

Evaluación de las propiedades eléctricas de la PANI-SE modificada con partículas de TiO₂

Evaluation of the electrical properties of PANI-SE modified with TiO₂ particles

Danny Mesías Chávez Novoa¹ | Crosswell Eduardo Aguilar Quiroz²

RESUMEN

En esta investigación se evaluó el efecto del contenido de nanopartículas de TiO₂ en la solución anilina/HCl sobre la conductividad de la polianilina - sal esmeraldina (PANI-SE). El objetivo fue obtener una polianilina de más alta conductividad eléctrica y mejor estructura cristalina. Se evaluaron dos diferentes procedimientos de polimerización (síntesis de la PANI) a tres diferentes temperaturas, para obtener el compuesto polianilina - sal esmeraldina / nanopartículas de óxido de titanio (PANI-SE/nanoTiO₂) por síntesis 'in situ', colocando nano-partículas (< 100 nm) en la solución anilina/HCl; luego se caracterizó al compuesto obtenido por difracción de rayos X (XRD) y se evaluó como varía la conductividad eléctrica de la PANI en presencia de diferentes porcentajes de nano-TiO₂. Los resultados muestran que al 3% de TiO₂ en la solución anilina/HCl se obtiene un compuesto estructuralmente diferente, no predominando las estructuras de la PANI-SE ni la del TiO₂. Lográndose así la mayor conductividad eléctrica en el compuesto.

Palabras clave: Polianilina, Polímeros conductores, Nanopartículas de TiO₂, Conductividad eléctrica.

ABSTRACT

This research evaluated the effect of TiO₂ nanoparticles content in the solution aniline / HCl on the conductivity of polyaniline - emeraldine salt. The objective was to obtain a polyaniline with the highest electrical conductivity and better crystalline structure. We evaluated two different polymerization processes (synthesis of PANI) at three different temperatures to obtain the compound polyaniline - emeraldine salt / titanium oxide nanoparticles (PANI-SE/nanoTiO₂) by synthesis 'in situ' by placing nano-particles (< 100 nm) in the solution aniline / HCl, then the compound obtained was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and assessed the variation of the electrical conductivity of the PANI in the presence of different percentages nano-TiO₂. The results show that TiO₂ 3% solution in aniline/HCl yields a structurally different compound, not dominate the structures of the PANI-SE nor the TiO₂. Thus achieving higher electrical conductivity in the compound.

Key words: Polyaniline, Conducting polymers, TiO₂ nanoparticles, Electric conductivity.

I. INTRODUCCIÓN

Entre las aplicaciones de los polímeros, su uso como membranas poliméricas es la que presenta mayor desarrollo a lo largo de los últimos decenios. Se aplica ampliamente como técnica de purificación de aguas en la industria, por el uso eficiente de la energía y su bajo costo en comparación de las membranas inorgánicas. Actualmente, una parte de las investigaciones se orientan a la polianilina (PANI), un excelente ejemplo de polímero conjugado, que puede modificarse después de la síntesis por procesos de dopado y desdopado, afectando su conductividad, morfología y su hidroafinidad; convirtiéndose así en una gran alternativa en la elaboración de membranas hidrofílicas. La presencia de las nanopartículas de TiO_2 en la PANI tiene el objetivo de mejorar sus propiedades. Ji-Chuan Xu, Wei-Min Liu y Hu-Lin Li sintetizaron polianilina dopada con nano partículas de TiO_2 con un diámetro de partícula de 20 nm. El estudio con microscopio electrónico de barrido (SEM), muestra que las nanopartículas de TiO_2 presentan un fuerte efecto en la morfología del compuesto. El estudio del espectro infrarrojo de Transformada de Fourier (FT-IR), revela que la interacción entre el TiO_2 y la polianilina (PANI) está basada en la formación de enlaces de Hidrogeno; y las mediciones de la conductividad eléctrica indican que la conductividad del compuesto a bajos contenidos de TiO_2 es mucho mayor que de la PANI sola, mientras que cuando se incrementa el contenido de TiO_2 , la conductividad muestra un descenso ordenado¹.

Xingwei Li, Wei Chen y Xingwei Gengchao, reportan diferentes técnicas para la preparación del compuesto nano TiO_2 (matriz) /PANI, también muestran que la PANI no tiene ningún efecto sobre la cristalización y la morfología de las nanopartículas de TiO_2 , pero la conductividad del compuesto nano- TiO_2 /PANI es de $2,9 \times 10^2 \text{ S/cm}^{-1}$ a 20°C ; así mismo concluyen que la PANI y nanopartículas de TiO_2 presentan una fuerte interacción en la interfaz de PANI y nano- TiO_2 , esta interacción la atribuyen a la tendencia a formar compuestos de coordinación entre los átomos de titanio y átomos de nitrógeno en las moléculas de PANI y la unión entre la PANI y nano- TiO_2 por enlaces de hidrogeno^{2,3}.

Feng-Yi chuang, Sze-Ming Yan prepararon un material compuesto, PANI/nano- TiO_2 , actuando el TiO_2 como matriz y la PANI como dopante. El estudio del Espectro de FTIR indica la formación de la polianilina en la superficie del TiO_2 , y por medio del estudio del espectro de ESCA se concluye, que la forma de las partículas del compuesto PANI/ TiO_2 son esféricas, diferente a la estructura fibular de la polianilina⁴.

Prakash R. Somania; sintetizó el compuesto de nano- TiO_2 (matriz)/PANI; colocando el polvo de TiO_2 (tamaño medio de partículas 100 nm), en la mezcla de reacción de polimerización de la anilina. La polianilina se

se formó preferentemente en la partículas del óxido, dando un rendimiento mucho mayor de polianilina que en la ausencia de partículas del óxido. Asimismo, el estudio se centró en la preparación y morfología del material compuesto, caracterizando por ejemplo el tamaño y la forma de las partículas de óxido, el grado de la dispersión, tipo de interacción en la interfaz entre la fase orgánica e inorgánica, y así sucesivamente⁵.

En este trabajo se evaluó el efecto de las partículas de óxido de titanio en la conductividad eléctrica de la polianilina para ser utilizado como sensores y membrana de poliméricas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Procedimiento general

En la figura 1 se muestran a manera de diagrama de flujo todos los pasos que se han seguido en la preparación y caracterización del compuesto PANI-SE/nano- TiO_2 .

2.2 Síntesis de nano-partículas de TiO_2

Esta síntesis se hizo con el método sol-gel empleando la siguiente formulación: 5 mL de etanol grado reactivo, 5 mL de ácido acético y como precursor de titanio, el isopropóxido de titanio. Se colocó en un vaso de precipitación iguales cantidades de etanol grado reactivo y de ácido acético, adicionando el precursor y disolviéndolo bajo agitación constante, con la ayuda de un gotero se colocó la solución en placas petri; se secó a 150°C durante 24 horas, posteriormente se molió y se sintetizó a 400°C obteniéndose de esta manera nanopartículas de TiO_2 .

2.3 Síntesis del compuesto PANI (Sal esmeraldina)/nanopartículas TiO_2 (Fase anatasa).

El compuesto PANI-SE/nanopartículas- TiO_2 se sintetizó de acuerdo al procedimiento "A" a 0°C (Figura 1), debido a su alta conductividad de la PANI-SE obtenida. Primero se prepara 35 mL de solución de monómero, disolviendo en un balón 5 mL de anilina en 30 mL de una solución de HCl (1M), colocado este dentro del reactor refrigerante a 0°C ; bajo una intensa agitación magnética durante 20 min, para así ayudar a la dispersión del monómero. Paralelamente se disuelve diferentes porcentajes de nanopartículas de TiO_2 con respecto al peso de la anilina en 150 mL de HCl 1M, bajo las mismas condiciones de agitación⁶. Posteriormente se le agrega a la solución del monómero la solución de las nanopartículas de TiO_2 ; la mezcla se llevó a cabo bajo una intensa agitación por 10 minutos para ayudar a la dispersión de nanopartículas en la solución del monómero; luego se pesaron 15 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ disolviéndolo en 70 mL de HCl 1M para adicionarlo a la mezcla gota a gota. El precipitado resultante de la

resultante de la reacción de polimerización es de color verde oscuro, el cual es lavado repetidamente con una solución HCl (1M) y agua destilada, hasta que el filtrado se vuelva transparente. Este precipitado es secado en un horno a 40°C durante 24 horas.

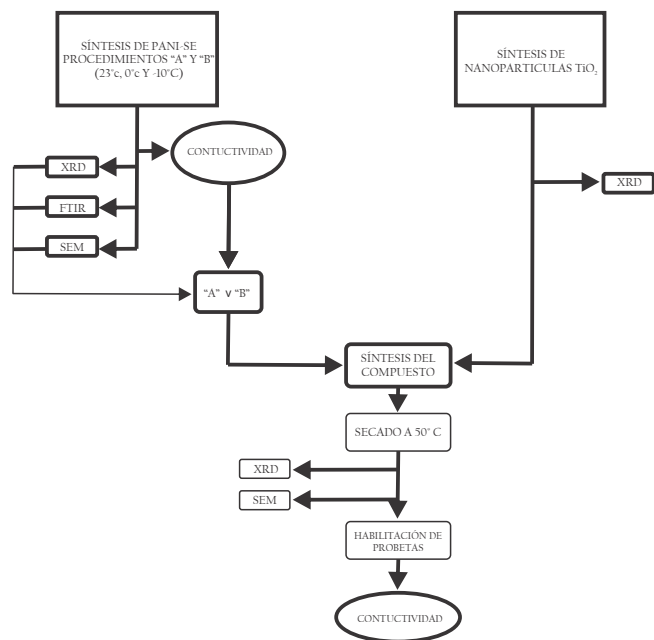


Figura 1. Procedimiento experimental, preparación y caracterización del compuesto PANI-SE/nano-TiO₂. Fuente: Elaboración Propia.

2.4. Mediciones y caracterización

El material compuesto así obtenido, es pulverizado en un mortero y luego se le llevó a un análisis de DRX, observándose las dos fases del compuesto (polímero/cerámico), demostrando la formación de un nuevo material, el cual presenta su propio difractograma.

Por último, el polvo de PANI se comprimió para formar pellets, para poder medir su conductividad eléctrica, por medio del método de los cuatro puntos colineales para los diferentes porcentajes de TiO₂⁷⁻⁸.

La Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier fue usada en este estudio, para determinar, si los espectros obtenidos de la PANI-SE (24°C, 0°C y -10°C), presentan las mismas bandas de absorción (frecuencia en número de onda) en comparación con espectros teóricos publicados en las referencias bibliográficas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización de las nano-partículas de TiO₂

En la figura 2; se muestra el espectro de DRX realizado al polvo de las nano-partículas de TiO₂; el cual revela la presencia de picos de difracción a 20°, 25°, 37°, 48°, 54° y 55° característico de la fase cristalina anatasa, esto por comparación con lo estudiado por Mendoza⁹. Asimismo,

utilizando la ley de Scheffer¹⁰, se obtuvo un tamaño promedio de cristal de 35 nm.

3.2 Caracterización del PANI-SE/nano TiO₂

Previa discusión, se recalca que: La síntesis del compuesto PANI-SE/nano-TiO₂, se llevó a cabo siguiendo el procedimiento "A" a 0 °C, variando solo en la adición de las nano-partículas de TiO₂. La elección de dicho procedimiento se debe a que, la PANI-SE obtenida presenta un mejor ordenamiento estructural (Figura N° 3) y mayor conductividad. En la figura N° 4 se muestra los resultados de XRD de la PANI-SE/0% TiO₂ comparados con los patrones obtenidos por Jean-Pierre Travers¹¹. De esta comparación, se determinó los índices de los planos correspondientes para cada difracción característica.

En las figuras 5 y 6; se muestra los difractogramas del compuesto con porcentajes de 3.0 y 3.5 % de TiO₂; observándose distorsión en los picos característicos de difracción de la PANI-SE y de la nano-partículas de TiO₂. En la figura 4, no se observa la presencia de los picos característicos de difracción del TiO₂ y de la PANI-SE, esto se debería, a que, cuando el (NH₄)₂S₂O₈ se añade a la reacción, la polimerización se produce inicialmente en la superficie de las nanopartículas de TiO₂, produciéndose el encapsulamiento de las nanopartículas por la PANI-SE; por tanto, el grado de cristalinidad de polianilina decrece y los picos de difracción desaparecen gradualmente.

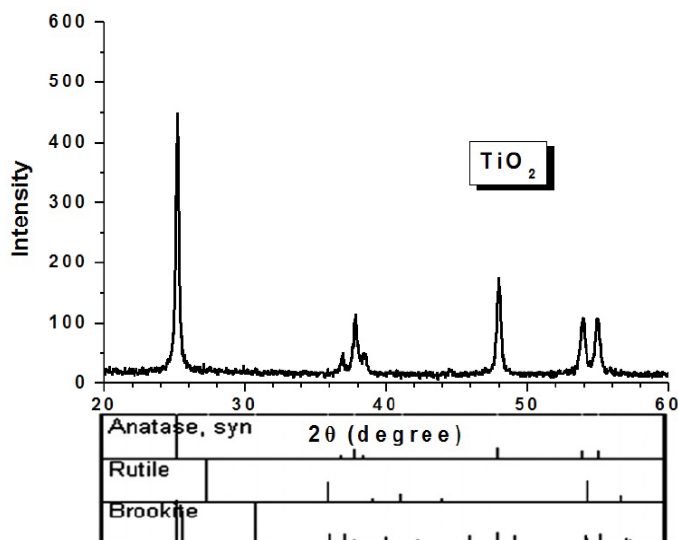


Figura 2. Espectro de difracción de rayos x, del polvo de TiO₂, obtenido a partir de solución de sol-gel. Fuente: Elaboración Propia.

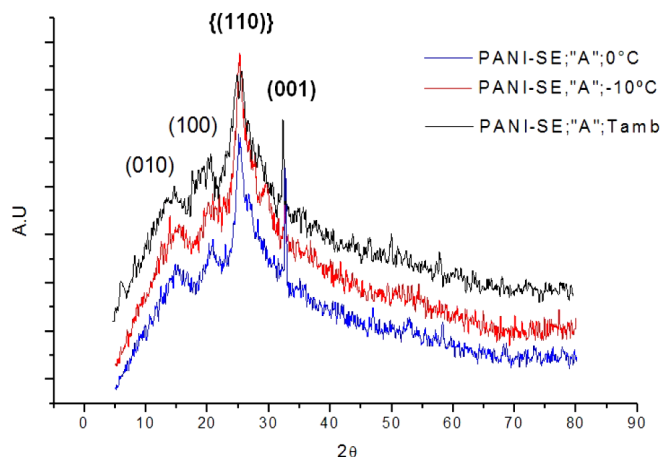


Figura 3. Patrones de XRD de la PANI- SE, sintetizada siguiendo el procedimiento "A" a temperaturas: -10 °C, 0°C y 23°C.
Fuente: Elaboración Propia.

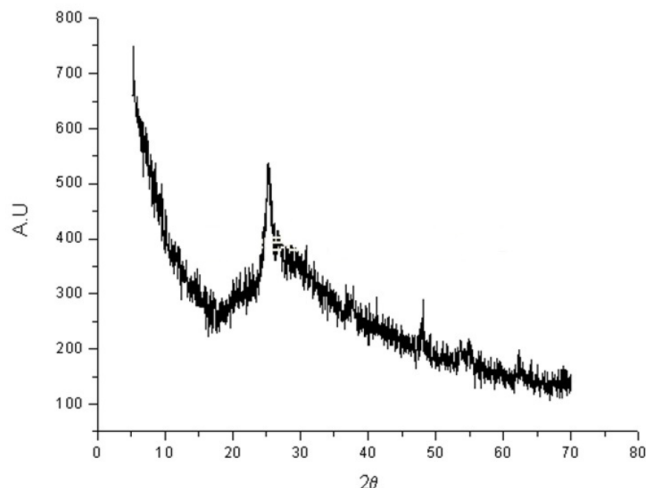


Figura 6. Patrón de XRD del compuesto PANI - SE / 3.5 % TiO₂.
Fuente: Elaboración Propia.

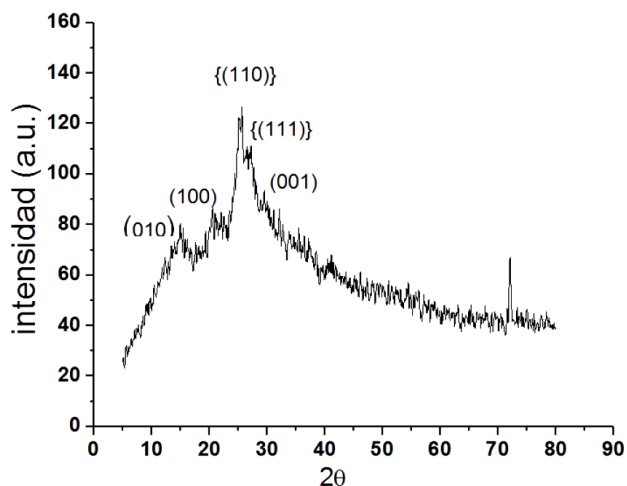
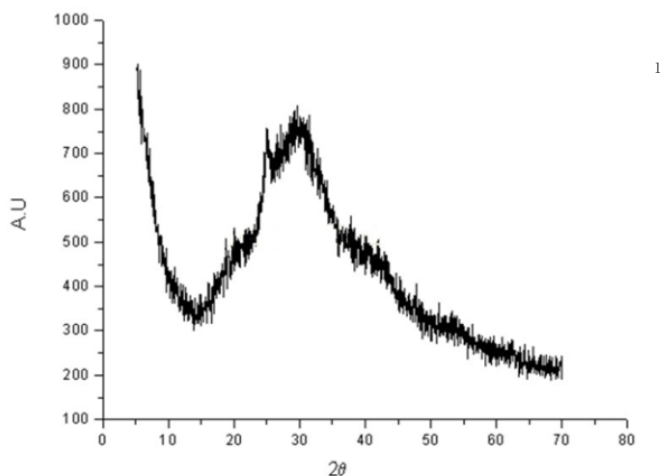


Figura 4. Patrón de XRD del compuesto PANI - SE / 0 % TiO₂.
Fuente: Elaboración Propia.

Figura 5. Patrón de XRD del compuesto PANI - SE / 3.0 % TiO₂.



Fuente: Elaboración Propia.

Se puede asumir que hay tres tipos de partículas en el compuesto; una de ellas es la partícula libre de PANI-SE, la otra es la partícula conformada por el encapsulamiento del TiO₂ por las cadenas poliméricas y también están presentes las partículas libres de TiO₂, que forman aglomerados de mayor tamaño conforme aumenta el porcentaje de TiO₂.

3.3 Conductividad del compuesto PANI-SE/Nano TiO₂

En la figura N° 7 se muestran los resultados de la conductividad del compuesto PANI - SE /nano-TiO₂ sintetizado a 0°C con diferentes % de nano partículas de TiO₂ en la solución Anilina/HCl. La máxima conductividad obtenida de la PANI-SE a temperatura ambiente fue de 2.55 s/cm como se puede observar en la figura 7.

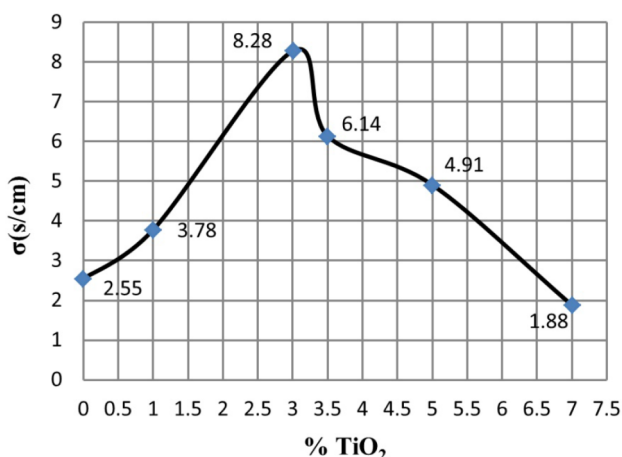


Figura 7. Conductividad del compuesto PANI - SE /nano- TiO₂ sintetizado a 0°C con diferentes % de nano-partículas de TiO₂ en la solución Anilina/HCl.
Fuente: Elaboración Propia.

Asimismo, se observa que la conductividad del compuesto PANI-SE / nano-TiO₂ aumenta con el incremento del porcentaje de las nano partículas, encontrando su mayor valor al 3% de TiO₂; a porcentajes mayores la conductividad experimenta un decremento, que se puede atribuir a la obstrucción parcial de la ruta para la conducción eléctrica por la mayor presencia de nano partículas de TiO₂ incrustado en la PANI-SE. Con respecto a la mayor conductividad eléctrica obtenida en el compuesto PANI-SE / nano-TiO₂, que fue de 8.36 S/cm, correspondiente al 3% de nanopartículas de TiO₂, se puede explicar que es la cantidad más adecuada en la mezcla de polimerización, como para generar el mayor número de nano partículas “envueltas” por la PANI-SE, formando así una estructura adecuada en el compuesto como para elevar su conductividad.

4. CONCLUSIONES

Después de evaluar los dos diferentes procesos de síntesis de polimerización de la PANI-SE a temperaturas de 23°C, 0°C y -10°C, con la finalidad de obtener la polianilina (sal esmeraldina) de más alta conductividad eléctrica y mejor estructura cristalina se concluye que: el proceso de síntesis “A” a 0 °C presenta la mayor conductividad eléctrica y mejor estructura cristalina. Se logró sintetizar el compuesto PANI-SE/nano-TiO₂ por polimerización química de la PANI-SE siguiendo el procedimiento “A” a 0°C. obteniendo un compuesto que varía en sus propiedades estructurales y físicas de acuerdo a la variación del porcentaje de nano partículas de TiO₂ en la solución Anilina/HCl. Se asume que las nano partículas de TiO₂ actúan como centros de nucleación para la polimerización de la PANI-SE. El difractograma de rayos X muestra que al 3% de TiO₂ en la solución Anilina/HCl se produce un compuesto estructuralmente diferente, no predominando las estructuras de la PANI-SE ni la del TiO₂. Obteniéndose así la mayor conductividad eléctrica en este compuesto.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] X. Ji-Chuan, L. Wei-Min y L. Hu-Lin, *Materials Science and Engineering*, C 25 (4), 444 (2005).
- [2] L. Xingwei, W. Chen, X. Gi, W. Zhaoquang, , *Applied Surface Science* V. 217 ((2003) pp. 1-4.
- [3] L. Xingwei, X. Gi, Z. Wenqing. , *Applied Surface Science* V. 229, (2004) pp. 1-4.
- [4] C. Feng-Yi y Y. Sze-Ming, *Synthetic Metals* V. 152, (2005) pp. 1-3.
- [5] P. Somani et al., *Synthetic Metals* 106 (1), V.45 (1999) pp. 1-74.
- [6] R. Faes, et al., *Química nova na escola*, Vol 37 (2015), pp. 133-139.
- [7] Keithley, *Low Level Measurements Handbook*, 6th. Ed. Keithley (2004) Sección 4, pp. 4-50.
- [8] Keithley, *Four-Probe Resistivity and Hall Voltage Measurements with the Model 4200-SCS*, Keithley Instruments, Inc. No. 2475 (2004).
- [9] D. Mendoza-Anaya, R. Pérez-Hernández, J. Arenas-Alatorre. *Revista Mexicana de Física*, suplemento I, 50, (2004), pp. 80-84.
- [10] M. Marín, M. H. Ramírez, B. Cruz, E. Henao, *Revista Colombiana de Física* V. 43 (1), (2005) pp. 73-78.
- [11] R. Payerne, *Tesis Doctoral: Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semiconducteurs*. Univ. Joseph Fourier - Grenoble I. (2004).

