

EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE MAGNETITA SOBRE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE RECUBRIMIENTOS DE POLIPIRROL DEPOSITADOS SOBRE ACERO INOXIDABLE

Effect of the magnetite incorporation on the electrical properties of coatings of polypyrrol deposited on stainless steel

RESUMEN

Un gran número de aplicaciones tecnológicas ha estimulado el interés por el estudio del polipirrol. En el presente trabajo fueron sintetizadas electroquímicamente sobre acero inoxidable 304, películas de polipirrol puras y en presencia de partículas de magnetita. La polimerización fue llevada a cabo empleando como electrolito H_2SO_4 , con y sin la adición de $FeCl_3$, potenciodinámica y galvanostáticamente. Se determinó la influencia de las partículas de magnetita sobre la estructura y propiedades eléctricas de los recubrimientos mediante Sonda Kelvin de Barrido (SKB), por medio de medición de potenciales de electrodo en la interfase polímero/metal y de la topografía de los recubrimientos compuestos.

PALABRAS CLAVES: magnetita, polipirrol, recubrimientos compuestos, sonda kelvin de barrido.

ABSTRACT

A great number of technological applications has stimulated the interest for the study of polypyrrole. In the present work polypyrrole films in the presence of magnetite particles were synthesized electrochemically on stainless steel 304. The polymerization was carried out potentiostatic and galvanostatically using as electrolyte H_2SO_4 , with and without $FeCl_3$. The influence of magnetite particles on the films and the electrical properties of the coatings were determined by the electrode potentials at the polymer/metal interface as well as topography measurements of the composite coatings using Scanning Kelvin Probe (SKP).

KEYWORDS: composite coatings, magnetite, polypyrrole, scanning kelvin probe.

1. 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 MnO_2 [1], V_2O_5 [2], TiO_2 [3], Fe_2O_3 , Fe_3O_4 [4], WO_3 [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 (baterías, celdas de combustibles, sensores, protección contra la corrosión, etc.).

Los POC con partículas de Fe_3O_4 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 nuevas baterías, celdas de combustibles, celdas solares, supercapacitores y materiales magnéticos [6]. Thackeray y colaboradores

PAULA MONTROYA I.

Química
Estudiante de Doctorado en Ciencias Químicas
Universidad de Antioquia
Grupo de Corrosión y Protección
opami634@udea.edu.co

JORGE CALDERÓN G.

Ingeniero Metalúrgico, D.Sc.
Profesor
Universidad de Antioquia
Grupo de Corrosión y Protección
jacalder@udea.edu.co

FRANKLIN JARAMILLO I.

Ingeniero Químico, Ph.D.
Profesor
Universidad de Antioquia
Grupo de Corrosión y Protección
franklinjara@gmail.com

[7], mostraron las posibles propiedades de carga/descarga de los óxidos de hierro, Fe_2O_3 y Fe_3O_4 . Dichas propiedades pueden ser utilizadas para ayudar a mantener el metal base en estado pasivo, pues dichos compuestos pueden participar en las reacciones redox que se presentan entre el metal y el POC, llegando incluso a proteger el metal base [8].

El método más general para obtener esta clase de compuestos es por polimerización directa. W. Chen y colaboradores, por ejemplo, reportaron la obtención química de capas de polipirrol (PPy) sobre nanosferas de Fe_3O_4 con propiedades eléctricas y magnéticas. En la síntesis química se empleó Fenton como oxidante del monómero y polietilenglicol como surfactante para dispersar las partículas de Fe_3O_4 , sin mucho éxito. Ellos observaron que existe un contenido máximo (crítico) de Fe_3O_4 para obtener nanocompuestos con altas conductividades, siendo mayor la conductividad presentada para el Ppy solo. Superada esta concentración de Fe_3O_4 , se observa un decaimiento en la conductividad a valores muy inferiores. Los compuestos PPy- Fe_3O_4 sin

embargo, presentaron mayor estabilidad térmica, estabilidad atribuida a interacciones entre la Fe_3O_4 y las cadenas de PPy [9]. 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 . Por 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 son rodeadas por una coraza cargada positivamente (con Fe^{3+}) que previene así su agregación. El Fe^{3+} actúa adicionalmente como oxidante para polimerizar el monómero de pirrol. Obteniéndose por este método compuestos con una alta conductividad y magnetización saturada [10-11].

García y colaboradores obtuvieron películas compuestas de PPy-óxidos de hierro (Fe_3O_4 y Fe_2O_3) sobre hierro, a diferencia del método anterior, por síntesis electroquímica. La síntesis se realizó en presencia de tetraoxalato de potasio en medio ácido ($\text{pH}=1.7$). En este trabajo se observó que las películas PPy-óxido ofrecían una eficiencia de protección 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 [8].

El presente trabajo reporta la obtención de películas de PPy- Fe_3O_4 sobre acero inoxidable 304 mediante síntesis electroquímica, con y sin la presencia de FeCl_3 como agente dispersante. Se realizó un estudio de superficies de potencial y homogeneidad de los depósitos obtenidos, con miras a comprender los cambios experimentados en las películas cuando se introducen variables como: la presencia o no de un agente dispersante que actúa simultáneamente como oxidante (FeCl_3) del monómero y la aplicación de una corriente constante o por voltametría cíclica (VC).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la síntesis electroquímica de los compuestos PPy- Fe_3O_4 se usó pirrol (GR, Merck), H_2SO_4 y magnetita sintetizada por el método hidrotermal [12]. Todas las soluciones empleadas fueron preparadas con agua ultrapura de conductividad de $0.054 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y desaireadas con N_2 . La síntesis electroquímica se realizó en una celda de tres electrodos. Como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl (0.1M NaCl), láminas de Pt como electrodo auxiliar y discos de acero inoxidable 304 de 15 mm de diámetro, como electrodo de trabajo. Los depósitos se obtuvieron empleando como electrolito en todos los experimentos una solución de H_2SO_4 0.25M, con una concentración de monómero (pirrol) 0.1M. El porcentaje de Fe_3O_4 fue constante (0.06 % P/P) en todos los depósitos en los que se incorporó. En la Tabla 1 se

resumen los experimentos realizados. Antes de cada experimento la lámina de acero fue pulida mecánicamente hasta grado estándar de 600. 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 PGSTA-30 AUTOLAB.

Experimento	Con Fe_3O_4	Con FeCl_3	VC	Galvanostático	
				i =1 mA	i =10 mA
A	-	-	X	-	-
B	X	-	X	-	-
C	X	X	X	-	-
D	-	-	-	X	-
E	X	-	-	X	-
F	X	X	-	X	-
G	-	-	-	-	X

Tabla 1. Esquema de los experimentos realizados.

Las curvas de polarización cíclica de los depósitos obtenidos en los experimentos A, B y C, se trazaron a partir del potencial de circuito abierto (PCA) hasta 1000 mV de sobre-tensión anódica por encima del PCA, posteriormente se procedió a realizar el barrido en el sentido inverso hasta el punto de partida inicial. Se realizaron 5 ciclos a una velocidad de barrido de 50mV/s. En la Figura 1 se presenta un voltamograma típico.

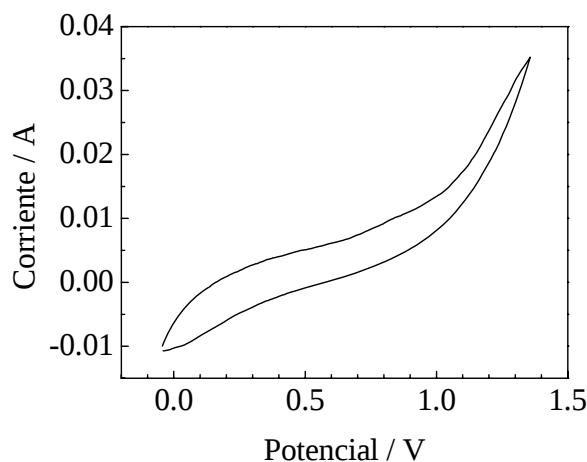


Figura 1. Voltamograma típico de los depósitos obtenidos por voltametría cíclica. Experimento A.

Adicionalmente, se complementó la caracterización de los compuestos obtenidos mediante FTIR usando un espectrómetro infrarrojo Termo, Smart difusse reflectance (Nicolet avator 330 FT-IR) con reflectancia difusa. La presencia de la magnetita en la matriz polimérica se confirmó mediante DRX con ángulo rasante usando un difractómetro Siemens D-5000 variando el ángulo 2θ en el rango de 30° - 100° con un paso de 0.030° cada 5 segundos y radiación de ánodo de Co (Co-K_α). La morfología de los depósitos fue

estudiada con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6500F. Las propiedades eléctricas de las películas fueron evaluadas mediante SKB. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente, con una humedad relativa del 99%, velocidad de barrido de $0.1\mu\text{m/s}$ y un paso de $10\mu\text{m}$. Casi todos los barridos se efectuaron sobre áreas de $1000 \times 1000\mu\text{m}^2$. La punta de prueba (aguja) usada para los análisis por SKB tenía un diámetro de $100\mu\text{m}$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización por FTIR

En la Figura 2 se presentan los espectros correspondientes a los depósitos obtenidos en los experimentos B y F. En el espectro del depósito obtenido en el experimento B, se pueden identificar claramente las bandas características del PPy a 1541 , 1170 , 903 , 784 cm^{-1} . Adicionalmente, se ubican las bandas a 1300 , 1170 y 1089 cm^{-1} correspondientes a vibraciones del enlace C=C-H en el plano y las bandas a 784 y 903 cm^{-1} asociadas a las vibraciones C=C-H fuera del plano. Complementariamente, se pueden identificar las bandas a 1541 y 1456 cm^{-1} típicas de la vibración del anillo de pirrol. Por otro lado, el espectro del depósito obtenido en el experimento F presenta casi todas las bandas características, observándose desplazadas hacia números de onda mayores. Esta diferencia en los espectros obtenidos da indicios de que realmente existe una interacción PPy- Fe_3O_4 que modifica las propiedades del PPy. Al parecer, con la adición de FeCl_3 las partículas de magnetita alcanzan una mejor dispersión sobre la matriz polimérica, como se observó mediante microscopía óptica. De esta forma se ven favorecidas las interacciones (eléctricas) entre el PPy y la magnetita, hecho reflejado en el desplazamiento en el número de onda hacia valores mayores y que se puede asociar con una modificación en la energía de vibración de los enlaces implicados en el compuesto.

3.2 Morfología

En la Figura 3a y 3b se presentan las micrografías tomadas a la película obtenida en el experimento E, lograda galvanostáticamente aplicando una corriente de 1 mA . Se observa claramente en el fondo, Figura 3a, que el polímero se depositó preferencialmente siguiendo las líneas paralelas del pulido de la superficie con pequeños cristales de Fe_3O_4 sobre su superficie. Se presenta además, una tendencia de la magnetita a formar agregados de tamaño variable entre 5 y $10\mu\text{m}$. La Figura 3b es una toma aumentada de un agregado de partículas de Fe_3O_4 compuesta de estructuras esféricas de tamaño no superior a $1\mu\text{m}$. Los depósitos obtenidos con la adición de FeCl_3 no presentan este tipo de agregaciones. De acuerdo a observaciones realizadas por microscopía

óptica, no mostradas en este trabajo, la magnetita presente se encuentra mucho más dispersa. Por otro lado, el FeCl_3 además de actuar como dispersante de las partículas de magnetita [10,11], provocó un efecto indeseado en la solución, al oxidar parcialmente el monómero de pirrol.

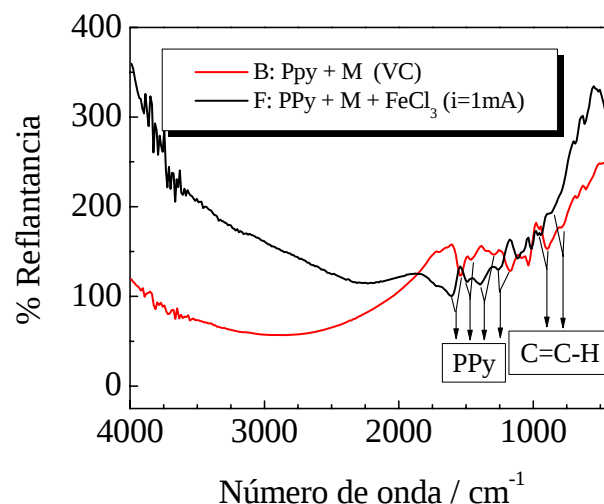


Figura 2. Espectro IR de los compuestos obtenidos en los experimentos B y F.

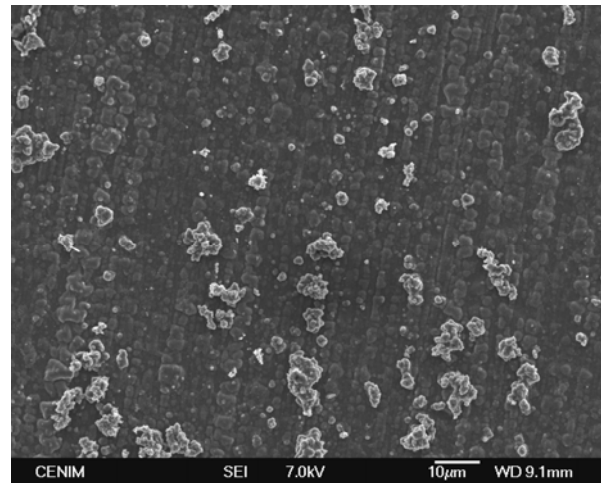


Figura 3a. Micrografía SEM de depósito de PPy con partículas de Fe_3O_4 incorporadas, sin presencia de FeCl_3 . Depósito obtenido galvanostáticamente a una corriente de 1 mA . Experimento E.

Durante el proceso de síntesis en presencia de FeCl_3 , se observa una competencia en la polimerización del pirrol; así, parte del pirrol experimenta una oxidación química, observándose formación de PPy que precipita en el fondo de la celda y adicionalmente una polimerización electroquímica causada por la aplicación de un potencial o corriente anódicos que posibilitan la formación de PPy

sobre la superficie del acero.

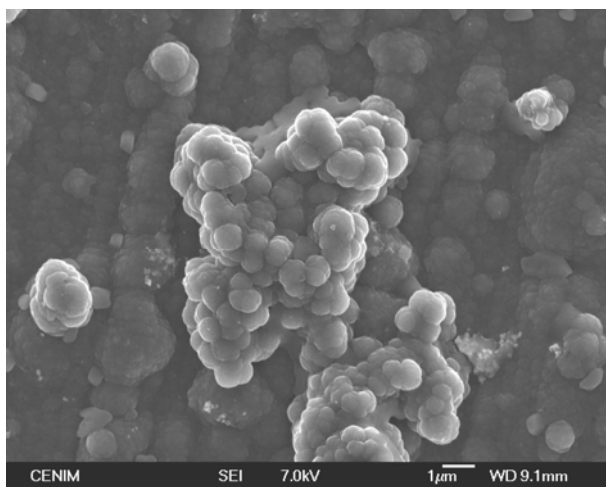


Figura 3b. Micrografía SEM aglomerado de partículas de Fe_3O_4 de depósito de PPy con partículas de Fe_3O_4 incorporadas, sin presencia de FeCl_3 . Depósito obtenido galvanostáticamente a una corriente de 1 mA. Experimento E.

3.3. Composición

En la Figura 4 se presentan los difractogramas de los depósitos obtenidos en los experimentos E y F. Se observan 4 señales importantes de gran intensidad, atribuidas a la austenita, componente principal del sustrato de acero inoxidable. Adicionalmente se presenta la señal característica mayoritaria de la Fe_3O_4 a $2\theta = 41.46^\circ$. Sin embargo, no se observó una diferencia importante en los depósitos de los dos experimentos analizados.

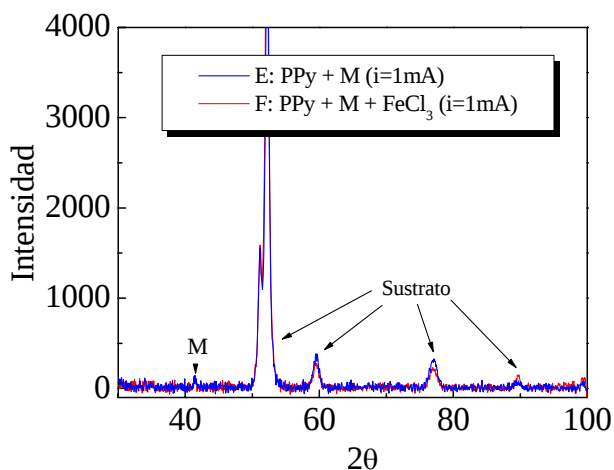


Figura 4. Patrón de DRX de los compuestos PPy- Fe_3O_4 obtenidos en los experimentos E y F.

3.4 Características eléctricas y topográficas de los recubrimientos

En las Figura 5, 6 y 7 se presentan las superficies de potencial y las topografías correspondientes a los depósitos obtenidos en los experimentos A, B y C respectivamente, evaluadas con SKB.

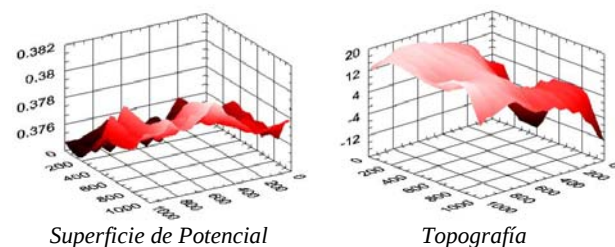


Figura 5. Experimento A

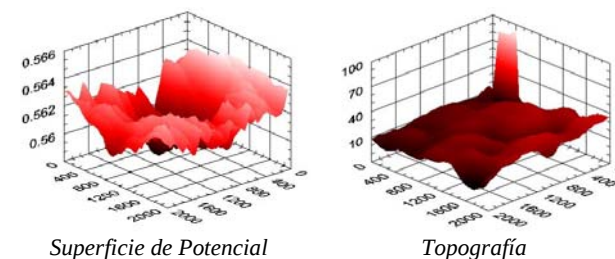


Figura 6. Experimento B

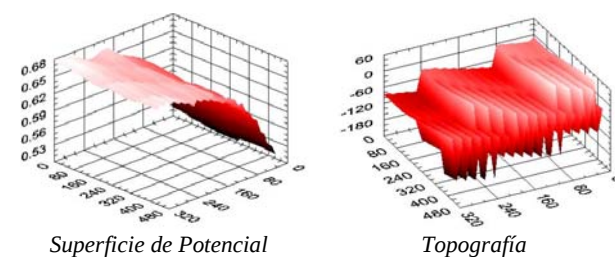


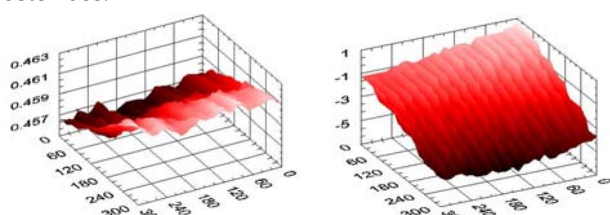
Figura 7. Experimento C

El potencial del acero inoxidable 304 sin recubrir, introducido en la cámara de la sonda kelvin por un tiempo no mayor de 4 horas, a una temperatura de 25°C y a una humedad relativa del 99%, osciló aproximadamente entre 0.370-0.320 V. Al observar las superficies de potencial de las Figuras 5, 6, 7, se puede notar que cuando el sustrato está recubierto solo con PPy por VC, experimento A, no se aprecia un cambio considerable en el potencial del nuevo sistema polímero/metal, caso contrario a lo observado cuando la matriz polimérica es modificada con la incorporación de Fe_3O_4 y más aun con la adición de FeCl_3 , experimentos B y C, donde se observa un incremento considerable (200 mV aprox.) en la superficie de potencial, alcanzando valores superiores a los 560 mV. En cuanto a las topografías presentadas se puede observar que el orden descendiente de homogeneidad en las películas se presentó así: experimento A, B y C respectivamente. En el depósito obtenido en el experimento C, Figura 7, se pueden apreciar oscilaciones en magnitud absoluta de hasta 240 μm , provocando incluso choques persistentes de la punta de prueba de la sonda contra la superficie heterogénea del

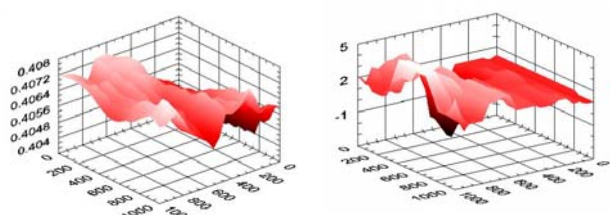
depósito. En la Figura 6, experimento B, se presentan variaciones de hasta 40 μm .

En las superficies de potencial de los depósitos obtenidos galvanostáticamente, experimentos D, E, F y G correspondientes a las Figuras 8, 9, 10 y 11 respectivamente, se puede observar una gran similitud en los valores de potencial alcanzados para el sistema polímero/metal, con potenciales oscilantes entre 400 y 470 mV aproximadamente, para todos los compuestos, incluso con y sin la adición de FeCl_3 . Al parecer, existe una fuerte influencia de la técnica de deposición (galvanostática o potenciodinámica) sobre las características de los recubrimientos obtenidos. En cuanto a las topografías presentadas, se puede concluir que por esta técnica, todos los depósitos presentan una alta homogeneidad, incluso para aquellos que contienen Fe_3O_4 sin la adición de FeCl_3 , lo cual induce a la formación de agregados que podrían alterar la homogeneidad de los recubrimientos.

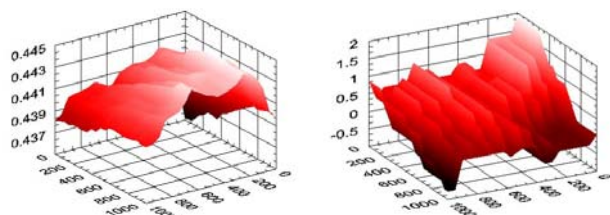
En las películas de Ppy obtenidas en los experimentos D y G galvanostáticos, Figuras 8 y 11 respectivamente, cuya diferencia es la corriente aplicada durante la electrodeposición, no se observan diferencias apreciables entre uno y otro, indicando que tal vez, un diferencia de 9 mV no alterarán las características de los compuestos obtenidos.



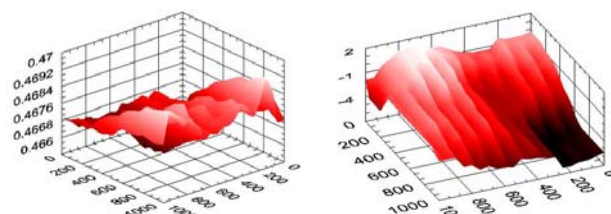
Superficie de Potencial Topografía
Figura 8. Experimento D



Superficie de Potencial Topografía
Figura 9. Experimento E



Superficie de Potencial Topografía
Figura 10. Experimento F



Superficie de Potencial Topografía
Figura 11. Experimento G

Una de las razones por las cuales se puede presentar la variación en la homogeneidad de los recubrimientos, en cuanto a la técnica de deposición, puede ser debida a que cuando la síntesis se hace aplicando una corriente constante de 1 mA, la formación del recubrimiento se hace de una manera más lenta, permitiendo así, una acomodación mayor de las cadenas poliméricas siguiendo las líneas paralelas del pulido del sustrato metálico, mientras que cuando se hace por VC, a una velocidad de 50 mV/s, no hay tiempo suficiente para que el monómero polimerice de una manera ordenada, obteniéndose así, películas con mayor grado de heterogeneidad.

En la Figura 12 se presentan las superficies de potencial y de topografía de un defecto del recubrimiento con los respectivos sistemas de referencia. Puede observarse como una burbuja en el recubrimiento está acompañada por un aumento en el potencial, lo cual es de esperarse puesto que el sustrato tiene un potencial inferior al del sistema recubrimiento-sustrato. De esta manera la SKB se constituye en una técnica muy útil para evaluar y caracterizar los defectos de un recubrimiento.

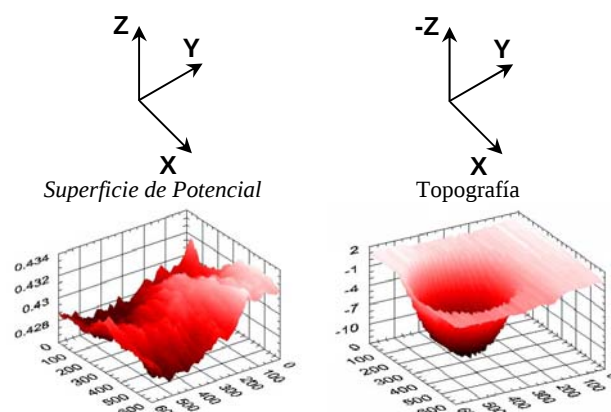


Figura 12. Evaluación de zona con imperfecto del recubrimiento obtenido en el experimento F

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante SKB los recubrimientos de polipirrol desplazan el potencial del sustrato hacia valores más positivos, al parecer este fenómeno es acentuado por la presencia de magnetita en el polímero. De acuerdo a esto, el recubrimiento de polipirrol actúa como un cátodo polarizando

anódicamente el sustrato de acero inoxidable y muy posiblemente otorgándole una protección anticorrosiva. La película pasiva del acero podrá verse reforzada por la polarización que le otorga el recubrimiento de polipirrol.

4. CONCLUSIONES

La presencia de FeCl_3 en el proceso de síntesis favorece la dispersión de las partículas de magnetita, facilitando una mayor distribución de ésta en la matriz polimérica, sin embargo, presenta la desventaja de actuar simultáneamente como agente oxidante del monómero en solución, compitiendo con la oxidación electroquímica. Desventaja que se ve reflejada en una disminución del rendimiento en el proceso de síntesis.

Al parecer, existe una fuerte influencia de la técnica de deposición sobre las características de los recubrimientos compuestos $\text{PPy-Fe}_3\text{O}_4$ obtenidos. Los recubrimientos obtenidos galvanostáticamente presentaron mayor homogeneidad eléctrica y topográfica que los obtenidos potenciodinámicamente. El recubrimiento de polipirrol actúa como un cátodo polarizando anódicamente al sustrato de acero inoxidable y muy posiblemente otorgándole una protección anticorrosiva. La presencia de magnetita, al parecer, acentúa dicho efecto. La película pasiva del acero podrá verse reforzada por la polarización que le otorga el recubrimiento de polipirrol.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales –CENM–, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas –CENIM– de Madrid, Colciencias y a la Red Alfa de la Unión Europea por el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Kuwabata, A. Kishimoto, T. Tanaka, and H. Yoneyama, "Electrochemical Synthesis of Composite Films of Manganese Dioxide and Polypyrrole and Their Properties as an Active Material in Lithium Secondary Batteries". *J. Electrochem. Soc.*, 141, 10, pp. 10-15, 1994.
- [2] G. J. F. Demets, F. J. Anaissi, H. E. Toma, "Electrochemical properties of assembled polypyrrole/ V_2O_5 xerogel films". *Electrochim. Acta*, 46, 4, pp. 547-554, 2000.
- [3] C. A. Ferreira, S. C. Domenech, and P. C. Lacaze, "Synthesis and characterization of polypyrrole/ TiO_2 composites on mild steel". *J. Appl. Electrochem.* 31, pp. 49-56, 2001.
- [4] R. Partch, S. G. Gangolli, E. Matijevic, W. Cai, and S. Aaraj, "Polypyrrole-ferrous oxide conducting nanocomposites I. Synthesis and characterization". *European Polymer Journal*, 35, pp. 1985-1992, 1999.
- [5] H. Yoneyama and Y. Shoji, "Incorporation of WO_3 into Polypyrrole, and Electrochemical Properties of the Resulting Polymer Films". *J. Electrochem. Soc.*, 137, 12, pp. 3826-3830, 1990.
- [6] E. A. McNally, I. Zhitomirsky, D. S. Wilkinson. "Cathodic electrodeposition of cobalt oxide films using polyelectrolytes". *Mater. Chem. Phys.* 91, 2-3, pp. 391-398, 2005.
- [7] M. M. Thackeray, W. I. F. David and J. B. Goodenough, "Structural characterization of the lithiated iron oxides $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x < 2$)". *Mater. Res. Bull.*, 17, 6, pp. 785-793, 1982.
- [8] B. Garcia, A. Lamzoudi, F. Pillier, H. Nguyen Thi Le and C. Deslouis, "Oxide/polypyrrole composite films for corrosion protection of iron". *J. Electrochem. Soc.* 149, 12, pp. B560-B566, 2002.
- [9] W. Chen, X. Li, G. Xue, Z. Wang and W. Zou. "Magnetic and conducting particles: preparation of polypyrrole layer on Fe_3O_4 nanospheres". *App. Surface Sc.*, 218, pp. 215-221, 2003.
- [10] A. Chen, H. Wang, B. Zhao and X. Li. "The preparation of polypyrrole- Fe_3O_4 nanocomposites by the use of common ion effect". *Synthetic Metals*, 139, 2, pp. 411-415, 2003.
- [11] A. Chen, H. Wang and X. Li. "Influence of concentration of FeCl_3 solution on properties of polypyrrole- Fe_3O_4 composites prepared by common ion absorption effect". *Synthetic Metals*, 145, 2-3, pp. 153-157, 2004.
- [12] Y. Okano, T. Nakamura, "Hydrothermal synthesis of aluminum bearing magnetite particles". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 139, pp. 279-285, 1998.