

SINTESIS POR PLASMA DE COMPUESTOS DE POLITIOFENO/PLATA-COBRE

^{1,2}J.C. Palacios, ¹G.J. Cruz, ¹M.G. Olayo, ³J. Morales, ³R. Olayo

gcc@nuclear.inin.mx

¹Departamento de Síntesis y Caracterización, ININ, Apdo. Postal 18-1027, CP 11801, D.F., México

²Posgrado en Materiales, Facultad de Química, UAEM, Paseo Tollocan y Colón, CP 50000, Toluca, México.

³Departamento de Física, UAM Iztapalapa, Av. Michoacán y Purísima, Col. Vicentina, CP 09340, D.F., México.

Introducción

La combinación de algunas propiedades características de los materiales, como la conductividad eléctrica en los metales y la baja densidad de los polímeros ha dado lugar a los materiales compuestos polímero-metal [1,2]. Los primeros estudios de estas combinaciones fueron con polímeros que eran considerados como aislantes. Sin embargo, con el creciente desarrollo de los polímeros semiconductores, la combinación de ellos y metales surge con una multitud de variantes sobre la conductividad eléctrica que abre un gran campo de estudio.

La preparación de mezclas polímero-metal incluyen solo la combinación física de ambos materiales. La síntesis por plasma es un mecanismo alternativo para combinar física y químicamente a polímeros y metales, donde los monómeros se polimerizan simultáneamente con procesos de ablación metálica. Los materiales resultantes pueden ser matrices poliméricas con aglomerados metálicos a nivel molecular.

En este trabajo se estudia la síntesis por plasma de compuestos en forma de películas delgadas de politiofeno (PTh) y una aleación de plata-cobre (Ag-Cu). Se estudia la conductividad eléctrica a corriente directa de los compuestos a diferentes fracciones (x) de metal disperso en la matriz polimérica.

Experimental

Los compuestos se sintetizaron por plasma con polimerización y ablación simultánea. La cámara de vacío consiste de un reactor cilíndrico de vidrio de 9 cm de diámetro y 15 cm de largo. El plasma se generó a corriente directa y acoplamiento resistivo. La potencia utilizada fue entre 10 y 15 W, con voltajes entre 800 y 1200 V, mientras que la presión de trabajo se mantuvo en el orden de 3×10^{-2} a 6×10^{-2} mBar. Para efectuar las descargas eléctricas se introdujeron a la cá-

mara dos electrodos planos, uno de acero inoxidable de 6 cm de diámetro y otro de una aleación de 90% plata y 10% cobre de 3.5 cm de diámetro con una separación entre electrodos de 5 mm. Las condiciones del plasma fueron suficientes para un desprendimiento constante del metal del cátodo. Es importante señalar que bajo estas condiciones, las partículas del plasma no desprenden material del electrodo de acero inoxidable, lo que se puede constatar del análisis elemental.

El monómero se alimentó en fase gaseosa. El contenido de Ag-Cu se modifica variando la tasa de alimentación del monómero y la distancia con relación al cátodo. Se sintetizaron compuestos durante 120 y 240 min a 15 W (PTh/Ag-Cu 120 y PTh/Ag-Cu 240, respectivamente). Los análisis se realizaron para películas de compuesto en la zona entre electrodos en el caso de PTh/Ag-Cu 120 y en una zona cercana al cátodo para PTh/Ag-Cu 240. El polímero se sintetizó en las paredes del reactor y sobre sustratos de vidrio. A x pequeña, es posible desprender al compuesto por hinchamiento con solventes y a medida que x aumenta, el hinchamiento del polímero se vuelve poco factible.

La conductividad eléctrica a corriente directa se calculó a través de la resistencia eléctrica como función de la temperatura y se compara con la de películas de politiofeno dopadas con yodo (PTh-I) sintetizadas bajo condiciones similares, en el mismo reactor, a corriente directa y 12 W, pero sin la presencia de metal. También se compara con la conductividad de politiofeno (PTh) sintetizado a 10 W y frecuencia de 13.5 MHz.

Se midió la resistencia eléctrica con un medidor de placas paralelas. Al pasar la corriente eléctrica a través del volumen de la muestra, la conductividad resultante puede ser considerada como representativa de toda la muestra. Se tuvo cuidado de eliminar, mediante calentamiento, el

efecto de la posible absorción de humedad ambiental de la fracción del polímero en los compuestos.

Resultados

Morfología.

Las micrografías muestran la formación de una matriz polimérica grumosa con inclusiones de partículas metálicas de diferente tamaño. La fracción Ag-Cu en el compuesto varía en función de la tasa de alimentación del monómero al reactor.

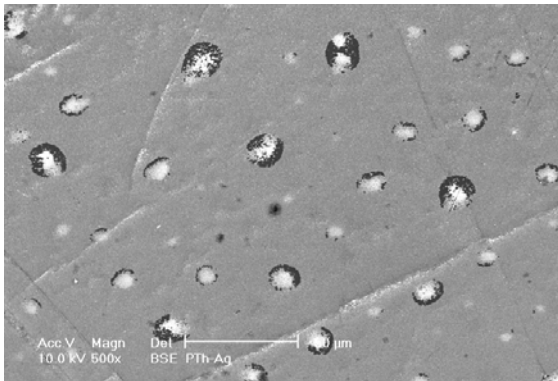


Fig. 1. Superficie de PTh/Ag-Cu 120 a 500x. La micrografía se tomó con electrones retrodispersados. Se observa la formación de partículas metálicas de hasta 10 µm de diámetro.

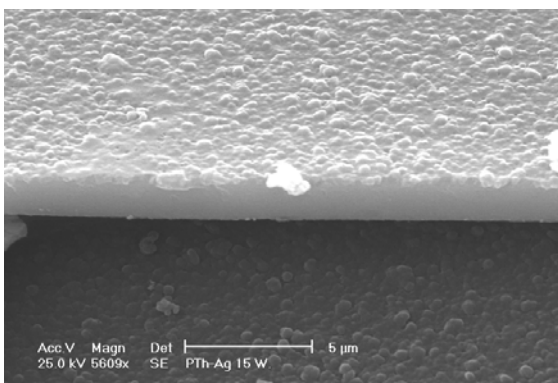


Fig. 2. Perfil de PTh/Ag-Cu 120. La micrografía se tomó con electrones secundarios. Se observa un espesor de película del orden de 2 µm.

En la Fig. 1 se muestra la distribución de partículas metálicas dentro de la matriz de polímero en el PTh/Ag-Cu 120 correspondiente a la zona entre los electrodos. La micrografía se tomó con electrones retrodispersados, lo que permite visualizar la formación de los aglomerados metá-

licos.

En la Fig. 2 se puede observar que el espesor de la película formada es menor al diámetro de los aglomerados metálicos, de alrededor de 2 µm. La distribución de x dentro del reactor no es uniforme, como tampoco lo es el espesor de las películas del compuesto.

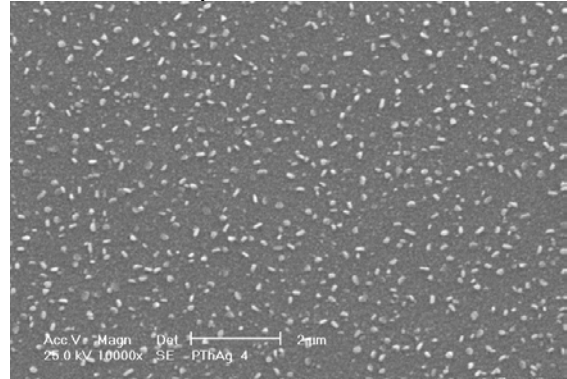


Fig. 3 – Superficie de PTh/Ag-Cu 240 a 10000x. La micrografía se tomó con electrones secundarios. Se observa la formación de partículas metálicas del orden de 0.3 µm.

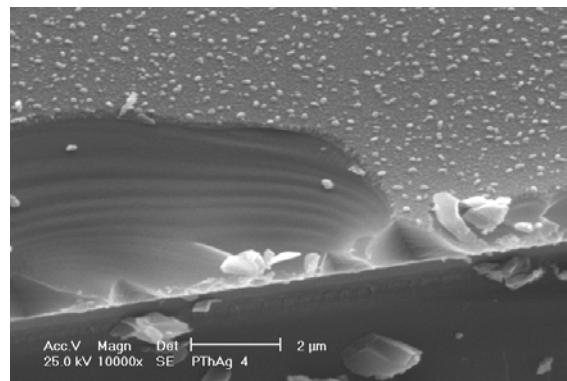


Fig. 4. Perfil de PTh/Ag-Cu 240. La micrografía se tomó con electrones secundarios. Se muestra el crecimiento del compuesto sobre un sustrato de vidrio. El espesor de película es de alrededor de 0.4 µm.

En las Figuras 3 y 4 se muestra la distribución de partículas metálicas en PTh/Ag-Cu 240 correspondientes a una zona separada 5 cm del cátodo. Puede observarse que las partículas metálicas son unas treinta veces más pequeñas, 0.3 µm, al igual que lo es el espesor de la película. Aunque el tiempo de síntesis es el doble en PTh/Ag-Cu 240, el espesor de la película y el tamaño de las partículas metálicas es mucho

mayor en PTh/Ag-Cu 120. Esto revela la importancia de la zona en el reactor en que se realiza la síntesis, de las condiciones del plasma y de la tasa de alimentación del monómero.

En la zona entre electrodos la cantidad de metal es máxima y disminuye en los compuestos a medida que la síntesis se aleja del cátodo. Esto se puede explicar si se toma en cuenta que el compuesto se forma por la condensación de oligómeros y polímeros junto con átomos de metal en las paredes de reactor. La distancia que debe viajar un átomo metálico se incrementa a medida que se aleja del cátodo y la probabilidad de que átomos de metal logren alejarse lo suficiente es menor a la del monómero de seguir polimerizando. Entre más grande es el número de partículas metálicas habrá una mayor facilidad de su aglomeración formando partículas de mayor tamaño. Esto puede explicar el por que los aglomerados de Ag-Cu en el PTh/Ag-Cu 240 sean tan pequeños.

Análisis elemental

La Tabla 1 contiene la composición atómica de los polímeros. Para el caso del PTh/Ag-Cu 240, el análisis elemental de los aglomerados indica la participación de metal con la misma relación de plata a cobre del cátodo. Esto es más evidente en el análisis en zonas con mayor contenido de metal.

Elemento	PTh/Ag-Cu 120	PTh/Ag-Cu 240
C	55.29	30.33
S	30.20	13.02
Ag	6.12	52.24
Cu	—	4.41
O	8.39	—

Tabla 1. Porcentaje atómico promedio de compuestos de PTh.

En el caso de PTh/Ag-Cu 120 la cantidad de Cu es tan baja que el equipo no registra un valor confiable. En el PTh/Ag-Cu 120 aparece una cantidad considerable de oxígeno. Puesto que el espesor de esta película es mayor que la de PTh/Ag-Cu 240, es posible que el oxígeno haya quedado atrapado en la estructura.

Cristalinidad

En la Fig. 5 se muestran los difractogramas tomados a los compuestos polímero-metal. Se observan picos en 38.1° y 44.2° en escala 2θ correspondientes a los planos (1,1,1) y (2,0,0) de la plata. A medida que aumenta la cantidad de metal en el compuesto es menos evidente la cristalinidad del polímero, que al sintetizarse por plasma, pero a radiofrecuencia, indica picos en 12° y 23° . Es evidente que a medida que aumenta la cantidad de Ag-Cu en los compuestos, la intensidad de los planos (1,1,1) de la plata aumenta. También puede notarse que se tiene una superposición de los difractogramas correspondientes al polímero y al metal. Esto indica que los aglomerados son principalmente metálicos.

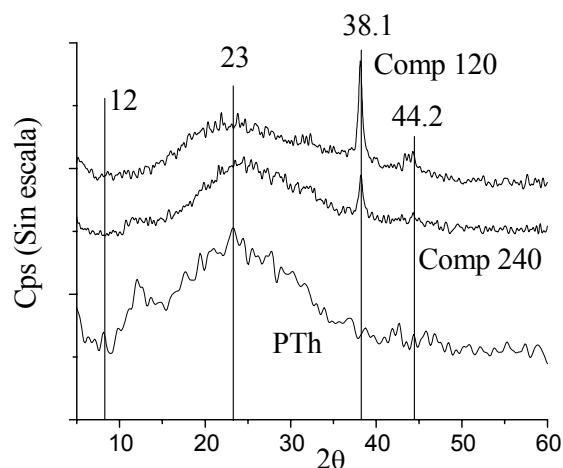


Fig. 5. Difractogramas de compuestos de PTh.

Conductividad eléctrica

En la Tabla 2 se presenta la conductividad a 60 C, la energía de activación y la conductividad hipotética máxima, σ_0 de los compuestos y el PTh dopado y sin dopar. Un dato interesante es el correspondiente a PTh/Ag-Cu 120, en donde σ_0 aumenta una cantidad muy pequeña respecto a los valores de temperatura ambiente, es decir la conductividad es casi constante en el intervalo de temperatura analizado. Se observa también que la conductividad del compuesto es 8 órdenes de magnitud mayor que la del politiofeno sin dopar y 6 órdenes de magnitud superior a la del politiofeno dopado.

La energía de activación de PTh-I y de PTh indica un carácter semiconductor respecto de la

temperatura, aunque la conductividad es baja en ambos caso, del orden de 10^{-8} S/m a 10^{-10} S/m. La energía de activación para los compuestos PTh/Ag-Cu 120 es muy baja, del orden de 10^{-3} eV, lo que indica un comportamiento cercano al metálico.

La Fig. 6 muestra gráficas correspondientes al comportamiento de los compuestos y polímero dopado y sin dopar. Los valores de la Tabla 2 se obtuvieron de esta figura. La resistencia eléctrica de PTh-I y PTh fue tan alta que los datos confiables solo se presentan desde 50 C. A pesar de ello se pueden obtener valores fiables extrapolando las curvas aquí presentadas.

	σ (S/m) (a 60 C)	σ_0 (S/m)	E_g (eV)
PTh/Ag-Cu 240	0.736	11.403	0.079
PTh/Ag-Cu 120	0.0026	0.029	0.0033
PTh-I	2.12×10^{-8}	2.93×10^{-7}	1.002
PTh	5.04×10^{-10}	8.01×10^{-8}	1.4

Tabla 2. Conductividad a 60 C, conductividad hipotética máxima (a temperatura infinita) y energía de activación de PTh sintetizado con diferentes combinaciones.

Conclusiones

Se sintetizaron compuestos de politiofeno con una aleación de plata y cobre. Se formaron agregados metálicos distribuidos en forma más o menos uniforme. La relación de la cantidad de metal en el polímero es función de la posición

en donde se realiza el compuesto respecto a la ubicación del cátodo. El tamaño de los agregados metálicos también es función de este parámetro.

El análisis estructural revela que los agregados metálicos dentro del compuesto son básicamente metálicos con una relación similar de plata a cobre que la del cátodo. La conductividad eléctrica de compuestos metálicos se modifica cuantitativamente y cualitativamente con una fracción relativamente baja de metal (6.2% atómico, 27.2% en peso). En un compuesto con esta proporción de metal la conductividad eléctrica se mantiene prácticamente constante en un intervalo de temperatura de 30 a 100 C. En comparación con politiofeno y politiofeno dopado con yodo sintetizado en condiciones similares la conductividad eléctrica de éste compuesto se incrementa de 6 a 8 órdenes de magnitud.

Agradecimientos

Se agradece la participación de Leticia Carapia del Laboratorio de Microscopia Electrónica del ININ por la ayuda brindada en los análisis SEM y a CONACyT por el apoyo para la realización de este trabajo con el proyecto 33077.

Referencias

- 1 - J. C. Palacios, M. G. Olayo, G. J. Cruz, J. Morales, R. Olayo, International Journal of Polymeric Materials, 51, 529-536, 2002.
- 2 - G. J. Cruz, J. C. Palacios, M. G. Olayo, J. Morales, R. Olayo, Journal of Applied Polymer Science, 93, 1031-1036, 2004.

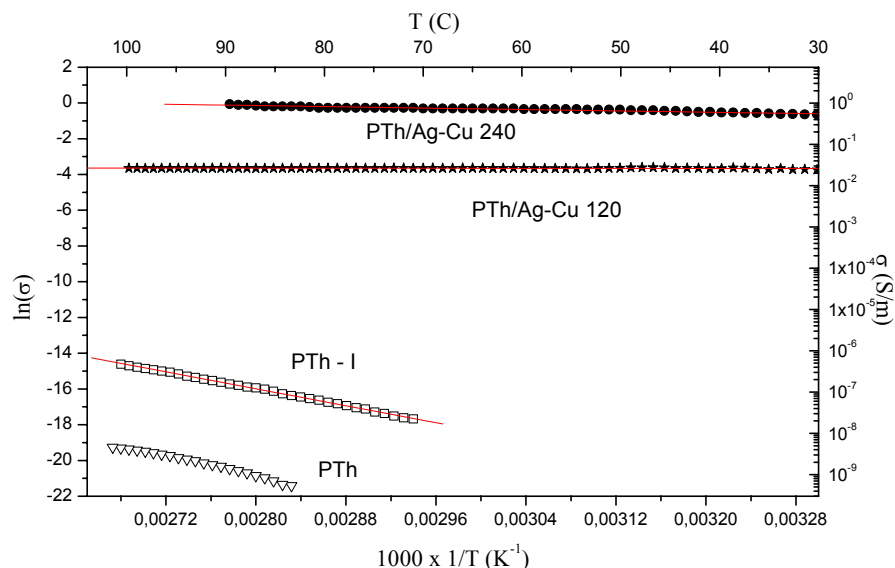


Fig. 6. Conductividad eléctrica de PTh sintetizado a diferentes condiciones en función de la temperatura.