

MATERIALES COMPUESTOS BASADOS EN MAGNETITA Y POLI(3,4-ETILENDIOXITIOFENO)-DODECILBENCENSULFONATO: EFECTO DE LAS VACANCIAS Y EL ENVEJECIMIENTO EN LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS.



Matías Lanús Mendez Elizalde¹, Carlos Acha², Fernando V. Molina¹, P. Soledad Antonel¹.

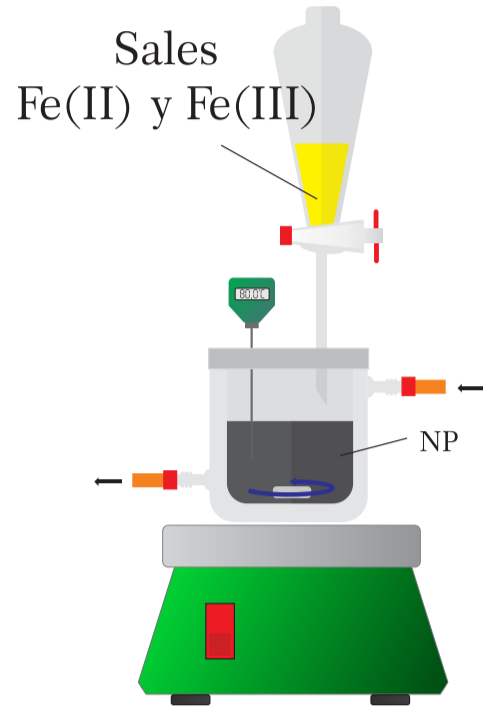
¹ Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Instituto de Química Física de Materiales, Ambiente y Energía (INQUIMAE), Fac. de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina.

² Departamento de Física, Instituto de Física de Buenos Aires, Fac. de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina.

INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos basados en magnetita y poli(3,4-etilendioxitiofeno)-dodecilbencensulfonato (PEDOT-DBS) son interesantes por sus propiedades eléctricas y magnéticas, y también por sus potenciales aplicaciones en bioelectrónica, absorción iónica, óptica no lineal, entre otras [1-3]. Es fundamental conocer y comprender las interacciones entre el polímero conductor y la magnetita, poco estudiadas hasta el momento, para así lograr potenciar dichas aplicaciones. En el presente trabajo se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de materiales compuestos PEDOT-DBS con nanopartículas magnéticas (NPM) de $\text{Fe(II)}_{1-x}\text{Fe(III)}_2\text{O}_4$, con $x = 0; 0,05; 0,15$ y $0,30$.

SÍNTESIS

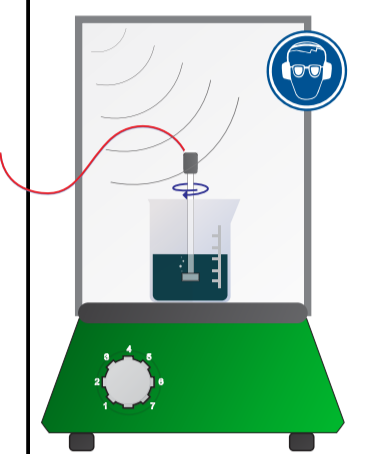


$\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ POR COPRECIPITACIÓN

Se añadió gota a gota la solución de Fe(II) / Fe(III) , con la relación molar deseada, a una solución de NaOH 1,5M a 80 °C. Se mantuvo la temperatura y la agitación por 2 horas. Las nanopartículas obtenidas fueron ultracentrifugadas y lavadas con agua ultrapura sucesivas veces.

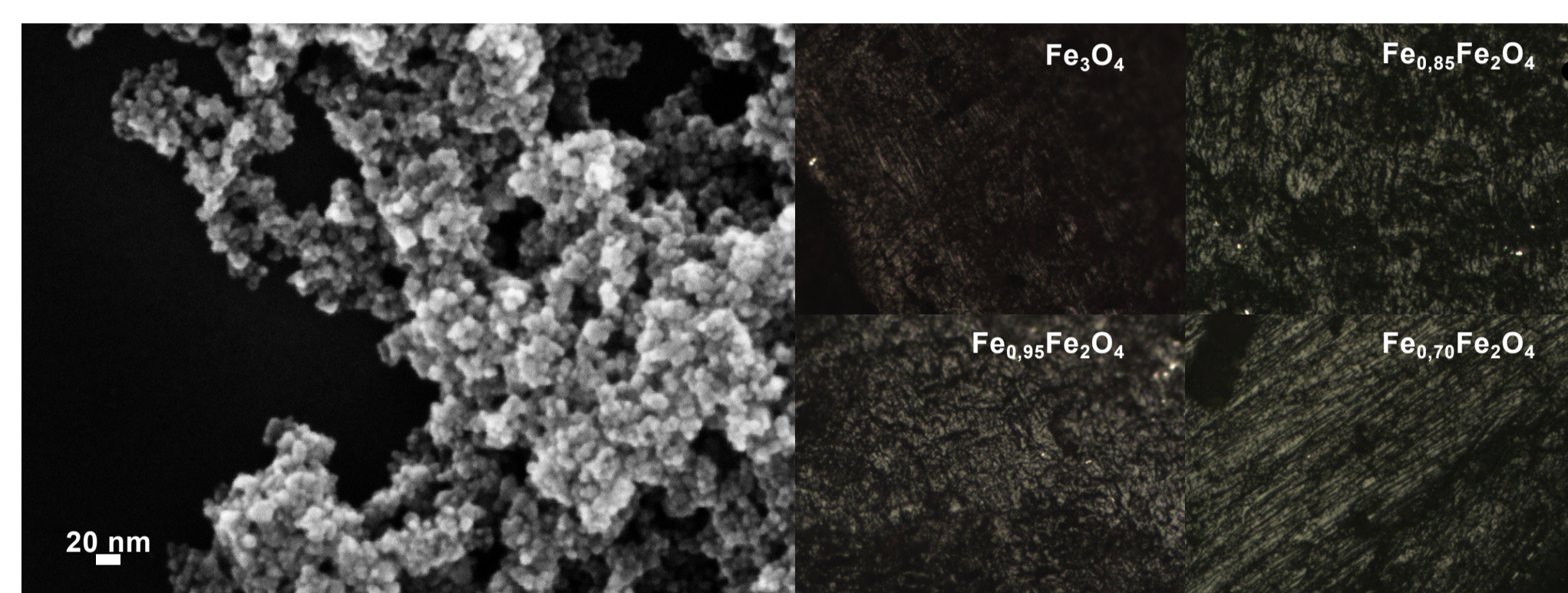
POLIMERIZACIÓN

Sonicación de una suspensión en DBSA de NPM por 4 horas en presencia de EDOT y de APS.



CARACTERIZACIÓN

Morfología y estructura.



SEM - Fe_3O_4

Las nanopartículas de Fe_3O_4 tuvieron de diámetro medio 14 ± 4 nm.

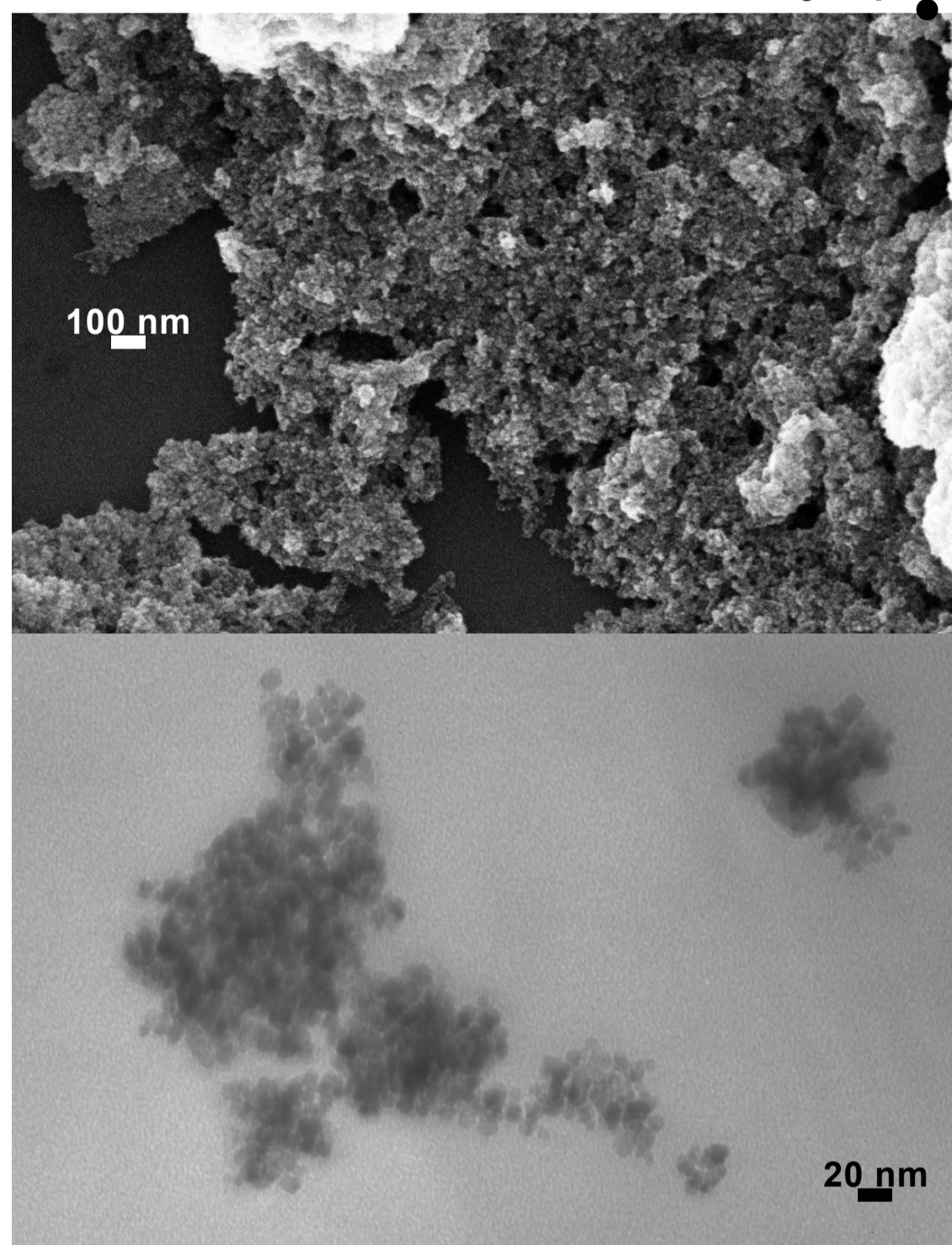
A partir de las NPM se prepararon materiales compuestos PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por polimerización *in situ* con relación molar $\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$: EDOT de 2 ($r_{\text{EDOT}} = 2$).

El polímero crece preferencialmente sobre las nanopartículas dispersándolas. No se observaron partículas poliméricas sin NPM.

Microscopio óptico 40x

Se obtuvieron NPM de distintas composiciones variando la relación Fe(II) / Fe(III) . A la izquierda se muestran micrografías de los materiales compactados.

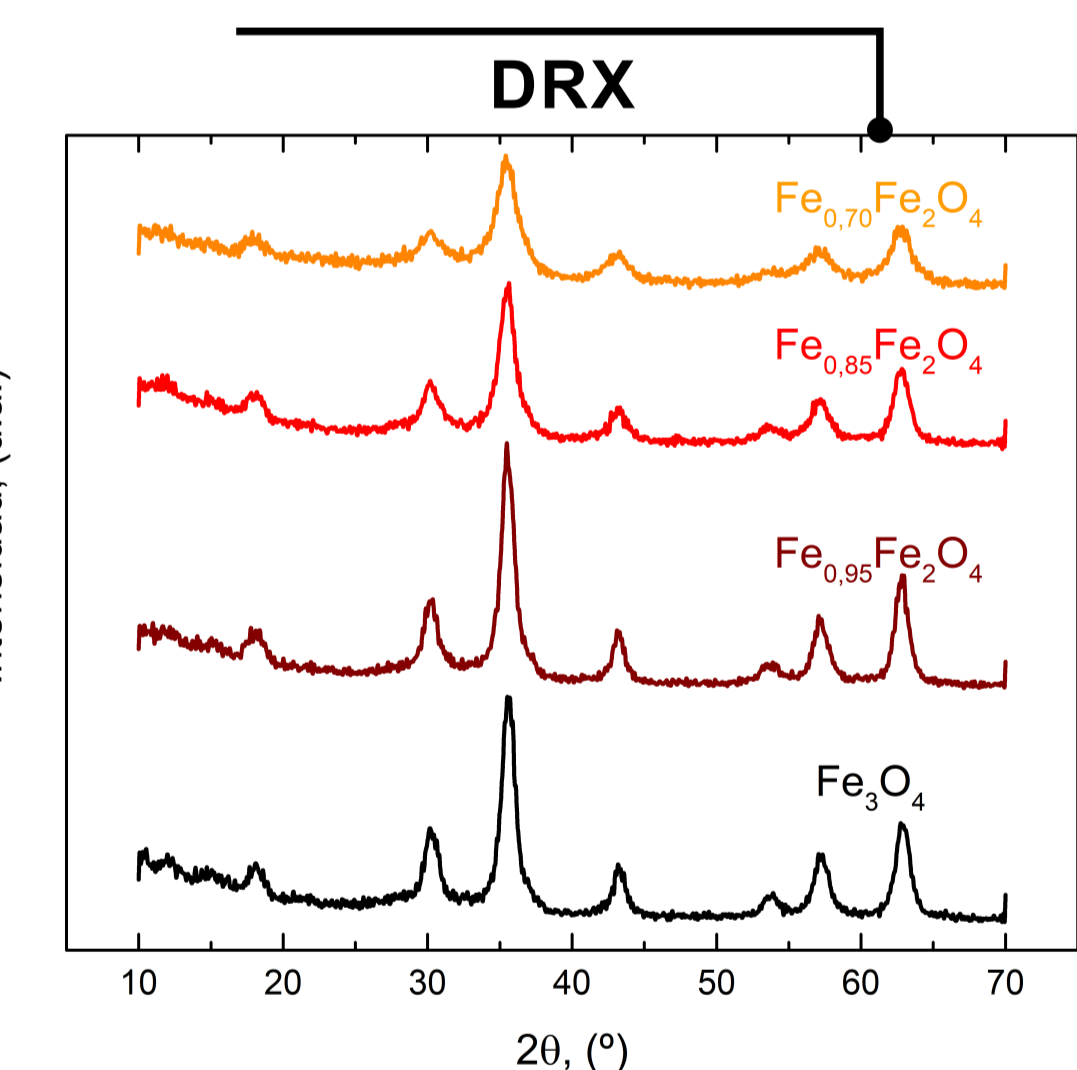
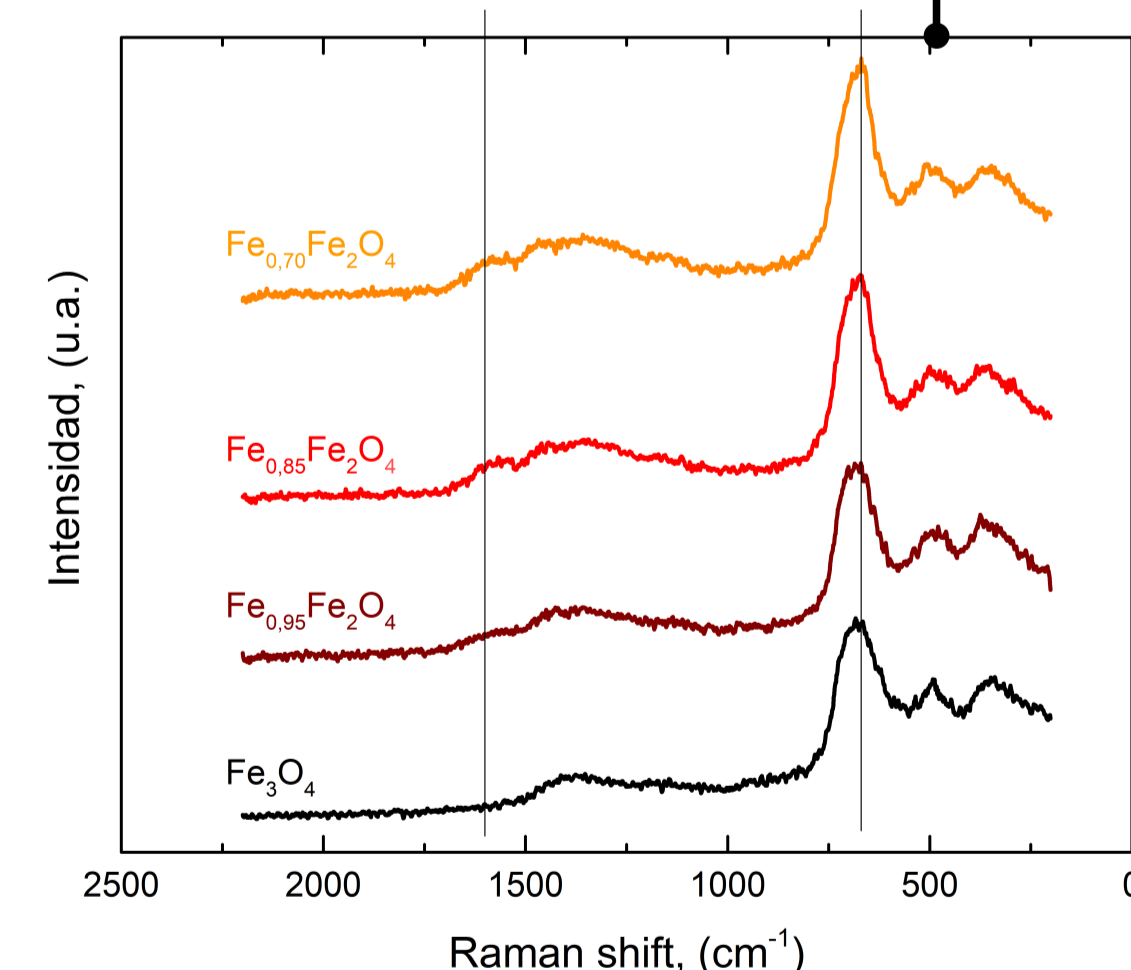
SEM - PEDOT:DBS- Fe_3O_4



TEM - PEDOT:DBS- Fe_3O_4

En todos los casos se encontró la señal RAMAN para la magnetita.

RAMAN

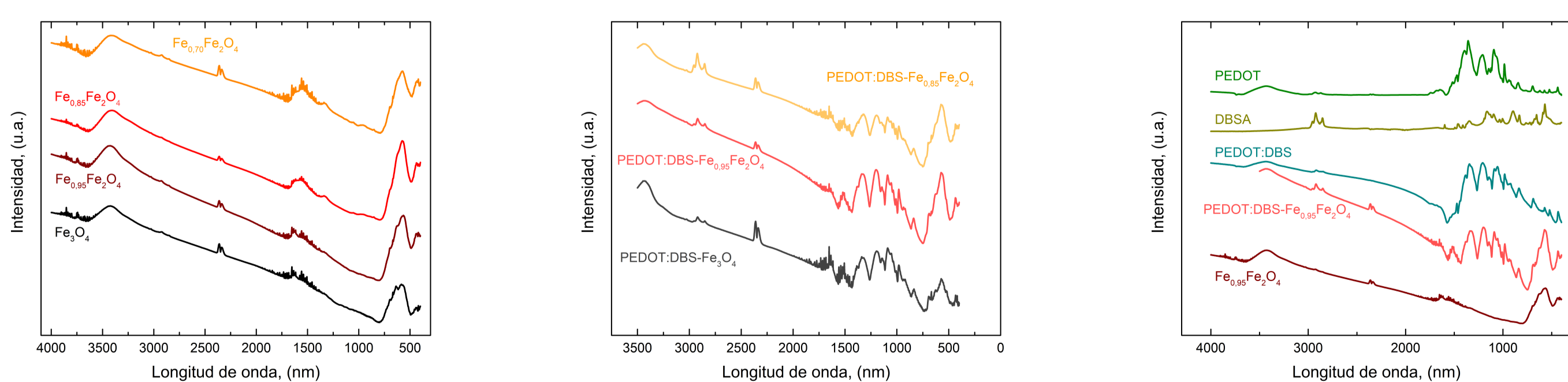


En los difractogramas de rayos X se encontró la estructura de espinela típica de la magnetita.

Es interesante que se mantenga la estructura cristalina de espinela, dado que descarta la formación de otras fases cristalinas, y si las hay no son predominantes; incluso para $\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$ donde la composición difiere marcadamente respecto de la magnetita, Fe_3O_4 . Se encontró que el tamaño de cristalita disminuye conforme aumentan las vacancias en las NPM.

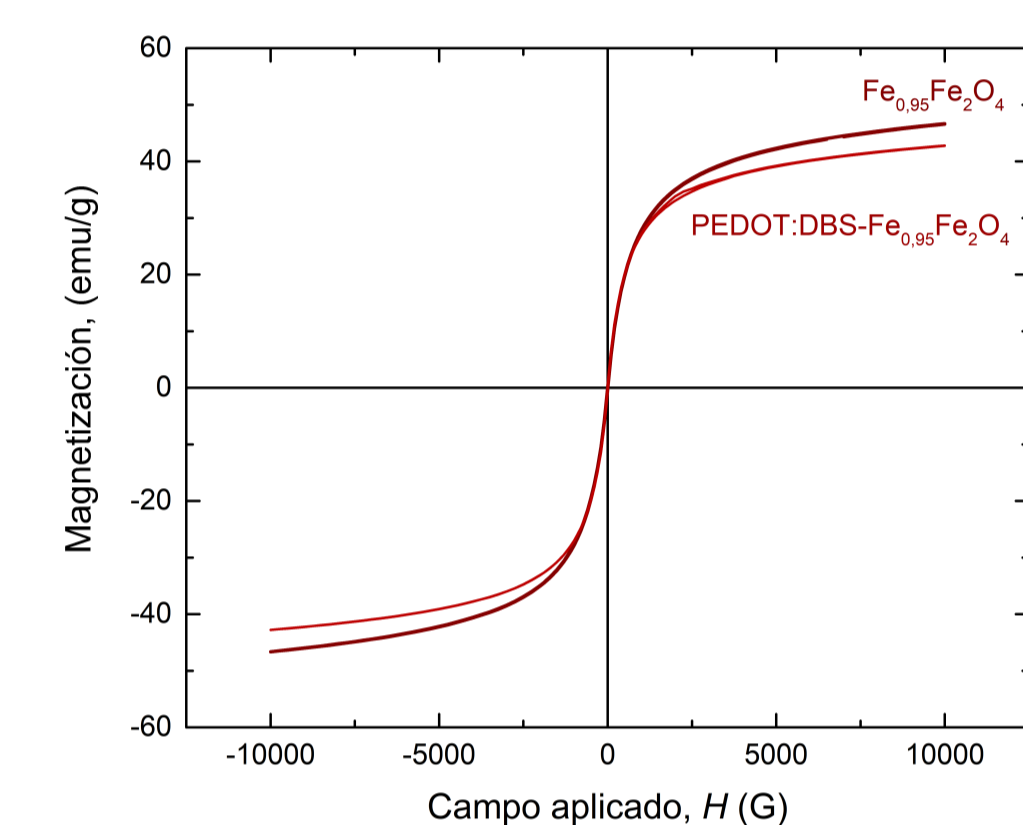
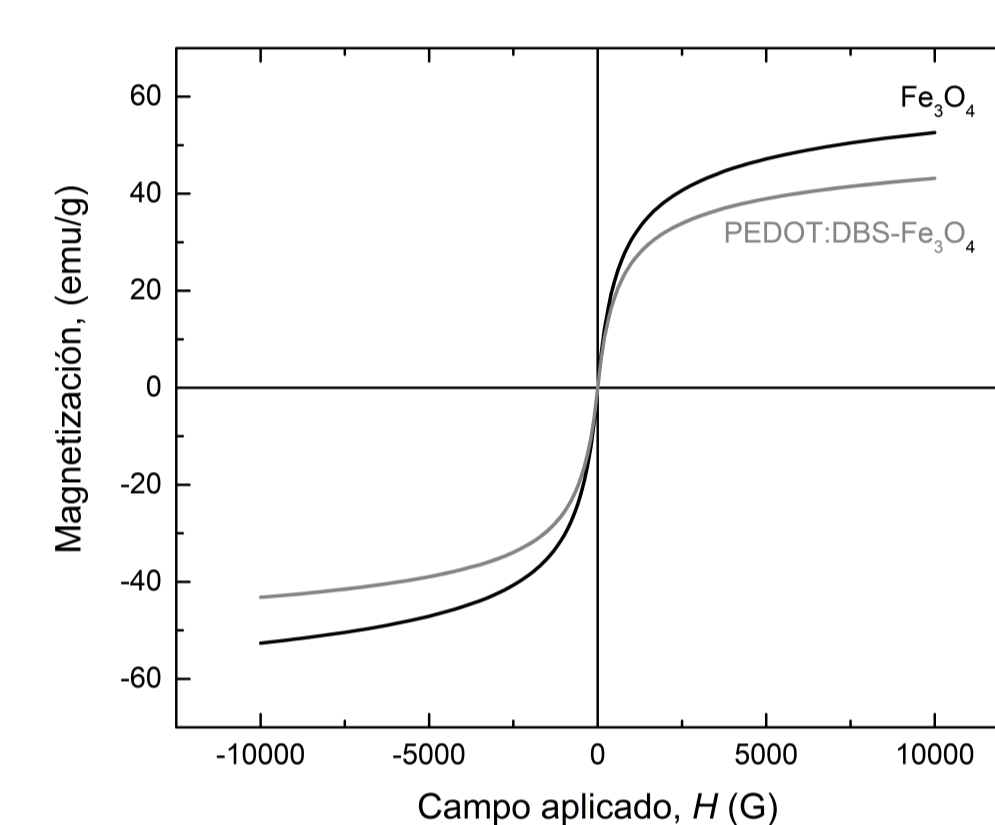
FTIR y ATR

En todos los casos se confirmó la presencia de polímero y NPM en los materiales compuestos preparados.



PROPIEDADES

Magéticas y eléctricas.

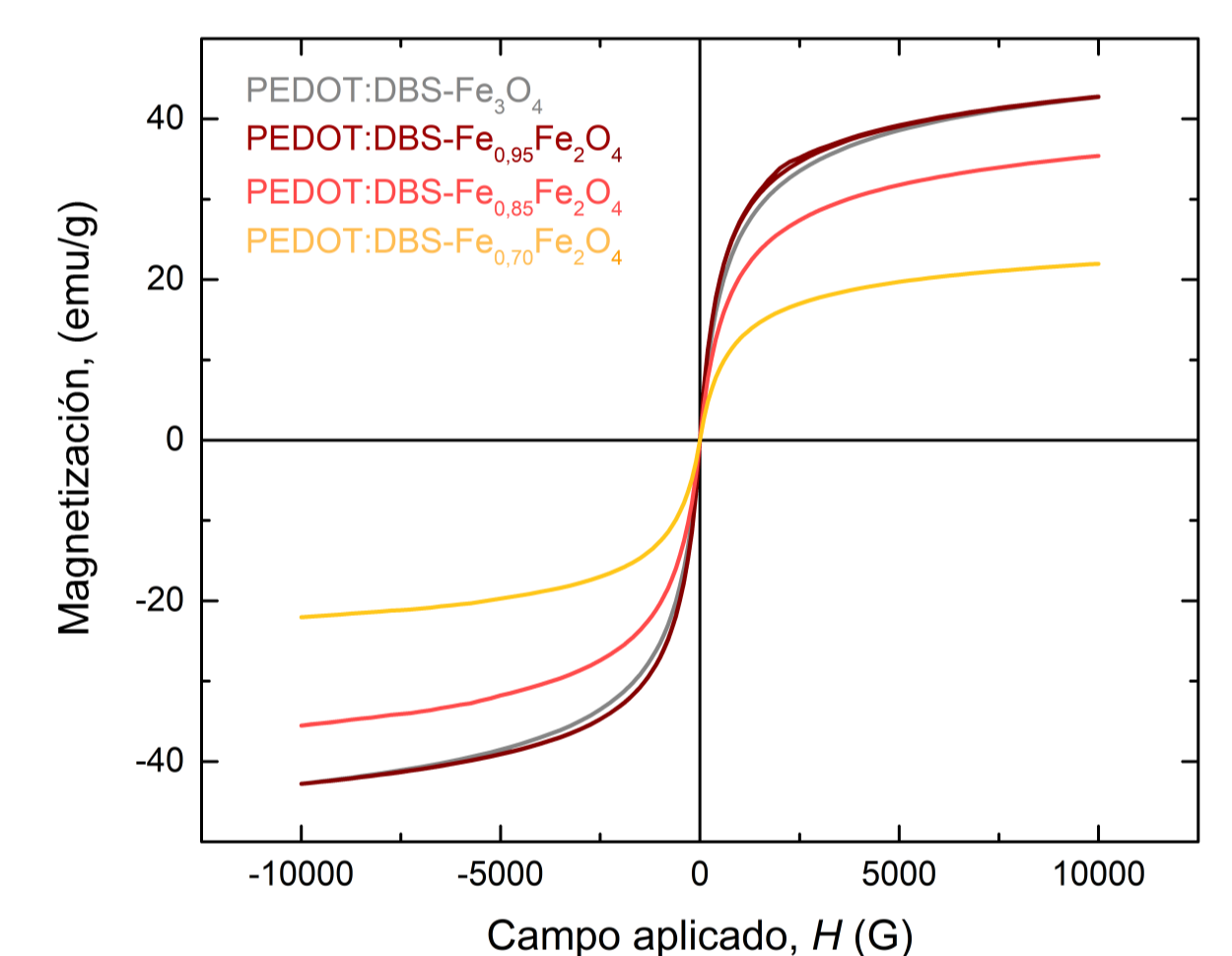


La incorporación de polímero disminuye la M_s respecto del valor hallado para las NPM solas.

Esta reducción es llamativamente menor para el caso del compuesto con NPM de $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

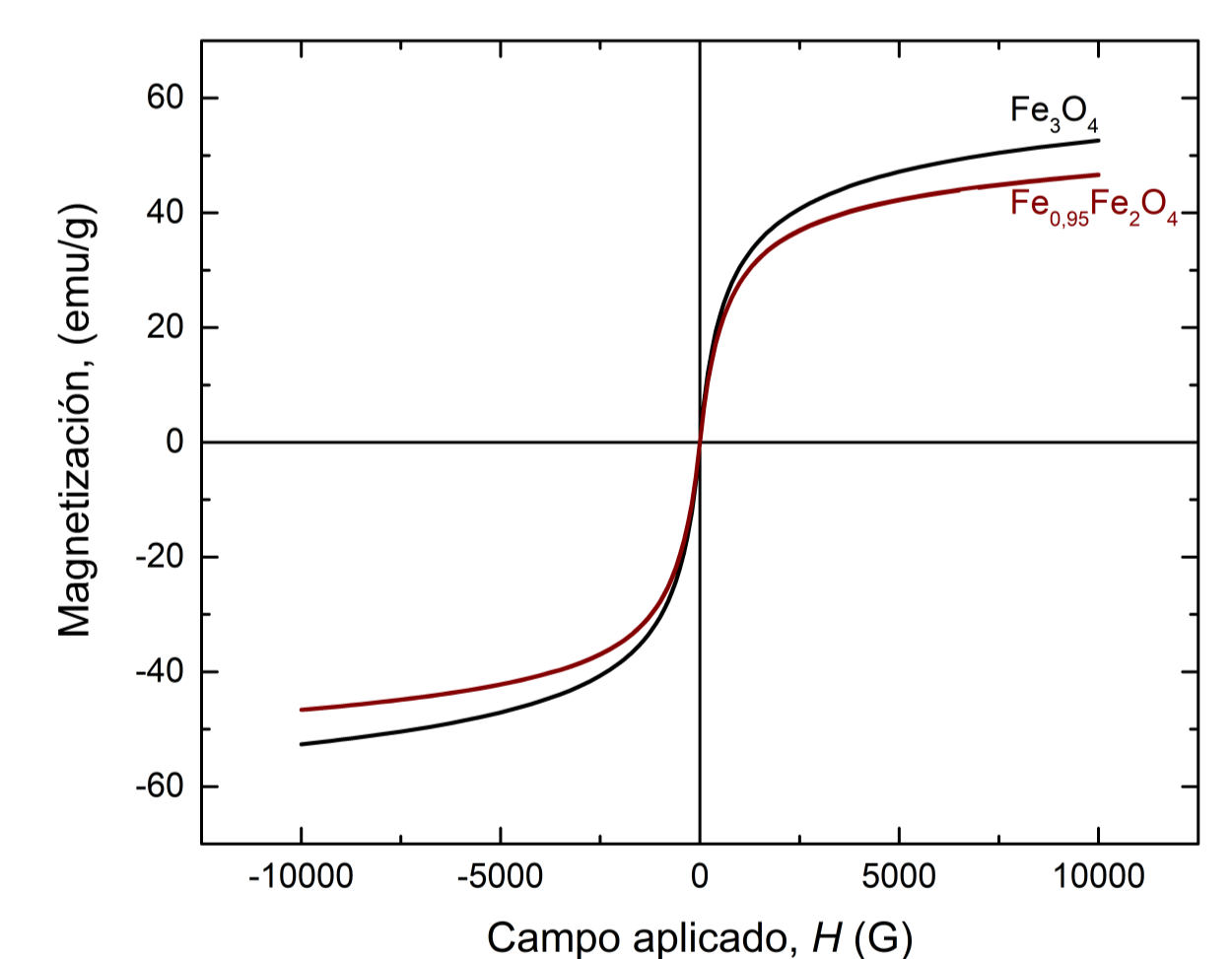
El compuesto con NPM de $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mostró una M_s similar (ligeramente mayor) que el compuesto con magnetita.

Para el resto de los materiales compuestos se encontró la tendencia esperada: la M_s relativa a la masa de material compuesto disminuye conforme disminuye la M_s de la NPM de origen.



Esta inversión en la tendencia puede deberse a un cambio en la anisotropía de superficie de las NPM, consistente con la preferencia del polímero de crecer sobre estas.

Es notable como la M_s relativa a la masa total de los materiales compuestos es superior a la esperada debido a la dilución de las NPM en un material polimérico esencialmente no magnético.

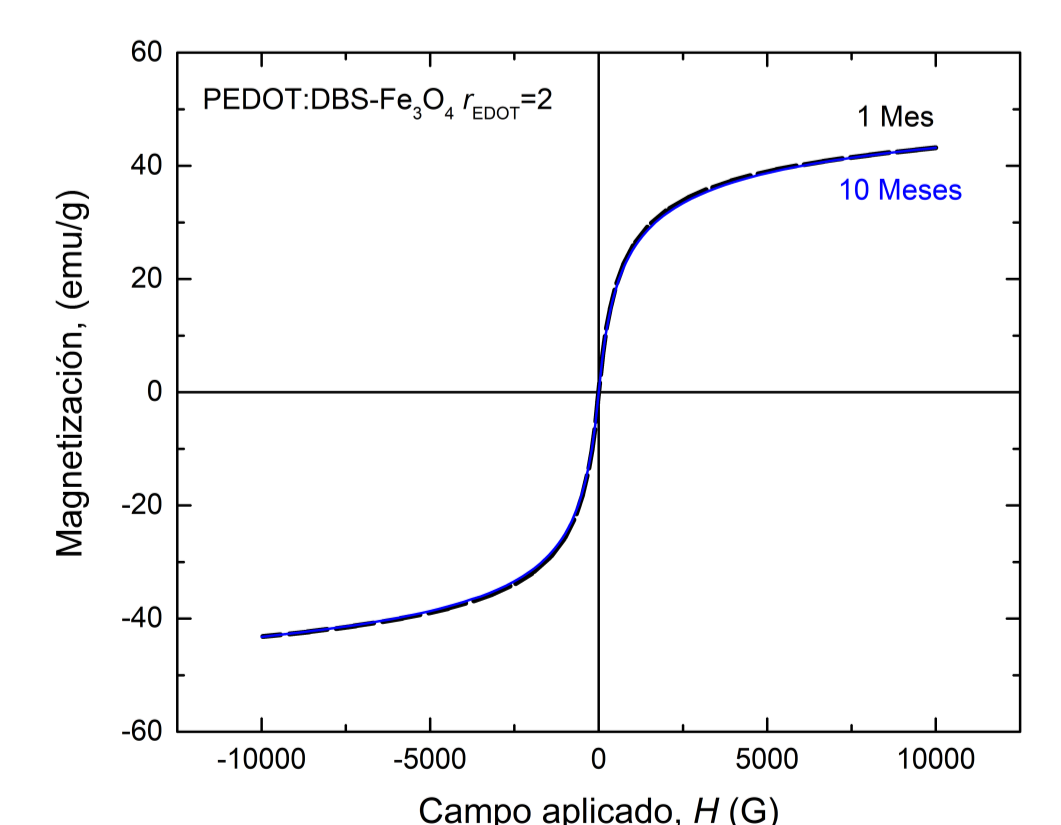
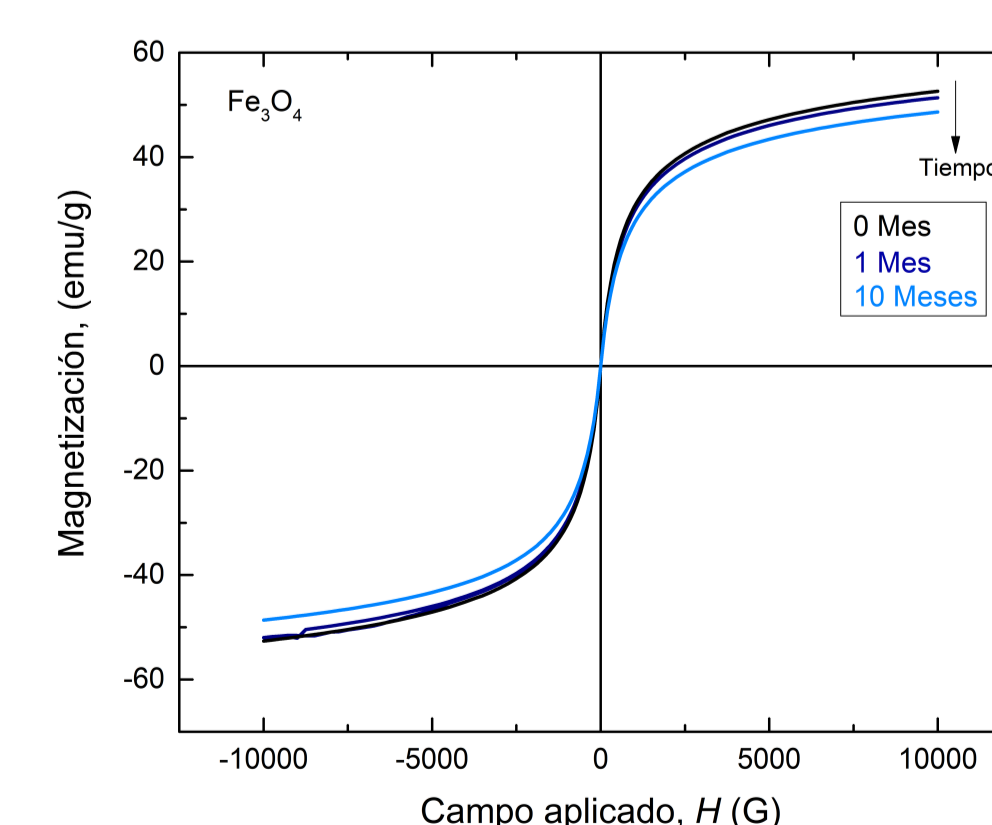


Los materiales preparados mostraron una buena conductividad eléctrica.

CONDUCTIVIDAD

$\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$	σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
Fe_3O_4	$1,6 \times 10^{-4}$
$\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$5,0 \times 10^{-4}$
$\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$3,3 \times 10^{-4}$
$\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$2,8 \times 10^{-4}$

Se halló una preservación en el tiempo de las propiedades magnéticas en los composites respecto de lo hallado para las NPM solas.



CONCLUSIONES

Los materiales compuestos preparados mostraron buen comportamiento eléctrico y magnético. La incorporación de vacancias en el material no afectó significativamente la estructura cristalina ni los modos vibracionales. Se encontró que la incorporación de polímero afecta las propiedades magnéticas de forma distinta a la esperada por simple dilución de partículas. Esto sugiere que entre el óxido y el PEDOT existe una interacción.

REFERENCIAS

- Lanús M. E., M., J. Phys. Chem. C 2020, 124, 12, 6884–6895
- Sen, P., Electrochim. Acta 2010, 55 (16), 4677–4684
- Shin, S., Catal. Commun. 2008, 10 (2), 178–182