

CONDUCTIVIDAD Y PERCOLACION DE UN MATERIAL COMPUESTO: OXIDO MAGNETICO-POLIANILINA

CONDUCTIVITY AND PERCOLATION IN COMPOSITES: MAGNETIC OXIDE- POLYANILINE

Juan C. Aphesteguy¹, Silvia E. Jacobo¹

(1) Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Departamento de Química, Laboratorio LAFMACEL- INTECIN,
Av. Paseo Colón 850, (1063) Buenos Aires - Argentina
(e-mail: caphestegu@fi.uba.ar)

Recibido: 03/01/2013 - Evaluado: 15/03/2013 - Aceptado: 19/04/2013

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es estudiar la conductividad de un material compuesto (óxido de hierro /polianilina) a fin de determinar la relación mínima entre sus componentes que mantiene la interconexión entre las partículas de polianilina. Para ello se prepararon por mezcla sólida, sistemas formados por polianilina (en su forma básica, no conductora, emeraldina) dopada con ácido canforsulfónico (CSA) y un óxido de hierro magnético (Fe_xO_y) (parcialmente encapsulado en polianilina). Los polvos fueron compactados a $1,3 \cdot 10^3$ MPa. Se estudió la conductividad del sistema en función de la fracción en volumen (**P**) del óxido incluido. Se determinó, para las condiciones experimentales establecidas, una fracción de percolación **Pc** = 0,131 (38,6 % m/m Fe_xO_y) a 300K. Los resultados experimentales indicaron que la conductividad presenta un comportamiento crítico no universal que se interpretó empleando el modelo de Kusy.

ABSTRACT

The objective of this work is to study the conductivity of a composite material (iron oxide /polyaniline) in order to determine the minimum ratio that keeps the interconnection between polyaniline particles. For this purpose, systems formed by polyaniline (in its not conductive form: emeraldine) doped with camphorsulfonic acid (CSA) and a magnetic iron oxide (Fe_xO_y), (partially encapsulated in polyaniline) were prepared by solid mixture. Powders were compacted to $1.3 \cdot 10^3$ MPa. The conductivity of the system as a function of the magnetic iron oxide (**P**) volume fraction was studied. It was determined, in these experimental conditions, a percolative fraction **Pc** = 0.131 (38,6 % w/w Fe_xO_y) at 300 K. Experimental results indicated that the conductivity present a non-universal critical behavior. These results were analyzed by the Kusy model.

Palabras clave: percolación; conductividad; magnetita; polianilina
Keywords: percolation; conductivity; magnetite; polyaniline

INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos, debido a sus eñ propiedades eléctricas y magnéticas, son requeridos para diversas aplicaciones que van desde protectores eléctricos y magnéticos, electrónica molecular, sensores o absorbentes de microondas (Marchessault *et al.*, 1992; Kawaguchi, 2000; Gómez-Romero, 2001). La preparación de materiales compuestos por polímeros conductores y óxidos magnéticos del tipo PANI/magnetita ha sido estudiada ampliamente por Wan y su grupo (Wan & Li, 1997; Wan & Fan, 1998) siendo el resultado final un material con baja conductividad eléctrica a temperatura ambiente (10^{-4} - 10^{-1} S/cm) y bajo campo coercitivo ($H_c \approx 0$), estando sus propiedades y estructuras relacionadas con el método de síntesis. La polianilina (PANI) es un polímero que se prepara por oxidación química o electroquímica a partir de anilina líquida. Los oxidantes químicos pueden ser: persulfato de sodio, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno o cloruro férrico (Wan, *et al.*, 1999; Stejskal y Gilbert, 2002). Dada la baja solubilidad del monómero en agua se lo solubiliza en ácido clorhídrico dando el cloruro de anilonio. La polianilina presenta diferentes estructuras según el medio y su grado de oxidación: la forma básica (emeraldina básica) es no conductora y la forma conductora (emeraldina sal) se obtiene dopando la emeraldina base con ácidos orgánicos o inorgánicos. Los resultados se encuentran ampliamente reportados (Zhang & Wan, 2003; Malinauskas, 2001).

Zhang & Wan (2003), prepararon nanopartículas de polianilina- magnetita en presencia de ácido β -naftaleno sulfónico (NSA) como dopante, mostrando un valor de magnetización de 6 emu/g. Sumado a lo descrito, Tang *et al.* (2000), desarrollaron un proceso empleando surfactantes aniónicos para preparar películas de PANI conteniendo nanopartículas de γ -Fe₂O₃ en un 50 %. En un trabajo posterior Zhang *et al.* (2005), reportaron la preparación de nanocompuestos PANI-óxidos magnéticos (γ -Fe₂O₃ y Fe₃O₄), con tamaño de partículas esféricas de 10 nm y nano-agujas con diámetros entre 30-60 nm y longitud entre 500- 600 nm. Entre las conclusiones del trabajo, los autores evaluaron la importancia del tamaño de las nanopartículas y su concentración en el material compuesto. Los mejores resultados de propiedades magnéticas se obtuvieron cuando la relación en masa γ -Fe₂O₃/anilina fue menor que 0,25. La dispersión de la fase magnética se hizo mezclando la solución de anilina con nanopartículas, tratada previamente con H₃PO₄. La conductividad eléctrica del material compuesto fue disminuyendo con el incremento de la cantidad de nanopartículas de óxido en la matriz. Los valores estuvieron en el orden de $4,0 \cdot 10^{-1}$ S/cm⁻¹, con una magnetización de saturación M_s de 6 emu/g para un 26,8 % de Fe₃O₄.

Una de las principales aplicaciones de materiales compuestos formados por partículas magnéticas dispersas en una matriz de un polímero conductor, es su uso como protectores de radiación electromagnética (EMI shielding), en el rango de frecuencias de microondas. Giri (1997), logró elevada conductividad bajo radiación electromagnética en el rango comprendido entre 50 MHz y 110 GHz en material compuesto de hierro metaálico y poliuretano (PU) preparado con molino de bola, con un tamaño de grano promedio de 9 nm. Por otro lado, obtuvo valores de coercitividad de 230 Oe a temperatura ambiente y 510 Oe a 5 K para las muestras conteniendo una fracción en volumen de hierro en poliuretano de 0,1, luego de 200 horas de molienda.

Las propiedades de estos materiales compuestos se pueden mejorar notablemente aumentando el porcentaje de PANI en el material, realizando los cambios adecuados en el método de síntesis para mejorar la compatibilidad del polímero con las nanopartículas. Para ello se consideró necesario modificar la superficie de la magnetita por recubrimiento con el polímero y luego incorporarle el polímero dopado a fin mejorar las propiedades (Jacobó, *et al.* 2007). En este trabajo se describe la preparación, caracterización y propiedades de estos materiales a fin de determinar la respuesta eléctrica de los mismos.

EXPERIMENTAL

Síntesis de polianilina (PANI)

Los detalles experimentales de la preparación (cantidades molares, temperaturas, tiempos, pH, etc.) están detalladas en publicaciones anteriores (Jacobó *et al.*, 2007). El esquema de preparación se indica en la Figura 1 (Aphesteguy, 2011).

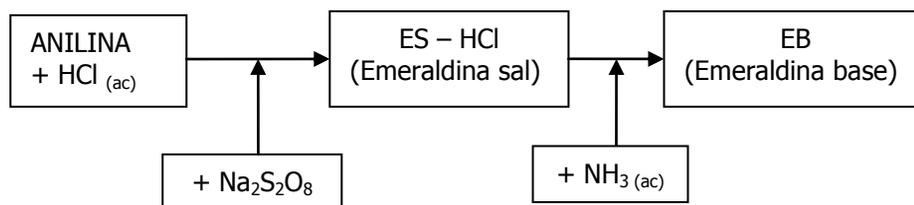


Fig.1: Esquema de la obtención de PANI

Preparación del material compuesto (MC)

La Figura 2 muestra esquemáticamente las sucesivas etapas para la obtención de las nanopartículas de magnetita parcialmente encapsuladas en polianilina, que se denominará MC (Aphesteguy & Jacobo, 2004).

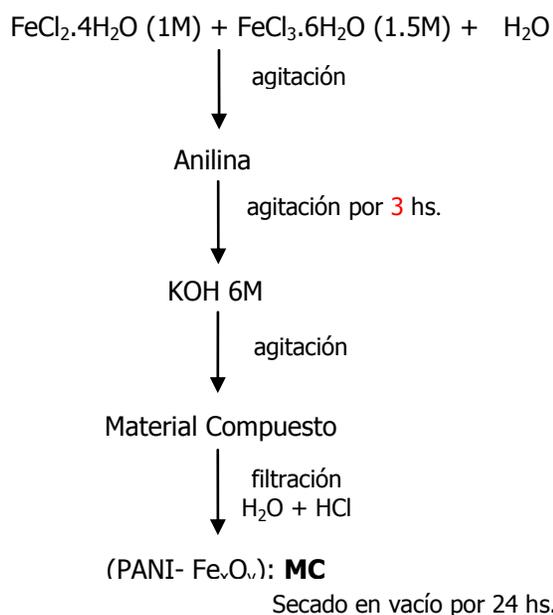
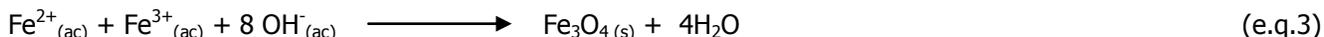


Fig. 2: Esquema de preparación de nanopartículas de material compuesto

Lo destacable de este método de preparación es la polimerización y precipitación simultánea de los productos a obtener. La polimerización de la anilina en este caso se produce mediante la oxidación de la anilina con la solución de Fe (III) (ver e.q. 2 y 3). Se mezclan y agitan mecánicamente soluciones de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1,0M y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1,5M respectivamente. Transcurridos treinta minutos se agrega un volumen fijo (5mL) de anilina líquida previamente destilada, continuando con la agitación durante tres horas más. El siguiente paso es ir agregando gota a gota un volumen variable y controlado de KOH 6M para provocar la precipitación de los hidróxidos de Fe (II y III). El sistema se deja en agitación hasta el día siguiente. Posteriormente se filtra y se lava con sucesivas porciones de agua destilada y HCl 1M para eliminar el exceso de KOH y de iones hierro que no formaron óxido. Se seca la muestra en la estufa de vacío a 40 °C. El sólido obtenido se caracteriza. Las reacciones redox (representadas por las ecuaciones químicas e.q.1 y e.q. 2) que tienen lugar durante el proceso de obtención de polianilina son:



La ecuación química (e.q.3) representativa de obtención del óxido es:



En el presente trabajo, se ha seleccionado para su estudio una muestra que denominaremos MC 5, cuyo contenido de óxido de hierro es 85% y el de PANI 15%.

Preparación de las muestras para el estudio de percolación

Las muestra obtenida en la sección anterior y caracterizada como M5 está formada por un óxido de hierro magnético y por polianilina en su forma básica (emeraldina básica) no conductora. Para transformar este material en un material compuesto conductor, es necesario formar la sal (emeraldina sal). Se parte de una muestra de material compuesto (MC 5) dopada con ácido canforsulfónico (CSA) en relación molar MC5:CSA 1:2 mezclada homogéneamente con cantidades variables de PANI (previamente dopada también con CSA) a fin de armar mezclas con diferentes composiciones denominadas según Tabla 1. Se calcula la fracción en volumen de PANI-CSA en el material compuesto final, P , considerando la $\delta_{\text{PANI}} = 1,2 \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ y la de $\delta_{\text{Fe}_x\text{O}_y} = 0,5 \text{ g/cm}^{-3}$ según:

$$P = \frac{\left(\frac{m}{\delta}\right)_{\text{Fe}_x\text{O}_y}}{\left(\frac{m}{\delta}\right)_{\text{PANI}} + \left(\frac{m}{\delta}\right)_{\text{Fe}_x\text{O}_y}} \quad (1)$$

Tabla 1: composición en masa de algunos de los valores graficados de PANI-CSA y de MC 5 dopada con CSA y fracción en volumen P de óx. magnético en PANI-CSA

Muestra	% PANI	% Fe _x O _y	P
I	100	0	0
II	86	14	0,016
III	62,5	37,5	0,126
IV	61,4	38,6	0,131
V	53,1	46,9	0,175
VI	50	50	0,193
VII	46,1	53,9	0,220
VIII	29,5	70,5	0,285
IX	17,7	82,3	0,336
X	15	85	0,577

Es interesante remarcar que, dadas las diferentes densidades de ambos componentes del material compuesto, las fracciones en volumen del óxido magnético de las muestras oscilan entre 0 (para la PANI-CSA) y 0,577 para la MC5 (ver Tabla 1).

Caracterización

Los polvos del MC obtenidos y secados al vacío por 24 hs fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), ciclo de magnetización M- H, microscopía de barrido (SEM), microscopía de transmisión (TEM).

Estos polvos luego, fueron debidamente compactados mediante una prensa hidráulica en forma de pastillas. Se pintó la superficie con pintura de plata para estudiar la conductividad en el rango de 10 a 300 K, con un dispositivo PPMS (Properties Physical Measurement System, Quantum Design).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3 se encuentra el difractograma correspondiente a la muestra MC 5 (85 % óxido). Se han indexado los principales picos con JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) n° 19-0629. El perfil de difracción de esta muestra de magnetita recubierta (estructura espinela) muestra las reflexiones 2θ de Bragg características (entre paréntesis el espaciado interplanar): $30,10^\circ$ ($d = 0,297$ nm), $35,42^\circ$ ($d = 0,253$ nm), $43,20^\circ$ ($d = 0,209$ nm), $53,48^\circ$ ($d = 0,171$ nm) y $57,94^\circ$ ($d = 0,162$ nm) correspondientes a la estructura espinela (Jacobo & Aphesteguy, 2007). Este difractograma fue ajustado con el programa Win-Fit y se obtuvo un parámetro de celda unitaria $a = 0,8359$ nm. Los valores 2θ están en concordancia con los de la bibliografía [JCPPS, 1980]. La presencia de PANI en MC5 fue analizada por FTIR y otras técnicas en trabajos anteriores y fue reportado (Aphesteguy & Jacobo, 2004). La señal de polianilina se aprecia levemente a bajos ángulos.

El inset muestra un difractograma de la polianilina obtenida en medio ácido (PANI-HCl). Los picos se encuentran para valores aproximados de 2θ (y sus respectivas direcciones cristalográficas): $10,2^\circ$ (001); $15,2^\circ$ (011); 21° (020); $25,4^\circ$ (200); $28,5^\circ$ y $34,8^\circ$ (311) respectivamente.

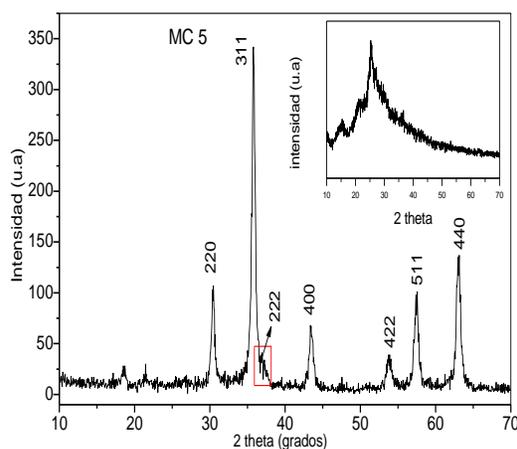


Fig. 3: Difractograma de la muestra MC5

Considerando que en este tipo de síntesis el porcentaje de óxido en el material compuesto es elevado y el difractograma es muy similar al del óxido puro, ajustando los picos (220) y (311) del difractograma de la Figura 3 y aplicando la ecuación de Scherrer (Cullity, 1978; 1972), se puede calcular el tamaño medio del cristal para cada pico. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 2.

La Figura 4 muestra el perfil magnético de la muestra MC 5 correspondiente a un material de altos valores de magnetización. En la literatura se informa que la magnetización de saturación para partículas de Fe_3O_4 en "bulk" es 92 emu/g (Aphesteguy *et al.*, 2010). El valor obtenido ($80,4$ emu/g) corresponde al material compuesto ya que la polianilina es no magnética.

En el caso del campo coercitivo (H_c), éste es muy bajo ($< 22,5$ Oe), esperable para los tamaños de partículas nanométricas parcialmente aisladas.

Tabla 2: Tamaño del cristal para la muestra MC 5

pico	220	311
D (nm)	17,9	17,6

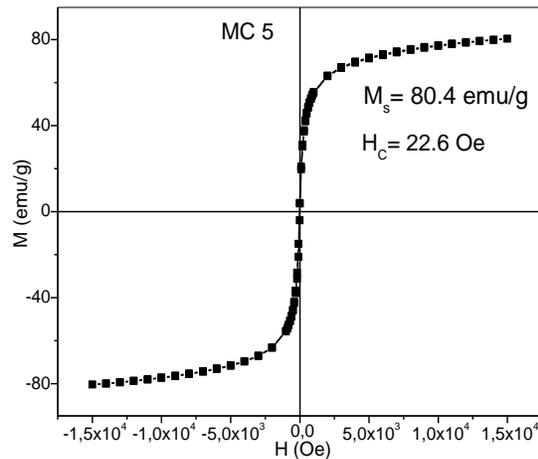


Fig. 4: Curva M- H a temperatura ambiente, para la muestra MC 5

En la Figura 5 se representan la resistividad en función de la temperatura absoluta para una muestra de polianilina dopada con CSA y para la muestra MC 5.

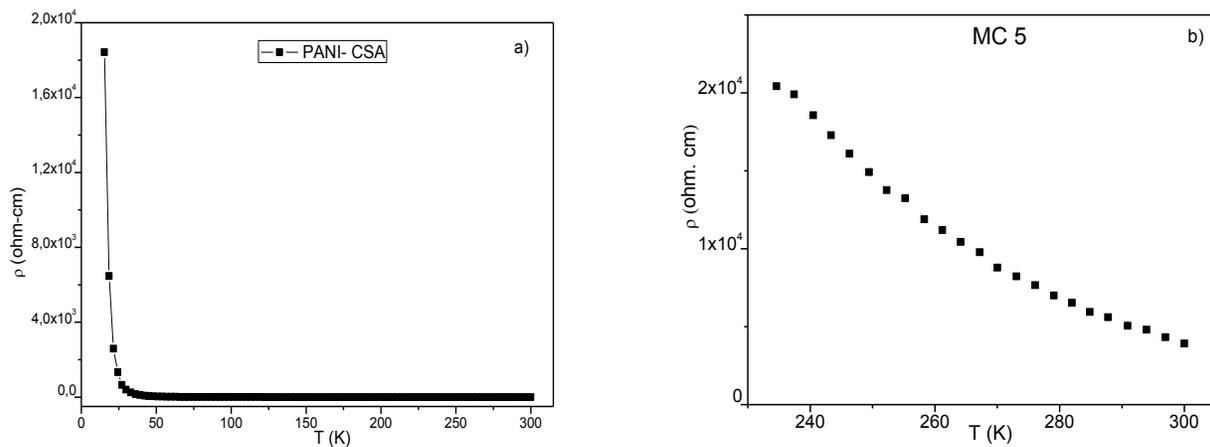


Fig. 5: Curvas de resistividad en función de la temperatura absoluta para: (a) PANI- CSA, (b) MC 5 (85 % óxido)

En la Figura 5a) se muestra la dependencia de la resistividad con la temperatura para PANI-CSA, medida entre 300 y 15K. La muestra, presenta resistividad muy baja aproximadamente constante hasta 36 K, para finalmente llegar a una temperatura mínima de medición de 15 K, donde la resistividad alcanza valores que superan el límite de medición del equipo. El comportamiento de la muestra es el de un típico semiconductor, con muy buen valor de conductividad T_{amb} (Aphesteguy, 2011).

En el caso de la muestra MC 5 (Fig. 5b) se pudo medir la resistividad hasta aproximadamente 240 K. La misma disminuye desde el inicio de la medición junto con la disminución de la temperatura. La elevada resistividad, aun a temperatura ambiente, se explica por el elevado porcentaje de óxido en el material compuesto. En la Tabla 3 se dan los valores de conductividad a temperatura ambiente para las muestras de la Figura 5.

Una vez armadas y compactadas las muestras según la Tabla 2, estas fueron analizadas morfológicamente por TEM y SEM.

Tabla 3: Valores de conductividad y densidad para las muestras de la figura 5

	PANI- CSA	MC 5
Conductividad a 300 K (S. cm ⁻¹)	2,0	4,6.10 ⁻⁷
Densidad (g.cm ⁻³)	1,2	5,0

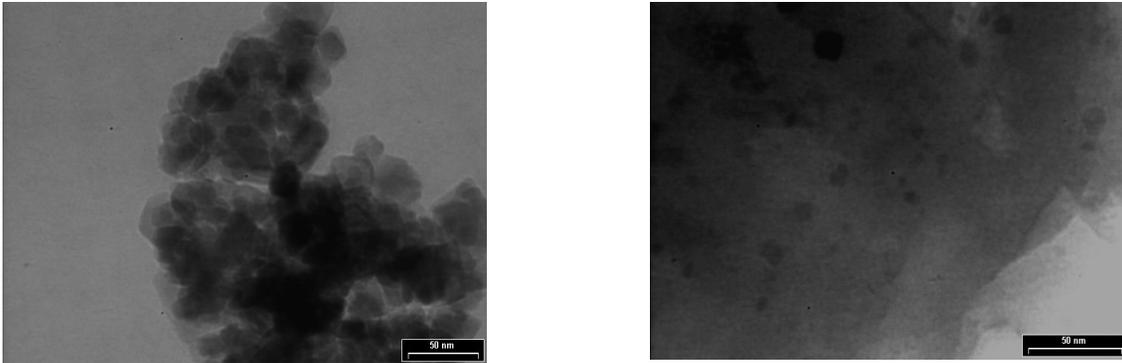


Fig. 6: Micrografías TEM de la muestra X (izquierda) correspondiente a MC5 y de la muestra de material compuesto IV (derecha)

Se puede observar que los tamaños promedio de las partículas de óxido magnéticos están en el orden de 20nm. La micrografía TEM de la derecha permite estimar la dispersión de las partículas en la matriz polimérica.

La Figura 7 muestra imágenes SEM de polvos compactados para distintas muestras de material compuesto. Para bajos valores de P ($< 0,131$) la polianilina compactada se muestra como plateletas o láminas de bordes irregulares. Al incrementar la cantidad de óxido, se observan zonas granulares correspondientes al material magnético en forma de aglomerados (Jacobo & Aphesteguy, 2005).

Se determina la conductividad del sistema en función de la fracción en volumen (P) del óxido magnético incluido en una matriz de PANI. Los valores experimentales se muestran en la Figura 8.

Se analiza el resultado observado empleando el modelo de Kusy (Kusy, 1977). Este modelo permite estimar la fracción de percolación (P_c) en sistemas binarios con determinadas características a través de la expresión (2);

$$P_c = [1 + (\phi/4\chi_c)(R_p/R_m)]^{-1} \quad (2)$$

Donde ϕ y χ_c son parámetros que, en un sistema con empaquetamiento cúbico, pueden estimarse como 1,27 y 0,42 respectivamente. Se eligió este modelo y estos parámetros por similitud con otros sistemas con polímeros reportados por otros investigadores (Chiteme & Mclachlan, 2000; Kim, *et al.*, 2000). En este trabajo R_p/R_m (radio Fe_xO_y /radio PANI) se estima en **10**, considerando las imágenes y la plasticidad del polímero. La fracción de percolación calculada según este modelo es $P_c \sim 0,117$ que es un 10% menor que el determinado experimentalmente (Fig.8). Valores comparables fueron reportados para otros sistemas (Kim *et al.*, 2000).

La Figura 8 muestra el resultado de graficar el logaritmo de la conductividad (σ) en función de la fracción en volumen P , de óxido magnético en PANI dopada con CSA. Se observa cómo disminuye la conductividad a medida que se incrementa la cantidad de óxido de hierro, la pendiente cambia bruscamente en P_c . Se determina una fracción de percolación $P_c = 0,131$ correspondiente a un 38,6% m/m Fe_xO_y /(PANI+CSA) a 300K.

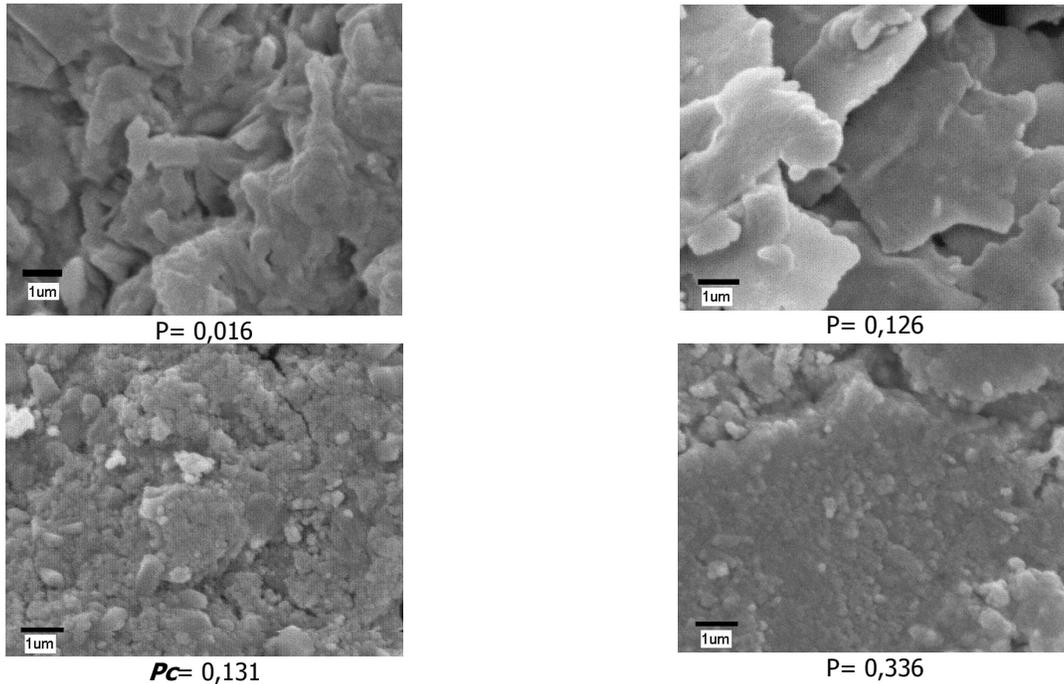


Fig. 7: Micrografías SEM de material compuesto, con diferentes relaciones PANI/Fe_xO_y (ver Tabla 1)

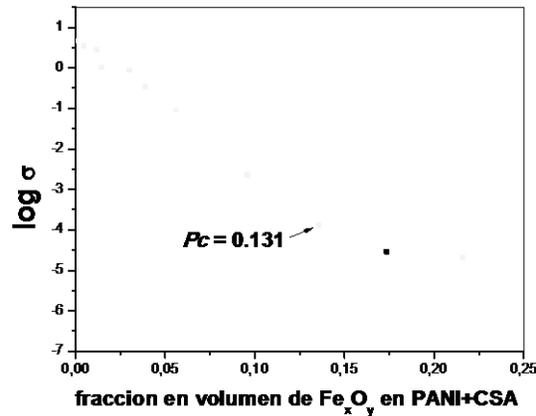


Fig. 8: Dependencia de la conductividad con la fracción en volumen P de Fe_xO_y en PANI + CSA

La teoría de percolación describe el comportamiento de la conductividad de un material compuesto analizando dos regiones diferentes, según la expresión (3):

$$\sigma = \begin{cases} A(P - P_c)^t, & P \leq P_c \\ B(P_c - P)^s, & P > P_c \end{cases} \quad (3)$$

A y B se relacionan con la conductividad de PANI y Fe_xO_y (Tabla 2) respectivamente, mientras que t y s son los coeficientes de percolación. Los valores aceptados para t y s para ser considerados como coeficientes universales son 2,0 y 0,83 (Chiteme & Mclachlan, 2000). En la figura 9 se muestra el valor de los coeficientes t (a) y s (b) respectivamente.

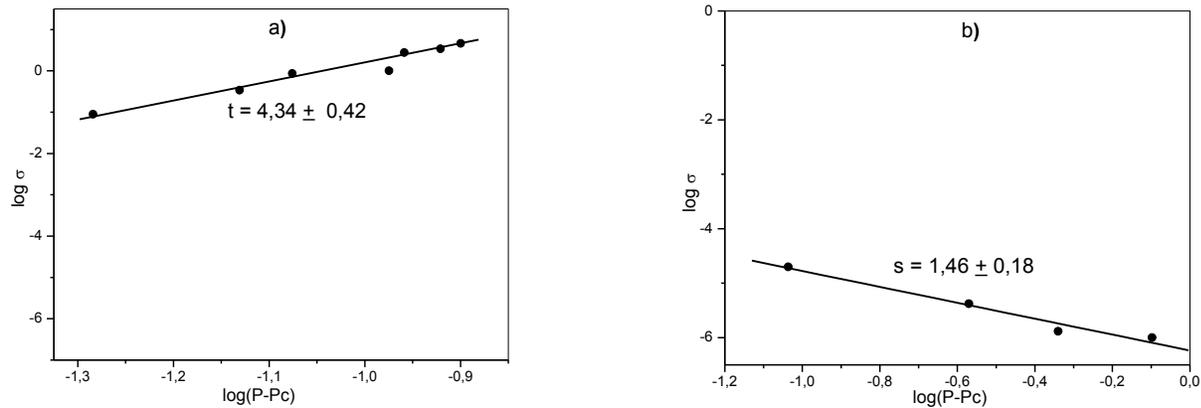


Fig. 9: Dependencia de la conductividad con la desviación relativa P de la muestra respecto de su valor crítico P_c

Como puede observarse, los datos experimentales confirman muestran un comportamiento típico de partículas rígidas insertadas en matrices conductoras. Sin embargo, los valores de t y s obtenidos, 4,34 y 1,46 son mayores de los aceptables por la teoría universal de la percolación.

CONCLUSIONES

Se describe un método sencillo para obtener nanopartículas de óxidos de hierro magnéticos parcialmente cubierta con polianilina. Se encuentra que este método de preparación simultánea conduce a la formación de sistemas muy poco conductores y con elevada relación $Fe_xO_y/PANI$.

Se determinó un valor de fracción en volumen P_c de óxido en la matriz polimérica de 0,131. Esto da el límite de inclusión del óxido en la matriz de PANI para obtener un material magnético y a la vez buen conductor eléctrico. Corresponde a un 38,6% m/m $Fe_xO_y/(PANI+CSA)$ a 300K.

El modelo de Kusy permite interpretar adecuadamente el valor de P_c observado. El valor de percolación obtenido está relacionado con la baja densidad de PANI y su plasticidad. Cuando se deforman estos agrupamientos por efecto de la presión de compactación, toman aspecto de plateletas.

Las partículas del óxido quedan rodeadas por el polímero para $P < P_c$. Los resultados experimentales fueron fiteados en diferentes zonas a fin de obtener los parámetros t y s que caracterizan el comportamiento de la conductividad indican que la conductividad presenta un comportamiento crítico no universal.

REFERENCIAS

1. Aphesteguy, J.C. & Jacobo, S.E. (2004). Composite of polyaniline iron oxides. *Physica B*, 354, 224-227.
2. Aphesteguy, J.C., Jacobo, S.E., Schegoleva, N.N. & Kurllyandskaya, G.V. (2010). Characterization of nanosized spinel ferrite powders synthesized by coprecipitation and autocombustion method. *Journal of Alloys and Compounds*, 495, 509-512.
3. Aphesteguy, J.C. (2011). Preparación y Caracterización de Materiales Magnéticos Compuestos de Aplicación Tecnológica, Tesis de Doctorado de la Universidad de Buenos Aires, área Ingeniería, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires.
4. Chiteme, C. & Mclachlan, D.S. (2000). Measurements of universal and non-universal percolation exponents in macroscopically similar systems, *Physica B: Condensed Matter*, 279 (1- 3), 69-71.

5. Cullity, B.D. (1978). Elements of X- Ray Diffraction. 2^a edición: Editorial Addison- Wesley Publishing Co.
6. Cullity, B.D. (1972). Introduction to Magnetic Materials. Reading: Addison-Wesley.
7. Gómez-Romero, P. (2001). Hybrid Organic–Inorganic Materials—In Search of Synergic Activity. *Adv. Mater.*, *13* (3), 163-174.
8. Giri, A.K. (1997). Magnetic properties of iron-polyethylene nanocomposites prepared by high energy ball milling. *Journal of Applied Physics*, *81* (3), 1348-1350.
- Jacobo, S.E. & Aphesteguy, J.C. (2005). Primera Reunión Nacional de Sólidos, Noviembre, Bariloche, Argentina .
9. Jacobo, S.E., Aphesteguy, J.C., López Antón, R., Schegoleva, N.N. & Kuryandskaya, G.V. (2007). Influence of the preparation procedure on the properties of polyaniline based magnetic composites. *European Polymer Journal*, *43*, 1333- 1346.
9. Kawaguchi, H. (2000). Functional polymer microspheres. *Prog. Polym. Sci.*, *25* (8), 1171-1210.
10. Kim, J.D., Kim, G.D., Moon, J.W., Lee, H.W., Lee, K.T. & Kim, Ch.E. (2000). The effect of percolation on electrochemical performance. *Solid State Ionics*, *133*, 67- 77.
11. Kusy, R.P. (1977). Influence of particle size ratio on the continuity of aggregates. *J. Appl. Phys.*, *48* (12), 5301-5305.
12. Malinauskas, A. (2001). Chemical Deposition of conducting polymers, *Polymer*, *42* (9), 3957-3972.
13. Marchessault, R.H., Rioux, P. & Raymond, L. (1992). Magnetic cellulose fibres and paper: preparation, processing and properties. *Polymer*, *33* (19), 4024-4028.
14. Stejskal, J. & Gilbert, R.G. (2002). Polyaniline. Preparation of a conducting polymer. *IUPAC technical report, pure Applied Chemistry*, *74*, 857- 867.
15. Tang, B.Z., Geng, Y., Sun, Q. Zhang, X.X. & Jing, X. (2000). Processible nanomaterials with high conductivity and magnetizability. Preparation and properties of maghemite/polyaniline nanocomposite films. *Pure Appl. Chem.*, *72* (1-2), 157-162.
16. Wan, M. & Fan, J. (1998). Synthesis and ferromagnetic properties of composites of a water-soluble polyaniline copolymer containing iron oxide. *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, *36* (15), 2749-2755.
17. Wan, M. & Li, J. (1997). A composite of polyaniline with both conducting and ferromagnetic functions. *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, *35* (11), 2129-2136.
18. Wan, M., Huang, J. & Shen, Y. (1999). Microtubes of conducting polymers. *Synthetic Metals*, *101* (1-3), 708-711.
19. Zhang, Z., Wan, M. & Wei, Y. (2005). Electromagnetic functionalized polyaniline nanostructures. *Nanotechnology*, *16* (12), 2827-2832.
20. Zhang, Z. & Wan, M. (2003). Nanostructures of polyaniline composites containing nano-magnet. *Synthetic Metals*, *132* (2), 205- 212.

APÉNDICE

En este apéndice se indica cuál sería la relación mínima para que la polianilina recubra partículas de óxido considerando diferentes diámetros.

Cálculo de relaciones PANI/ Fe_xO_y (m/m) para distintos tamaños de partícula (Aphesteguy, 2011)

En la figura A1 se tiene un dibujo de la partícula de óxido y la capa de polianilina que la rodea.

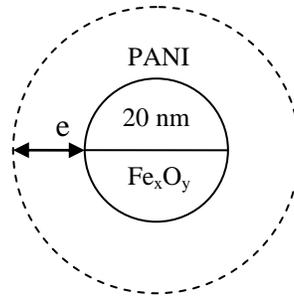


Fig. A1: partícula de óxido (20 nm de diámetro) rodeada de polianilina

En primer término se considera un diámetro de partícula de óxido de 20 nm, a partir del cual se calcula el volumen de la misma según (ec. 4):

$$V_{\text{partic.}} = (4/3) \cdot \pi \cdot r^3 = 4,2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \quad (4)$$

El volumen de PANI para recubrir completamente una partícula de óxido, suponiendo un espesor de 10 nm es según la expresión (5):

$$V_{\text{PANI}} = (4/3) \cdot \pi \cdot (r + e)^3 = 3,35 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \quad (5)$$

el volumen real de PANI restando el volumen de la partícula de óxido sería: $V_{\text{real}} = 2,93 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3$

Luego, teniendo como dato las densidades (δ) de PANI y de la magnetita:

$$\frac{m_{\text{PANI}}}{m_{\text{Fe}_x\text{O}_y}} = \frac{\delta_{\text{PANI}} \cdot V_{\text{PANI}}}{\delta_{\text{Fe}_x\text{O}_y} \cdot V_{\text{Fe}_x\text{O}_y}} = \frac{1,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 2,93 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3}{5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 4,2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3} = 1,67 \quad (6)$$

Haciendo $1,67 = X / (100 - X) \Rightarrow X_{\text{min}} (\% \text{ PANI}) \cong 62,5 \% \Rightarrow \% \text{ óxido} \cong 37,5 \%$

En la Tabla A.1 se muestran los valores calculados anteriormente para distintos diámetros de partícula de óxido

Tabla A.1: % de PANI y % de óxido en función del diámetro de partícula

$\phi_{\text{partic.}}(\text{nm})$	espesor (e) PANI	$\frac{m \text{ PANI}}{m \text{ Fe}_x\text{O}_y}$	% PANI	% Fe _x O _y
10	10	6,25	86	14
20	10	1,67	62,5	37,5
50	10	0,42	29,5	70,5
100	10	0,17	15	85

Refiriéndose a la Tabla A.1 y tomando como ejemplo la muestra la muestra que se vino analizando MC 5 (tamaño del cristal $D \sim 18$ nm), esta contiene un 85 % en masa de óxido y un 15 % de PANI, porcentaje insuficiente para recubrir todo el óxido.