Deslouis, *J. Electrochem. Soc.* 149(12) (2002) B560-B566.
11. Y. Okano, T. Nakamura, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 139 (1998) 279-285.
12. M.J.L. Santos, A.G. Brolo and E.M. Girotto, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6141-6145.