

UNIVERSIDAD DE SONORA

**DIVISIÓN DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y
MATERIALES**

**Síntesis y Caracterización de Materiales Metálicos Nanoestructurados y
su Utilización en la Preparación de Materiales Compuestos con Polímeros
Electroconductores**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el grado de

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN POLÍMEROS Y MATERIALES

Presenta:

EDUARDO ANTONIO LARIOS RODRÍGUEZ

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABLAS	iv
RESUMEN	v
CAPITULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	3
CAPITULO II: ANTECEDENTES.....	4
2.1 Materiales nanoestructurados.....	4
2.1.1 Métodos de preparación de nanopartículas.....	4
2.1.2 Preparación de nanopartículas bimetálicas Au-Cu.....	4
2.1.3 Sistemas coloidales autoasociativos.....	5
2.1.4 Micelas inversas agua/NaAOT/isooctano.....	5
2.1.5 Proceso de intercambio	7
2.2 Polímeros conductores	8
2.2.1 Polianilina.....	8
2.2.2 Mecanismo de conducción.....	9
2.3 Biosensores conductimétricos	11
2.4 Materiales Compuestos.....	11
2.4.1 Métodos de preparación.....	12
CAPITULO III: METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	13
3.1 Métodos de síntesis	13
3.1.1 Síntesis de nanopartículas de oro.....	13
3.1.2 Síntesis de nanopartículas oro-cobre.....	14
3.2 Caracterización de las nanopartículas.....	15
3.2.1 Caracterización por UV-Vis.....	15
3.2.2 Caracterización por MET.....	15

3.3 Síntesis de perclorato de Polianilina (PanClO ₄).....	16
3.4 Preparación de los materiales compuestos.....	17
3.5 Caracterización de los materiales compuestos.....	19
3.5.1 Propiedades eléctricas.....	19
3.5.2 Microscopia electrónica de barrido.....	19
3.6 Sensibilidad al peróxido de hidrógeno.....	19
3.7 Sensibilidad al hidróxido de amonio.....	20
 CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	 21
4.1 Caracterización de las nanopartículas de oro.....	21
4.1.1 Caracterización mediante UV/Visible.....	21
4.1.1.1 Sistema NaAOT/isooctano/agua-AuCl ₄ , Au 0.6 mmolar.....	21
4.1.1.2 Sistema NaAOT/isooctano/agua-AuCl ₄ , Au 0.4 mmolar.....	22
4.1.2 Caracterización mediante MET.....	25
4.2 Caracterización de las nanopartículas de oro-cobre.....	30
4.2.1 Caracterización mediante UV/Visible.....	30
4.2.1.1 Método 1.....	30
4.2.1.2 Método 2.....	32
4.2.2 Caracterización mediante MET.....	34
4.4 Caracterización de los materiales compuestos.....	39
4.4.1 Morfología	39
4.4.2 Propiedades eléctricas.....	39
4.4.3 Sensibilidad al peróxido de hidrógeno.....	41
4.4.4 Sensibilidad al hidróxido de amonio.....	43
 CONCLUSIONES.....	 46
 BIBLIOGRAFÍA.....	 48

LISTA DE FIGURAS

1	Representación esquemática del tensoactivo AOT.....	6
2	Estados de oxidación de la polianilina.....	9
3	Esquema de la síntesis de las nanopartículas de oro utilizando el sistema micelar autoasociativo Na(AOT)/agua/ isooctano.....	14
4	Esquema del montaje utilizado para la síntesis de la polianilina.....	17
5	Esquema del procedimiento empleado en la preparación de las películas compuestas.....	18
6	Espectros de nanopartículas de oro, utilizando una concentración de oro de 0.6 mM (a) sistema sin reducir,(b) tomado \approx 1min después de la reducción, (c) después de 5 minutos, (d) a los 10 minutos de reacción, (e) después de 15 minutos y (f) después de 30 minutos.....	22
7	Espectros UV-Visible de la dispersión de nanopartículas de oro, para una concentración de oro de 0.4 mM. (a)sistema sin reducir,(b) tomado \approx 1 min después de la reducción, (c) después de 1 hr, (d) después de 2 hrs de reacción, (e) después de 3 hrs de reacción, (f) después de 4 hrs de reacción y (g) despuésde 6 hrs de reacción.....	24
8	Imagen de MET y de simulación de un partícula de oro de forma decaedraal....	26
9	Imagen de MET y de simulación de una partícula de oro de morfología icosaedraal.....	26
10	Micrografía obtenida por MET de una muestra de nanopartículas de oro, para una concentración de oro de 0.4 mmolar, la muestra fue obtenida 1 minuto después de la reacción de reducción luego de ser pasivadas con dodecanetiol.....	27
11	Distribución de tamaño de partícula de la micrografía de la muestra de nanopartículas de oro, con una concentración de oro 0.4 mmolar.....	28

12	Micrografías obtenidas MET de alta resolución de partículas de oro, para una concentración de oro de 0.4 mmolar. La muestra fue obtenida 10 minutos después de la reducción luego de ser pasivada con dodecantiol.....	29
13	Espectros de absorción de una dispersión de nanopartículas de Cu-oro.....	31
14	Espectros de absorción muestran la dispersión de nanopartículas de oro-cobre	33
15	Micrografía obtenida por MET de una muestra de partículas de oro-cobre.....	36
16	La gráfica muestra la distribución de tamaño de partícula de una muestra de partículas del sistema de reacción $\text{Cu}(\text{AOT})_2\text{-NaAOT/isooctano/agua-AuCl}_4$ con una concentración de Au 0.4 mmolar y de Cu 0.4 mmolar.....	37
17	La micrografía muestra las imágenes de alta resolución de (a) una partícula de oro-cobre empleando el método 1.....	38
18	La figura muestra la micrografía de MEB de la sección transversal película de PBMA al 13% de polianilina con nanopartículas de oro.....	40
19	La figura muestra la micrografía de MEB de la sección transversal película de PBMA al 13% de polianilina sin nanopartículas.....	40
20	La grafica muestra el cambio en la resistencia eléctrica a diferentes concentraciones de una solución de H_2O_2 en agua.....	43
21	La grafica muestra el cambio en la resistencia eléctrica a diferentes concentraciones de una solución de NH_4OH	45

LISTA DE TABLAS

1	Dependencia del radio(\AA) de las micelas en función de W.....	7
2	Muestra los resultados de la conductividad eléctrica de diferentes películas....	41

RESUMEN

En el presente trabajo se presentan los resultados de la preparación y caracterización de materiales compuestos: materiales nanoestructurados/Polímero electroconductor/matriz termoplástica.

Para esto se sintetizaron nanopartículas de oro y nanopartículas de oro-cobre, empleando sistemas coloidales auto-asociativos como medio de reacción para llevar a cabo la reacción de reducción de los iones metálico de oro y de cobre.

Para la síntesis de las nanopartículas bimetalicas oro-cobre se emplearon dos métodos de reducción. Un método consistió en llevar a cabo la reacción de reducción de los iones en forma no simultanea y en el otro método la reacción de reducción de los iones se llevo a cabo en forma simultanea.

También se sintetizó perclorato de polianilina mediante la polimerización oxidativa de la anilina, para llevar a cabo la preparación de las películas del material compuesto. En la preparación de los materiales compuestos se utilizó poli(vinil etil eter) (PVVE) y poli(vinil metil eter) (PVME) como dispersante. El porcentaje de polianilina empleado fue de 13 % en peso. La cantidad de nanopartículas empleadas en los materiales compuestos fue de 2 y 8% en peso.

La caracterización de las nanopartículas metálicas se realizó mediante Espectroscopia UV-Visible y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopía, Electronica de Transmisión de alta resolución .

Los materiales compuestos se caracterizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y mediante mediciones de la conductividad eléctrica. Finalmente en base a los cambios en la resistencia eléctrica de los materiales compuestos, se llevó a cabo el estudio de la sensibilidad al peróxido de hidrógeno y al hidróxido de amonio.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

Los materiales a escala nanoscópica han sido objeto, en los últimos años, de un notable interés, tanto desde el punto de vista de la investigación básica como de la investigación aplicada. Las investigaciones actuales en nanotecnología se centran en objetivos básicos, como la síntesis y caracterización de nanoestructuras, sus propiedades mecánicas, eléctricas, su estabilidad química y su respuesta frente a diversos estímulos.

Se debe destacar, en el caso de sistemas nanoestructurados, que el comportamiento de partículas de dimensiones nanoscópicas, depende drásticamente de las dimensiones, forma, distancia entre-partículas así como de la naturaleza de la matriz (conductora o aislante) en la cual las nanopartículas se encuentran dispersas y por medio de la cual se transmiten las interacciones entre partículas aisladas.

Actualmente se desarrollan técnicas que permiten almacenar mil veces más información en un disco duro de una computadora mucho más pequeña que una tradicional. La nanotecnología está reemplazando a la microelectrónica por que aumenta la confiabilidad de la información que guarda, la capacidad de almacenar y disminuye ostensiblemente el tamaño de cualquier componente o equipo tecnológico.

La incorporación de nanopartículas metálicas en matrices poliméricas es una área de gran interés en la actualidad debido a las potenciales aplicaciones de estos materiales compuestos en diversos campos tales como biomedicina, electrocatálisis, electrónica, óptica, almacenaje de información [1-3], etc. En este sentido los polímeros conductores son especialmente empleados para su uso como matriz para recibir las nanopartículas metálicas debido a sus aplicaciones potenciales en catálisis, sensores químicos, etc. Ya que estos proveen un medio para el flujo de cargas eléctricas a través de la matriz [4].

Por otra parte, la investigación en el campo de los polímeros conductores se ha desarrollado en las últimas décadas, iniciando con los trabajos realizados por H. Shirakawa con el poliacetileno[5]. Desde entonces se ha venido desarrollando un gran esfuerzo en investigación que ha conducido por una parte, al conocimiento de los mecanismos de transporte de carga en materiales orgánicos y por otro lado, a la mejora de sus propiedades. Estos esfuerzos han tenido

como resultado la obtención de una serie de nuevos materiales orgánicos conductores y semiconductores.

Algunos de los polímeros conductores más estudiados son el polipirrol, polianilina y politiofeno, sin embargo, estos polímeros conductores extrínsecos no son estables al aire, tampoco son fácilmente procesables, esto último debido a sus pobres propiedades mecánicas. Por otro lado se han alcanzado buenos resultados mezclando estos polímeros conductores extrínsecos con polímeros tradicionales, para formar materiales compuestos poliméricos electroconductores, con mejores propiedades mecánicas[6,7].

Los valores de conductividad eléctrica alcanzados en los polímeros electroconductores, van desde los valores típicos de un material semiconductor ($\approx 10^{-5}$ S/cm) hasta los valores de conducción comparables con materiales conductores metálicos ($> 10^4$ S/cm).

En el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, se ha trabajado en la síntesis y caracterización de polímeros conductores. Se ha investigado fundamentalmente sobre el polipirrol y la polianilina. Entre los estudios realizados, en 1989 Inoue y Co. reportaron la síntesis del polipirrol usando como agente oxidante el perclorato de cobre(II) y acetonitrilo como solvente[8].

Posteriormente con el objetivo de desarrollar aplicaciones de los polímeros sintetizados, se estudió el comportamiento de las mezclas de polipirrol y polianilina con diferentes termoplásticos, encontrándose buenos resultados al estudiar las mezclas del termoplástico policloruro de vinilo carboxilado con polipirrol, y el termoplástico poli(n-butilmetacrilato) con polianilina[6,7].

En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas metálicas de oro y nanopartículas bimetalicas cobre-oro, las cuales son sintetizadas utilizando sistemas coloidales autoasociativos como medio de reacción para el control del tamaño de las nanopartículas[9-12]. Las nanopartículas metálicas o las bimetalicas son incorporadas a una matriz polimérica compuesta de una mezcla de polianilina(PAn) y poli(n-butil metacrilato) PBMA, la polianilina aporta las propiedades conductoras mientras que el termoplástico PBMA le confiere las propiedades mecánicas adecuadas a la película para su procesabilidad macroscópica.

Los materiales compuestos preparados en este trabajo han sido realizados mediante el método de 'casting' o evaporación de solventes a temperatura ambiente. También se evaluó la posibilidad de su uso como sensores de peróxido de hidrógeno y amoníaco.

1.2 Objetivos

- Sintetizar nanopartículas de oro y oro-cobre utilizando como sistema de reacción las fases que forman los sistemas coloidales autoasociativos formados por tensoactivo, aceite y agua.
- Realizar la caracterización de los materiales nanoestructurados mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) y espectroscopía UV-Visible.
- Utilizar los materiales nanoestructurados en la formación de materiales compuestos nanopartículas-polímero, así como desarrollar la caracterización de los materiales compuestos mediante microscopía electrónica de barrido y mediciones de conductividad eléctrica.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2.1 Materiales nanoestructurados

2.1.1 Método de preparación de las nanopartículas

Existen en la actualidad una gran variedad de métodos para sintetizar materiales a escala nanoscópica. En este trabajo se emplean sistemas coloidales autoasociativos como sistema de reacción, para llevar a cabo la reducción de los iones metálicos, la nucleación y el crecimiento de las partículas[9-13]. Para esto, se utiliza el medio acuoso confinado en el centro de las micelas inversas formadas por el sistema NaAOT/agua/isooctano.

La forma y el tamaño de las nanopartículas metálicas es influenciada directamente por las características de las micelas. A su vez la forma y tamaño de las micelas es gobernada principalmente por la energía libre de la curvatura y esta es determinada por la constante elástica y la curvatura de la membrana de tensoactivo. La elasticidad de la membrana no solo depende del tipo de tensoactivo empleado, sino también de la presencia de aditivos como alcoholes, electrolitos, copolímeros, etc.[14]

En la actualidad estos sistemas se han empleado para sintetizar principalmente nanopartículas esféricas de diferentes materiales y en algunos casos nanopartículas cilíndricas, en estos casos se asume que el tamaño y forma de la micela funciona como un molde en la síntesis de estos materiales.

El uso de sistemas coloidales autoasociativos para la síntesis de materiales nanoestructurados tiene la ventaja de ser un método sencillo, barato, no utiliza equipos sofisticados ni condiciones físicas extremas y permite controlar el tamaño y forma de las partículas.

2.1.2 Preparación de nanopartículas bimetálicas Au-Cu

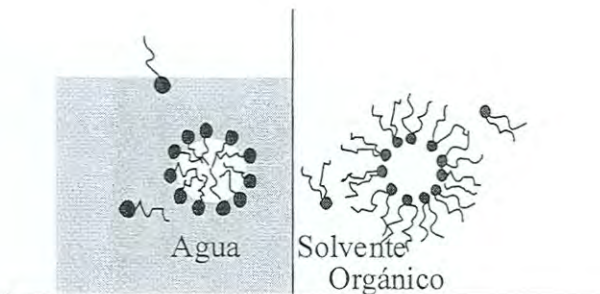
La síntesis de nanopartículas bimetálicas Au-Cu no ha sido muy estudiada debido a sus dificultades en el control de la síntesis y de la caracterización de estos materiales. En la actualidad se han reportado algunos trabajos como los de Sangregorio y Co.[12] en este trabajo se reporta la síntesis de nanopartículas de Au-Cu empleando sistemas de micelas inversas. Por otra parte, Min-

Joo Kim y Co. reportaron la síntesis de nanopartículas de Au-Cu en cloroformo para varias relaciones Au:Cu, en este trabajo la caracterización se llevó a cabo mediante espectroscopia UV-Visible, TEM y XPS [15], en estos trabajos el procedimiento de reducción de los iones metálicos se lleva a cabo en forma simultánea, de esta manera obtienen nanopartículas de aleaciones metálicas. En este trabajo se llevará a cabo la reducción de los iones de cobre y los iones de oro en forma no simultánea intentando obtener un material compuesto, es decir obtener nanopartículas con un centro de cobre y un recubrimiento de oro.

2.1.3 Sistemas coloidales autoasociativos

Las mezclas de aceite y agua son inestables pero se pueden estabilizar mediante la adición de un tensoactivo o surfactante (**SURFace ACTIVE AgeNT**). Estos se alojan en la interfase agua-aceite, produciendo una disminución de la tensión interfacial. Los tensoactivos son constituidos de moléculas anfifílicas, es decir tienen una parte hidrofóbica soluble en el aceite y una parte hidrofílica soluble en el agua.

Un tensoactivo en solución puede formar estructuras organizadas espontáneamente, como resultado de la agregación de sus moléculas. Cuando la solución está constituida esencialmente de un medio polar, se comprueba que los agregados están formados de un centro hidrofóbico rodeado por los grupos polares, estas son las micelas directas. Al contrario, si el medio es no-polar, se observa una organización inversa, donde el centro de la micela está formado por las cabezas polares, y son aisladas del solvente circundante por las cadenas hidrofóbicas, estos agregados son llamados micelas inversas [16].



Esquema de una micela normal y de una inversa.

2.1.4 Micelas inversas de agua/NaAOT/isooctano

El AOT o bis(2-etilhexil)sulfosuccinato es uno de los tensoactivos más empleados en el estudio de sistemas micelares inversos, es soluble en un gran número de solventes no polares en un amplio dominio de concentraciones formando micelas inversas, esto es debido principalmente a que su estructura en forma de cono truncado (fig. 1), tiene el diámetro mayor en la parte hidrofóbica del cono. El AOT es un tensoactivo aniónico y está constituido de una doble cadena ramificada (parte hidrofóbica relativamente corta, 12 Å) seguida de una cabeza polar aniónica bastante voluminosa 60 Å³ (parte hidrofílica) [17].

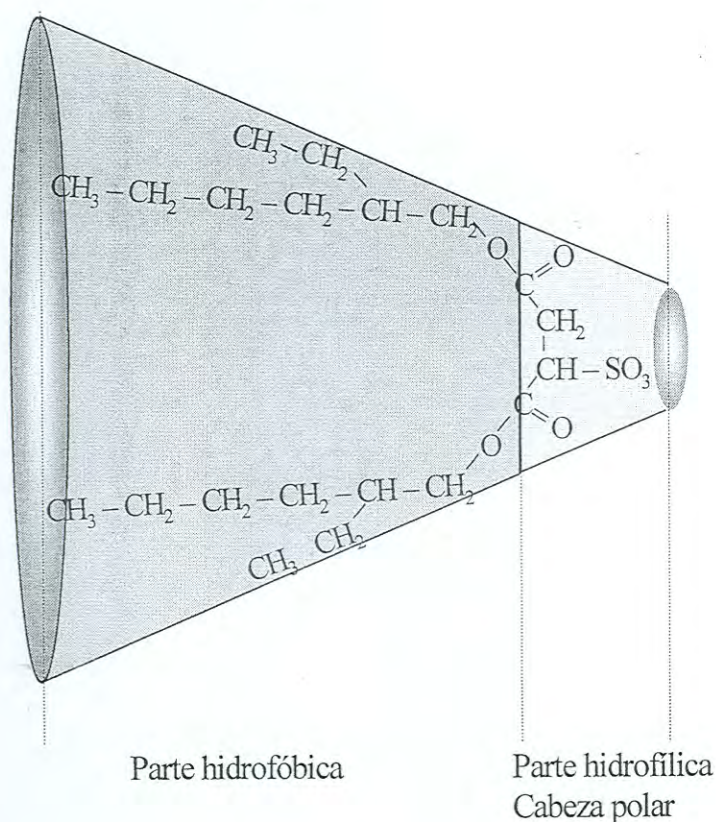


Figura 1. Representación esquemática del tensoactivo AOT.

En solución en un alcano, el AOT puede dispersar relativamente grandes cantidades de agua, las microemulsiones obtenidas son óptimamente claras y de baja viscosidad. La cantidad de agua dispersada suele ser cuantificada mediante la siguiente expresión:

$$W = [H_2O]/[AOT]$$

La estructura de estas microemulsiones ha sido estudiada por numerosos autores utilizando diversas técnicas de análisis: fluorescencia[17], dispersión de luz[19], dispersión de rayos X a ángulos pequeños[20] y dispersión de neutrones[21]. Se han utilizado una gran variedad de solventes: heptano, decano, ciclohexano, isooctano y tolueno. Todos estos estudios sugieren que las micelas inversas de AOT forman agregados esféricos y monodispersos. Además, estos trabajos muestran que el tamaño de las micelas es proporcional al contenido de agua (W), como se presenta en la tabla 1[22].

Tabla1. Dependencia del radio(Å) de las micelas en función de W.

W	5	10	15	20	25	30	35	40	45
R(A)	17.6	28.3	37.8	48.8	57.8	67.1	75	82.4	88.2

2.1.5 Proceso de intercambio

Las micelas son agregados dinámicos con frecuentes colisiones entre si. Como consecuencia de estas colisiones, el contenido de estas microfases puede ser intercambiado. De esta manera, de la mezcla de dos microemulsiones que contienen respectivamente los reactantes A y B (solubles en agua) se obtiene el producto C. Los reactivos inicialmente atrapados en las diferentes microfases entran en contacto para reaccionar, este proceso de intercambio dura entre 0.1 ms y 10ms [23].

2.2 Polímeros conductores

Un polímero conductor extrínseco se consigue por inclusión de un dopante en un polímero aislante, el cual sirve como matriz huésped de una carga conductora. Las conductividades varían en función de la cantidad de carga incluida en el polímero. La expansión de estos polímeros conductores extrínsecos ha venido determinada principalmente por el desarrollo de la electrónica.

La conversión de un polímero ordinario de material aislante a conductor debe primeramente a la presencia de una conjugación extendida y deslocalizada originada por la superposición de los electrones de los orbitales π . Otra condición necesaria es la oxidación o reducción del polímero. La oxidación, llevada a cabo por una especie química, genera una cadena de polímero cargada positivamente y asociada a un anión. De forma análoga, la reducción genera una carga negativa a lo largo de la cadena con el catión asociado. Este proceso es conocido como dopaje y las especies aniónicas o catiónicas incorporadas se identifican como dopantes [24].

2.2.1 Polianilina

La polianilina es uno de los polímeros electroconductores más estudiados, debido a su alta estabilidad, potencialidad de aplicación y bajo costo del monómero que la forma. Este polímero no es un material nuevo, se conoce desde hace más de 150 años [25]. Sin embargo, las investigaciones de la polianilina como polímero electroconductor se han realizado durante las dos últimas décadas.

La estructura general de la polianilina electroconductora se puede representar como un copolímero formado por unidades reducidas y oxidadas de anilina que se repiten a lo largo de la cadena, como se muestra en la figura 2 (emeraldina base). Cuando el polímero se encuentra totalmente reducido, se tiene la estructura de un polímero que sólo contiene grupos amina y que es denominado leucoemeraldina. Si el polímero presenta alrededor de un 50% de unidades reducidas y un 50% de unidades oxidadas, es decir igual número de grupos amina y grupos imina, entonces se le llama emeraldina base. Cuando la polianilina presenta un 100% de sus unidades oxidadas, solo contiene grupos imina, y en este caso recibe el nombre de pernigranilina. Estas estructuras se pueden observar en la figura 2 [25].

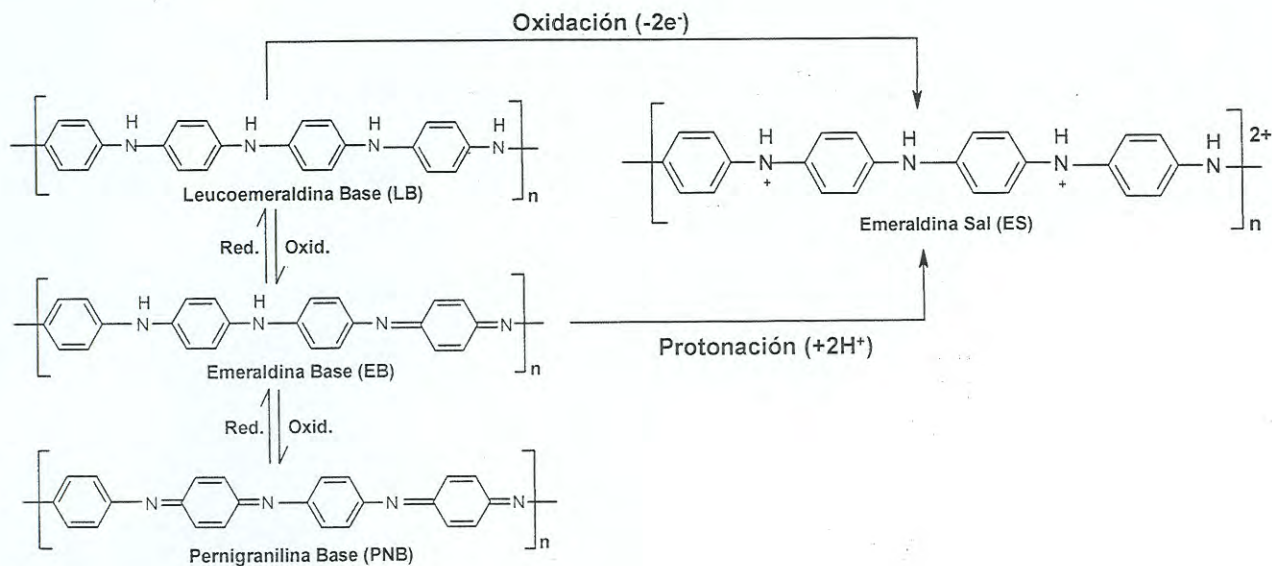


Figura 2. Estados de oxidación de la polianilina.

2.2.2 Mecanismo de conducción de los polímeros conductores

El estudio de la conductividad polimérica no es evidente, ya que podría suponer que los materiales podrían tener una conducción metálica tradicional, pero podemos ver con el siguiente ejemplo que no es posible: si tomamos la analogía con otros semiconductores inorgánicos tales como el silicio o el germanio dopados, podríamos pensar que el proceso de dopado es idéntico en los orgánicos, es decir si se dopa con donadores de electrones, la consecuencia fundamental sería una transferencia de electrones a la banda de conducción π^* del polímero. Sin embargo, si ese fuera el caso la conductividad debida a los electrones que se desplazan a la banda de conducción debería dar una señal paramagnética. Esto no es el caso, ya que las medidas magnéticas que se efectúan a polipirrol, por ejemplo, en régimen de altamente conductor indican que los portadores de carga no tienen espín. De manera que se desecha la conductividad metálica convencional y hay que buscar nuevos modelos, que a continuación se detallan brevemente.

Modelo de conducción polarónica.

Bajo determinadas circunstancias, los electrones responsables de la conducción pueden quedar atrapados temporalmente en algunos lugares del material, incrementando la resistencia eléctrica del medio. Cuando el electrón queda así localizado, se produce un reajuste de las posiciones de los iones circundantes y aparece un estado de distinto volumen.

En esta situación, el electrón queda atrapado en un pozo de energía potencial, donde existe un mínimo de energía. Allí permanece temporalmente. La función de onda del electrón, que describe su estado cuántico, pasa a quedar localizada en torno a la posición que ocupa. Al conjunto formado por el electrón localizado y la distorsión de la red asociada se le denomina polarón de red. Y se sabe desde hace años que para que se produzca el fenómeno hace falta un fuerte acoplamiento entre los electrones y las vibraciones de la red, es decir, que la localización de un electrón provoque un cambio notable en la vibración de los iones que forman el sólido.

El movimiento del polarón de red se produce cuando el electrón pasa del pozo de potencial en que se encuentra a otro vecino, bien por el efecto túnel o bien por salto de la barrera de potencial por agitación térmica. Como es de suponer, a bajas temperaturas predomina el primer mecanismo y a altas temperaturas el segundo. Esta es la causa por la cual al aumentar la temperatura la conductividad polarónica aumenta en contra de la conductividad electrónica metálica.

El aumento en la conductividad correspondiente a una cierta temperatura se describe cuantitativamente por el modelo de Arrhenius: [25]

$$\sigma = 1/\rho = \sigma_0 \exp(-\varepsilon_a/kT)$$

Donde:

σ = Conductividad, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$

ρ = Resistividad, ohm cm

ε_a = Energía de activación

σ_0 = Factor pre-exponencial, casi sin cambio con la temperatura y dependiente de la movilidad de los portadores de carga.

k = Constante de Boltzmann

Modelo de Sheng.

Este modelo asume que, aunque fue desarrollado para materiales compuestos (matriz aislante y partículas conductoras), puede ser aplicado para polímeros conductores altamente dopados y propone que la conductividad se da entre islas metálicas y llega a la siguiente relación de la conductividad con la temperatura:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\{-T_1(T+T_0)\}$$

T_1 es un parámetro adicional de ajuste, los parámetros de ajuste dependen de las propiedades de las barreras de potencial (regiones aislantes) presentes entre las islas altamente conductoras.

El transporte de carga se da como resultado del efecto túnel inducido por fluctuaciones térmicas. La ecuación predice un decaimiento monótonico de la conductividad con la temperatura, con un valor finito cercano al cero absoluto ($\sigma_0 \exp(-T_1 / T_0)$), debido al efecto túnel cuántico mecánico y a un valor de saturación de la conductividad a más altas temperaturas.

Este modelo ajusta bien a sistemas altamente dopados o heterogéneos (como materiales compuestos) y no es satisfactorio a bajas temperaturas y a bajos niveles de dopaje. A pesar de ser de los modelos más aplicados, en general, el procedimiento de ajuste de parámetros múltiples no ha sido capaz de proveer un entendimiento físico satisfactorio del transporte en los polímeros conductores[25].

2.3 Biosensores conductimétricos

En muchos procesos biológicos se producen cambios en las concentraciones iónicas. Estos cambios pueden ser usados por biosensores que detecten cambios en la conductividad eléctrica. Un ejemplo típico de este tipo de biosensores es el sensor de urea, que emplea ureasa inmovilizada, y es utilizado para controlar la concentración de urea durante la cirugía renal y la diálisis. La reacción da lugar a un gran cambio en la concentración iónica, haciendo a este tipo de biosensor particularmente atractivo para controlar las concentraciones de urea [26].

2.4 Materiales Compuestos

En términos generales un material compuesto es una mezcla o combinación de dos o más micro o macro constituyentes que difieren en forma y composición química y los cuales son insolubles entre ellos.

La importancia de un material compuesto esta en que al combinarse los diferentes materiales se obtiene un material con propiedades mejores que las de sus componentes individuales.

Las propiedades mecánicas de estos materiales se ven ampliamente mejoradas introduciendo refuerzos orgánicos o inorgánicos en la matriz polimérica. Las características de estos refuerzos

pueden ser las de partículas o fibras (cortas o largas). En los polímeros termoplásticos, este último parámetro es controlado fundamentalmente por el enlace químico entre las fibras y la matriz; se supone que la matriz se mantiene inalterable por la introducción de la fase de refuerzo[27].

La incorporación de nanopartículas metálicas en matrices poliméricas es una área de gran interés en la actualidad debido a las potenciales aplicaciones de estos materiales compuestos en diversos campos tales como biomedicina, electrocatálisis, electrónica, óptica, almacenaje de información, etc. [28]

Los polímeros conductores son especialmente empleados para su uso como matriz para recibir las nanopartículas metálicas debido a sus aplicaciones potenciales en catálisis, sensores químicos, etc. Ya que estos proveen un medio para el flujo de cargas eléctricas a través de la matriz[4].

2.4.1 Métodos de preparación de los materiales compuestos

En la actualidad existen diversas técnicas para preparar materiales compuestos nanopartícula-polímero. Una técnica consiste en la síntesis in situ de las nanopartículas dentro de la matriz del polímero. Otra técnica consiste en la polimerización de la matriz alrededor de las nanopartículas previamente sintetizadas. Una tercera técnica consiste en sintetizar por separado tanto las nanopartículas como el polímero y posteriormente incorporar las nanopartículas dentro de la matriz polimérica [30].

Esta última técnica tiene la ventaja de que se tiene un completo control en la síntesis tanto de las nanopartículas como del polímero. Sin embargo, muchas veces se presenta el problema de la aglomeración de las nanopartículas en agregados de varios cientos de nanómetros debido a la incompatibilidad entre la superficie metálica y la matriz polimérica por lo que comúnmente se recubre la superficie metálica con moléculas afines a la matriz polimérica para evitar la aglomeración de las nanopartículas [30].

En este trabajo se emplea el método de casting o evaporación del solvente a temperatura ambiente, para la preparación de los materiales compuestos, a partir de una mezcla de las nanopartículas metálicas y el polímero electroconductor sintetizados previamente por separados y mezclados en el solvente THF junto con la matriz termoplástica.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Métodos de síntesis

3.1.1 Síntesis de nanopartículas de oro

Para la síntesis de las nanopartículas de oro se utilizó como medio de reacción el sistema micelar NaAOT/agua/ isooctano, se empleó una solución NaAOT/isooctano 0.1 M, la relación agua/NaAOT empleada fue de $W = 10$, la concentración de iones Au^{+3} en el sistema fue de 0.4 y 0.6 mM, la relación molar hidrazina: Au^{+3} fue de 3:1, la síntesis se realizó a temperatura ambiente (22° C), el esquema se muestra en la figura 3.

En este sistema el agua es confinada en el centro polar de las micelas inversas formadas por el tensoactivo NaAOT en isooctano. Las estructuras micelares son empleadas como “nanoreactor” para llevar a cabo la reducción de los iones Au^{+3} , incorporados al sistema en una solución acuosa de HAuCl_4 , a Au^0 utilizando la hidrazina como agente reductor. Una vez reducidos los iones de oro empieza a darse la agregación de los átomos de oro para formar los gérmenes cristalinos y estos siguen creciendo hasta alcanzar el tamaño final de la nanopartícula de oro. El tamaño puede variar dependiendo entre otras cosas del tipo de tensoactivo, del tamaño de las micelas, la concentración de iones de oro, el tiempo de la síntesis, etc.

Una vez formadas las nanopartículas se detiene el crecimiento de estas recubriéndolas con dodecanetiol[31], posteriormente se espera a que precipiten para extraer la solución NaAOT/isooctano, el precipitado obtenido se dispersa en acetona para eliminar los restos de NaAOT, el tensoactivo se disuelve en la acetona y esta es extraída después que las partículas precipitan, finalmente este precipitado se dispersa en tetrahidrofurano, las partículas son dispersadas en el solvente tetrahidrofurano debido a que este es el solvente empleado posteriormente en la preparación de los materiales compuestos.

Sistema micelar: agua/NaAOT/Isooctano

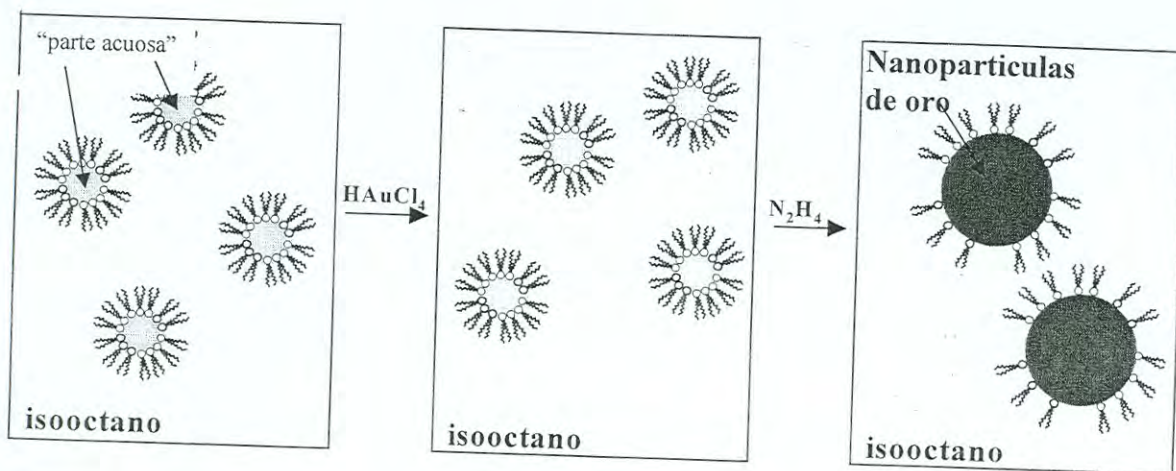


Figura 3. Esquema de la síntesis de las nanopartículas de oro utilizando el sistema micelar autoasociativo Na(AOT)/agua/ isooctano.

3.1.2 Síntesis de nanopartículas de oro-cobre

En la síntesis de las nanopartículas bimetálicas cobre-oro, se utilizó un sistema micelar mixto Na(AOT)-Cu(AOT)₂/agua/isooctano. De igual manera que en la síntesis de las partículas de oro, se empleó una solución AOT/isooctano de 0.1 M, la concentración de los iones Au^{+3} y Cu^{+2} fue de 0.4 mM. En esta síntesis también se empleó el parámetro $W = 10$, la relación hidrazina:iones $\text{Au}^{+3} + \text{Cu}^{+2}$ fue de 3:1, la síntesis se realizó a una temperatura de 22° C.

En el proceso de síntesis de las nanopartículas oro-cobre se emplearon dos procedimientos. En el método de reducción no simultánea, primeramente se llevó a cabo la reducción de los iones Cu^{+2} funcionalizados al tensoactivo del sistema micelar utilizando la hidrazina como agente reductor, posteriormente después de 2 horas se agregó al sistema una solución acuosa de HAuCl_4 , la reducción de iones Au^{+3} se llevó a cabo con la hidrazina añadida al sistema en el momento de la reducción de los iones de cobre. Después de una hora de la reducción de los iones de oro se agregó acetona para inducir la precipitación de las partículas, una vez formado el precipitado se extrae el sobrenadante y el precipitado es dispersado en acetona para

eliminar el tensoactivo del precipitado, posteriormente la acetona es removida y el precipitado se dispersa en tetrahidrofurano. De esta manera se obtienen las nanopartículas libres del tensoactivo.

En el método de reducción simultanea, la reducción de los iones de oro y de cobre se llevó a cabo en forma simultánea, es decir los iones Au^{+3} son incluidos al sistema micelar antes de llevar a cabo la reducción de los iones Cu^{+2} , después de que tenemos ambos iones en la microemulsión el agente reductor es agregado al sistema, llevando a cabo la reducción de ambos iones. Después de una hora del inicio de la reducción se agrega la acetona para inducir la precipitación de las partículas y se sigue el mismo procedimiento de lavado de las partículas mencionado anteriormente.

3.2 Caracterización de las nanopartículas

La caracterización de las nanopartículas de oro como las de oro-cobre se llevo a cabo mediante espectroscopia UV-Visible así como por microscopia electrónica de transmisión.

3.2.1 Caracterización mediante espectroscopia UV-visible

Los espectros de UV-Visible se realizaron con un espectrofotometro Perkin-Elmer modelo Lamda 20. Para la caracterización por UV-Visible la síntesis de las partículas se realizó dentro de una celda de cuarzo para espectroscopia, con 1 cm de separación de sus paredes.

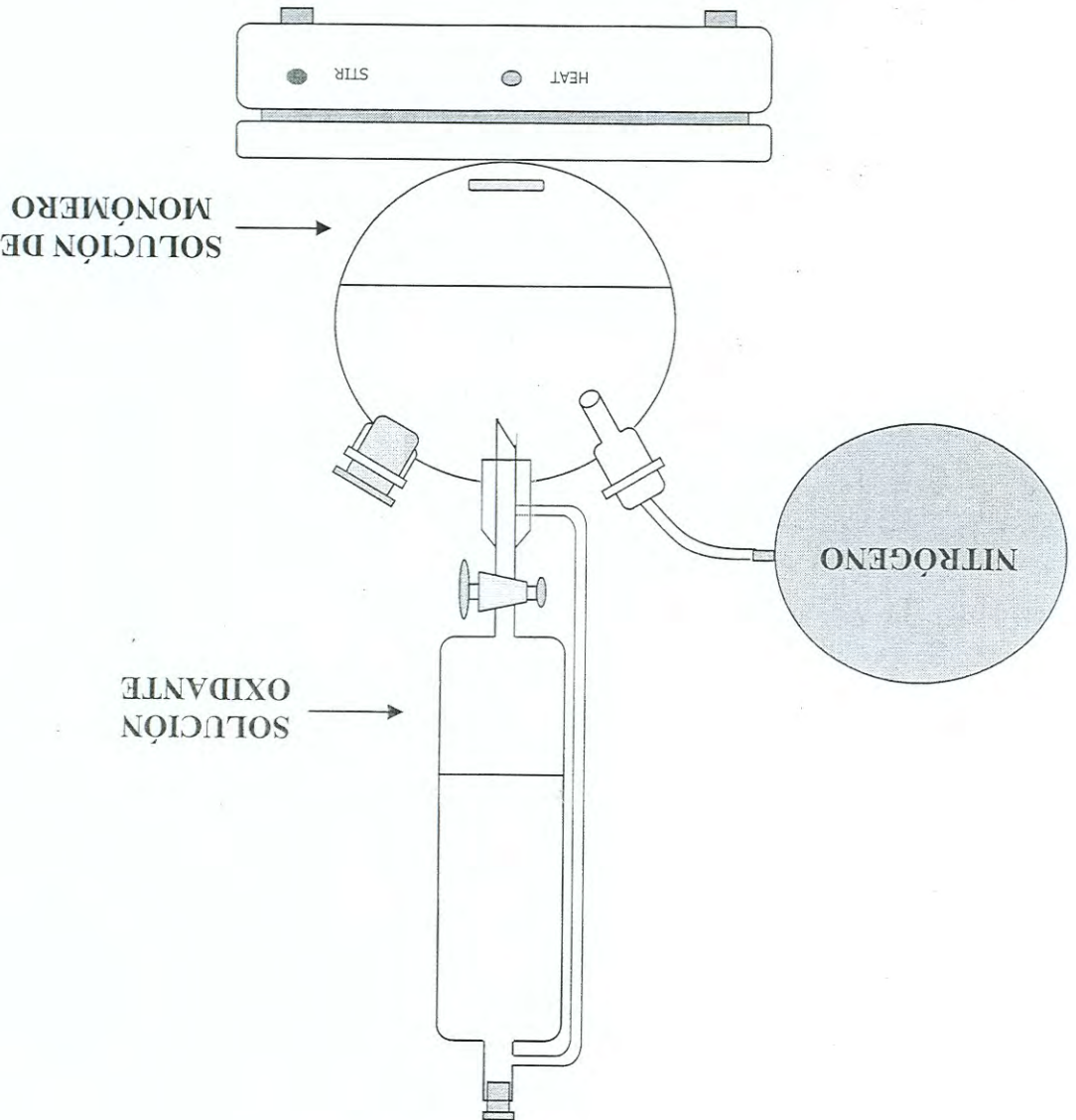
3.2.2 Caracterización mediante Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Para la caracterización por MET se utilizaron dos microscopios electrónicos un JEOL 2010 y otro JEOL2010F. Las muestras fueron preparadas colocando una gota del sistema de reacción sobre rejillas de cobre recubiertas con una membrana de carbón, enseguida se dejó evaporar el isooctano de la rejilla y posteriormente se lavó con isooctano la muestra para eliminar el tensoactivo, dejando las partículas lo mas libre posible de tensoactivo para su mejor caracterización.

3.3 Síntesis de perclorato de Polianilina (PANCIO₄)

Para la síntesis de la polianilina se utilizó el método propuesto por Inoue y colaboradores [32], el esquema de la síntesis se muestra en la figura 4, el sistema de reacción consta de un matraz de tres bocas adaptado a un embudo de adición y a un tubo para entrada de nitrógeno, en el matraz de reacción se disolvieron 0.0067 moles (0.63 g) de anilina en 20 ml de acetonitrilo, mediante agitación magnética y bajo atmósfera de nitrógeno. Con ayuda del embudo se adició gota a gota a temperatura ambiente, 20 ml de una solución de perclorato de cobre hexahidratado (0.0067 moles, 5.13 g) en acetonitrilo. Cuando la adición fue completada, la mezcla de reacción se dejó bajo agitación magnética durante dos horas a temperatura ambiente. Una vez terminada la reacción de polimerización, el precipitado negro se separó por filtración y se secó al vacío. Posteriormente el sólido obtenido se pulverizó y se disolvió en acetonitrilo caliente para extraer el exceso de perclorato de cobre(I) y los oligómeros de polianilina, finalmente el precipitado negro se separó por filtración y el sólido obtenido se secó al vacío, se pulverizó y se depositó en un vial.

Figura 4. Esquema del montaje utilizado para la síntesis de la polianilina.



3.4 Preparación de los materiales compuestos

Los materiales compuestos se prepararon utilizando el método de evaporación por solventes también conocido como “casting” reportado por Castillo-Ortega y Co. [6] Se preparó una mezcla conteniendo PAnClO_4 , poli(n-butilmetacrilato) (PBMA) como termoplástico, nanopartículas de oro y oro-cobre, unas muestras se prepararon con poli(vinil metil éter) (PVME) como dispersante y en otras se utilizó poli(vinil etil éter) (PVEE) como dispersante, el solvente utilizado fue tetrahidrofurano (THF). Primeramente se pesó el PBMA en un vial y se adicionaron 4 ml de THF, aparte en otro vial se pesó el PVME ó PVEE y también se le adicionaron 4 ml de THF, ambos viales se mantuvieron en agitación magnética durante 10 min. Posteriormente se pesó la PAnClO_4 y se agregó al vial que contenía el dispersante, se continuó agitando durante 10 min después de esto se agregaron las nanopartículas de oro o de oro-cobre (se prepararon películas con 2 y 8% en peso de nanopartículas) al vial que contenía la PAnClO_4 y se dejó agitar durante otros 10 min. Después se le agregó la solución con el PBMA y se dejó agitar durante otros 10 min y finalmente la mezcla se vació en el molde de papel celofán como se muestra en la figura 5, se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente durante 24 horas, después de este tiempo se retiró el papel celofán, y posteriormente se despegó la película del molde.

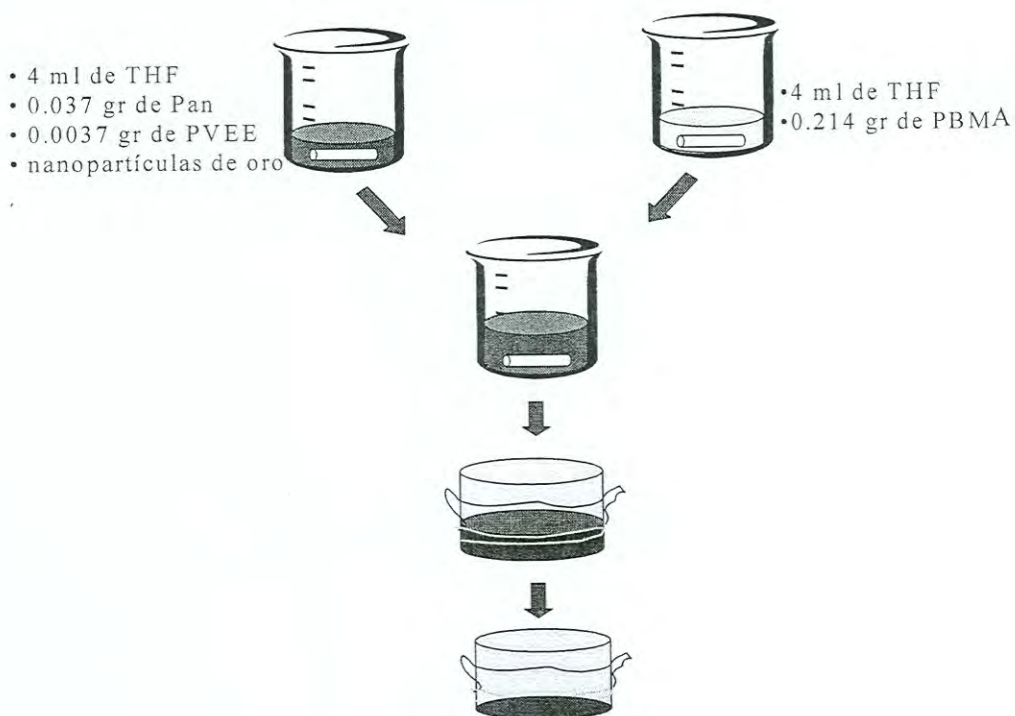


Figura 5. Esquema del procedimiento empleado en la preparación de las películas compuestas.

3.5 Caracterización de los materiales compuestos

3.5.1 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de los materiales compuestos se determinó mediante el método estándar de dos puntos. Para esto se utilizó un dispositivo el cual consta de un sistema de dos electrodos de tungsteno de 6 mm de diámetro conectados a un multímetro PROAM 602-040. También se determinó el espesor del material compuesto utilizando un micrómetro MITUTOYO M115-25, y se corroboró este espesor por microscopía electrónica de barrido.

Para llevar a cabo estas mediciones se recortaron trozos de la película obtenida del material compuesto de aproximadamente 1 cm^2 , con estos datos y el área de los electrodos se obtuvo la resistividad, la cual se convirtió a conductividad eléctrica mediante las siguientes ecuaciones:

$$\sigma = 1/\rho$$

donde

$$\rho = \frac{\text{Resistencia eléctrica} \times \text{área del electrodo}}{\text{espesor de la película}}$$

Los valores de conductividad obtenidos están dados en $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (S/cm).

3.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Para el análisis de la morfología de los materiales compuestos se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL 5410LV operado a bajo vacío, con un voltaje de aceleración de 10 KV. Para esto se colocó una tira de 1mm de ancho del material compuesto en forma de espiral sobre el porta muestras sujetándola de los extremos con cinta adhesiva de esta forma se pudo observar la sección transversal así como la superficie superior e inferior del material compuesto.

3.6 Sensibilidad al peróxido de hidrógeno

El material compuesto fue recortado en trozos de 1 cm^2 aproximadamente, a los cuales se les midió la resistencia eléctrica inicial (R_1), posteriormente se sumergieron en una solución acuosa de H_2O_2 durante 10 minutos, después de este tiempo se sacaron y se dejaron secar a

temperatura ambiente (22°C) durante 24 horas y se les volvió a medir la resistencia eléctrica (R_2) y se graficó ΔR vs. concentración de H_2O_2 .

3.7 Sensibilidad al hidróxido de amonio

El material compuesto fue recortado en trozos de 1 cm^2 aproximadamente, a los cuales se les midió la resistencia eléctrica inicial (R_1), posteriormente se sumergieron en una solución acuosa de NH_4OH durante 1 minuto, después de este tiempo se sacaron y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas y se les volvió a medir la resistencia eléctrica (R_2) y se graficó ΔR vs. concentración de NH_4OH .

CAPÍTULO IV

Resultados y Discusión

4.1 Caracterización de las nanopartículas de oro

4.1.1 Caracterización mediante UV/Visible

4.1.1.1 Sistema NaAOT/isooctano/agua-HAuCl₄, concentración de oro 0.6 mmolar

En la figura 6 se muestra la evolución de los espectros de absorción UV/Visible del sistema empleado antes y después de agregar la hidracina. En esta figura se observa que el sistema presenta un espectro con una débil absorción hacia los 900 nm la cual se va incrementando poco a poco hasta presentar un pico con un máximo de absorción centrado alrededor de los 520 nm. Este pico es característico del espectro teórico calculado mediante la teoría de Mie para una suspensión coloidal de partículas de oro a escala nanométrica [33], confirmándose así la reducción de los iones Au⁺³ y la formación de las nanopartículas de oro metálico.

Conforme transcurre el tiempo de la reacción se observa una evolución del color de la microemulsión de rojo al principio de la reacción hacia el morado hasta llegar a un color negro y finalmente se obtiene un precipitado de color negro, al mismo tiempo que los espectros evolucionan -como se observa en la misma figura- desplazándose ligeramente la posición del máximo hacia longitudes de onda mayores, la absorbancia del máximo disminuye, también aumenta la absorbancia hacia los 900 nm, este es el comportamiento característico del crecimiento de partículas de oro de tamaño nanométrico.

Este comportamiento observado tanto en la evolución de los espectros UV-Vis como en los colores de la microemulsión concuerda con resultados reportados en la literatura[34].

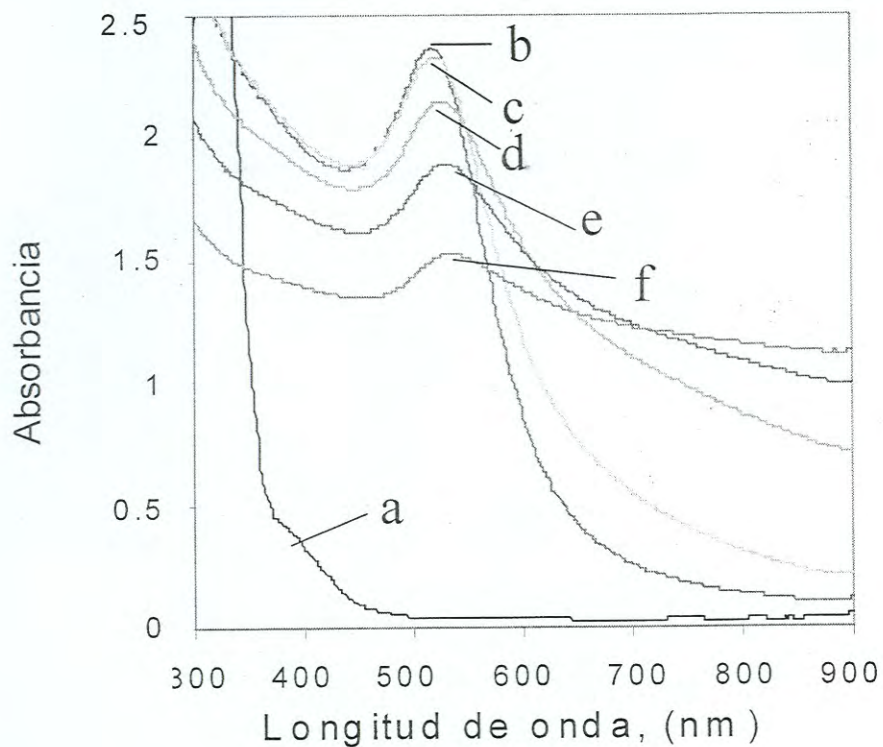


Figura 6. Espectros de nanopartículas de oro, utilizando una concentración de oro de 0.6 mM (a) sistema sin reducir,(b) tomado \approx 1min después de la reducción, (c) después de 5 minutos, (d) a los 10 minutos de reacción, (e) después de 15 minutos y (f) después de 30 minutos.

4.1.1.2 Concentración de oro 0.4 mmolar

La figura 7 muestra la evolución de los espectros de absorción UV/Visible de la dispersión de las nanopartículas de oro después de agregar la hidracina al sistema, para una concentración de oro de 0.4 mmolar. El sistema presenta esencialmente el mismo comportamiento observado en la evolución de los espectros para una concentración de 0.6 mmolar; la diferencia aquí es que disminuye la absorbancia al disminuir la concentración de oro en el sistema de reacción, pero los puntos máximos de absorbancia permanecen alrededor de los 520 nm, también se observa la disminución del máximo de absorbancia conforme evoluciona el sistema en el tiempo, lo cual es atribuido al crecimiento de la partícula. De la evolución de los espectros también podemos observar que la velocidad de crecimiento de las partículas se incrementa al aumentar la concentración de los iones de oro en el sistema de reacción, ya que la cinética observada en la evolución de los espectros de absorción UV-Vis es mas lenta para el sistema con una concentración 0.4 mmolar comparado con la cinética del sistema con una concentración 0.6 mmolar. En el sistema con una concentración de 0.4 mM la evolución de los espectros dura 6 hr mientras que para la concentración de 0.6 mM la evolución dura 30 min.

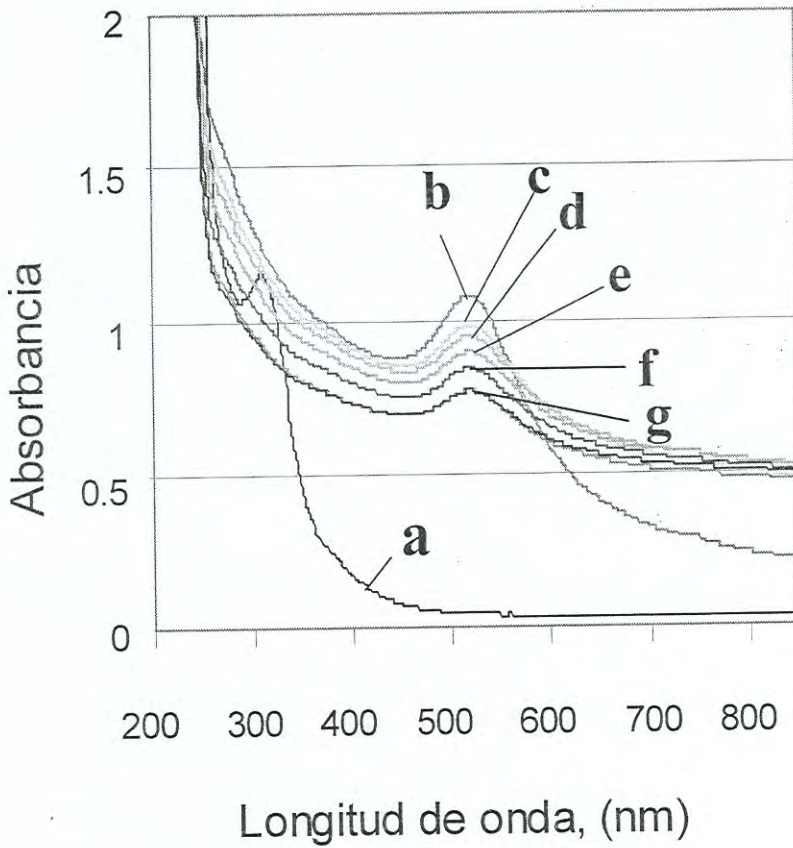


Figura 7. Espectros UV-Visible de la dispersión de nanopartículas de oro, para una concentración de oro de 0.4 mM. (a) sistema sin reducir, (b) tomado \approx 1 min después de la reducción, (c) después de 1 hr, (d) después de 2 hrs de reacción, (e) después de 3 hrs de reacción, (f) después de 4 hrs de reacción y (g) después de 6 hrs de reacción.

4.1.2 Caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) por medio de imágenes y de alta resolución.

La figura 10 muestra la micrografía de una muestra de nanopartículas obtenidas en el sistema de reacción NaAOT/isooctano/agua-HAuCl₄, para una concentración de oro de 0.4 mmolar. Podemos observar que las nanopartículas sintetizadas en general pueden ser representadas por una forma esférica y los tamaños varían entre 3 y 7 nm de diámetro, con una mayor población de 5 nm, como se puede observar en la gráfica de la figura 11. Cabe mencionar que la estadística de distribución de tamaño se realizó con una población de 60 partículas, debido a que no se tenía disponibilidad suficiente de tiempo de microscopía electrónica.

La figura 12 (a) muestra la imagen de alta resolución de una partícula de oro, en la cual se puede observar el orden cristalino de la partícula, donde la distancia interplanar de la red cristalina es de aproximadamente 2.34 Å, con esta distancia podemos estimar el parámetro de red del metal mediante la siguiente ecuación:

$$a_0 = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

donde: a_0 , d_{hkl} , y h , k , l son: el parámetro de red de la estructura cúbica centrada en las caras (FCC), la distancia Inter-planar entre dos planos y los índices de Miller respectivamente.

En nuestro caso, tenemos una distancia inter-reticular de 2.34 Amstrongs, los índices de miller son en este caso 111, por lo tanto tenemos :

$$a_0 = 2.34 * (\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2})$$

$$a_0 = 4.05$$

el cual concuerda con el parámetro de red del oro reportado en la literatura 4.07. La morfología de la partícula presenta un patrón muy semejante al patrón reportado en la literatura [35] para una partícula de forma decaedra (Dh) con un parámetro estructural (m,n,p) = (13,7,4) construida con 10,515 átomos y generada mediante simulación "multislice" como se muestra en la figura 8.

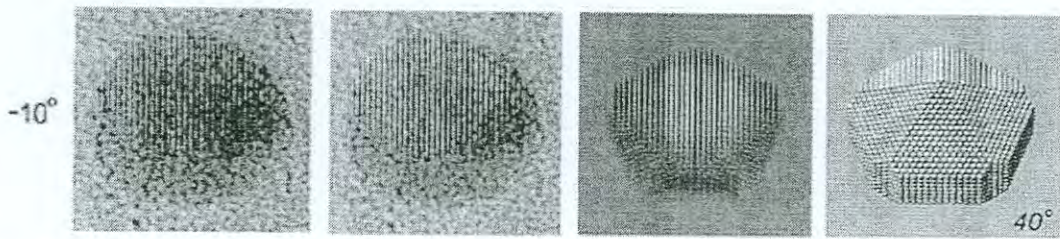


Figura 8. Imagen de MET y de simulación de un partícula de oro de forma decaedra.

La figura 12 (b) muestra la imagen de alta resolución de una partícula de oro de 4 nm de diámetro donde podemos observar la resolución atómica, los puntos claros representan las columnas de átomos[35], también podemos observar las diferentes direcciones de los planos de la red cristalina, este patrón que presenta esta partícula es muy similar al patrón reportado en la literatura mediante simulación para una partícula de morfología icosaedra de alrededor de 8 nm, vista en un ángulo de inclinación de 0° respecto al eje de los cinco-pliegues(fivefold)[35]. Como se muestra en la figura 9.

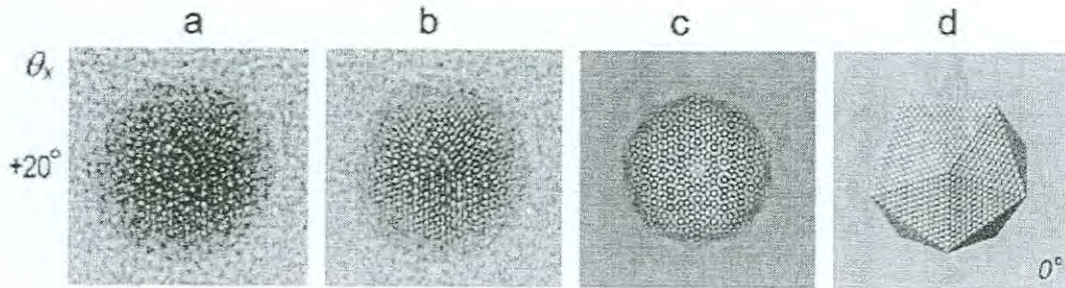


Figura 9. Imagen de MET y de simulación de una partícula de oro de morfología icosaedra.



Figura 10. Micrografía obtenida por MET de una muestra de nanopartículas de oro, para una concentración de oro de 0.4 mmolar, la muestra fue obtenida 1 minuto después de la reacción de reducción luego de ser pasivadas con dodecanetiol.

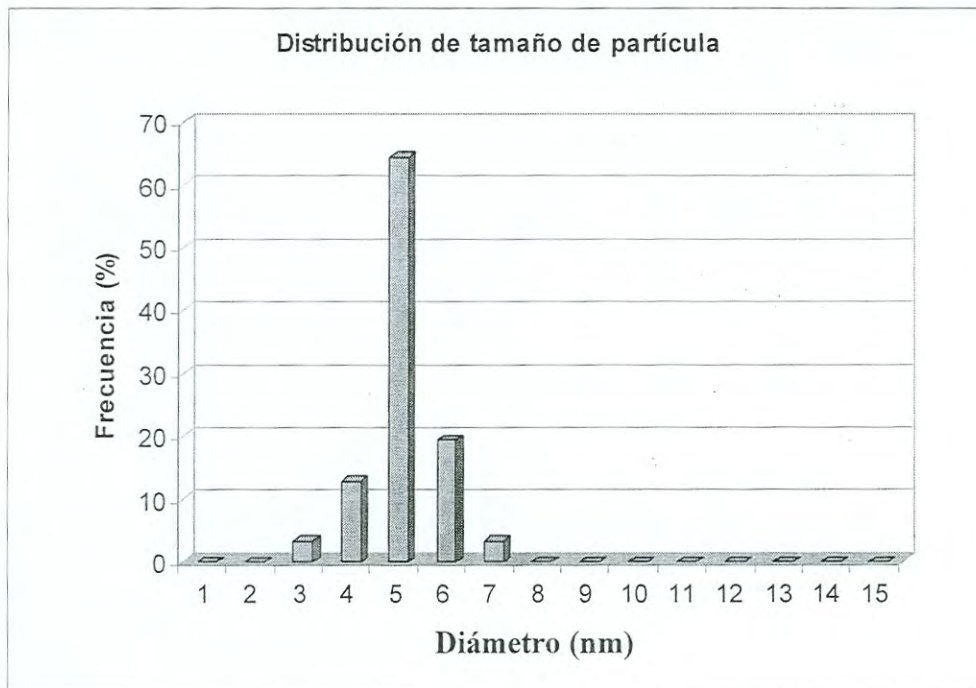


Figura 11. Distribución de tamaño de partícula de la micrografía de la muestra de nanopartículas de oro, con una concentración de oro 0.4 mmolar.

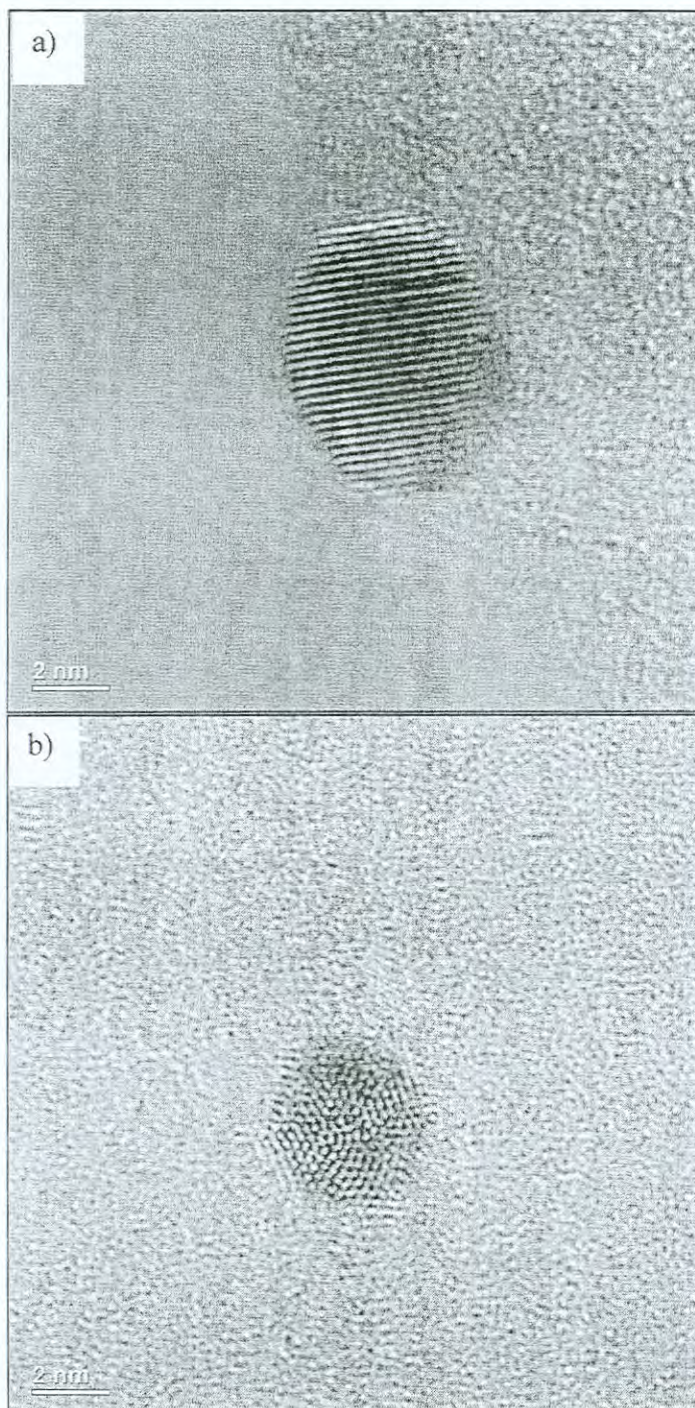


Figura 12. Micrografías obtenidas MET de alta resolución de partículas de oro, para una concentración de oro de 0.4 mmolar. La muestra fue obtenida 10 minutos después de la reducción luego de ser pasivada con dodecantiol.

4.2 Caracterización de las nanopartículas de oro-cobre

4.2.1 UV/Visible

4.2.1.1 Método de reducción no simultanea

Durante las dos primera horas de la reducción del cobre se observó una suspensión incolora debido a que las partículas son muy chicas alrededor de 2 nm de diámetro[36]. Después de la reducción del oro se obtiene una suspensión de color café-rojizo. La figura 13 muestra la evolución de los espectros de absorción de UV/Visible del crecimiento de nanopartículas utilizando el método de reducción no simultanea. En esta figura se observan los espectros de la dispersión oro-cobre con un hombro alrededor de los 537 nm, cual corresponde a un valor muy cercano a la banda característica (520 nm) del espectro teórico calculado para una suspensión coloidal de partículas de oro metálico[33], también se observa que el espectro tiene la forma característica del espectro teórico de una dispersión de partículas coloidales de Cu[33].

También podemos observar en la evolución de los espectros que conforme transcurre el tiempo de la síntesis los espectros muestran un aumento en la absorbancia, este mismo comportamiento es observado en la síntesis de nanopartículas de cobre, a diferencia del comportamiento observado en la síntesis de nanopartículas de oro donde la absorbancia máxima disminuye conforme transcurre el tiempo. Por lo que con esta primera caracterización podríamos suponer en una primera instancia que el oro recubrió los agregados de cobre en crecimiento, actuando estos agregados de cobre como núcleos, para continuar creciendo a expensas de los átomos de oro sobre estos agregados de cobre preformados.

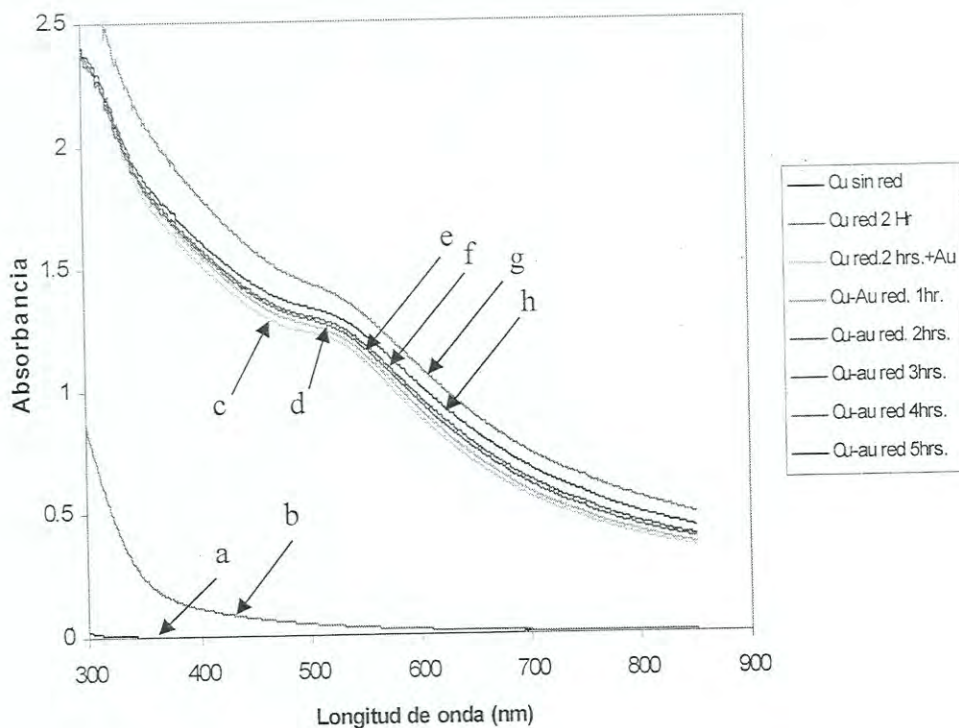


Figura 13. Los espectros de absorción de una dispersión de nanopartículas de Cu-oro, utilizando una concentración de 0.4 mmolar en Au y de 0.4 mmolar en Cu, para lo cual se utilizó el método de reducción no simultaneo (a) Cu sin reducir, (b)Cu con 2 hr de reducción, (c) 5 minutos después de la reducción del oro, (d)después de 1 hr de reducción del oro, (e) después de 2 hr de reducción del oro, (f) después de 3 hr de reducción del oro, (g) después de 4 hr de reducción del oro y (h) después de 5 hr de reducción del oro.

4.2.1.2 Método de reducción simultanea

La figura 14 muestra la evolución de los espectros de absorción de UV/Visible del sistema de reacción empleando el método de reducción simultanea. Se observa que los espectros de absorción presentan una banda centrada alrededor de los 528 nm, muy cercana a la banda característica del oro metálico coloidal[33], también se puede observar que aunque los espectros presentan el máximo en la posición de oro, los espectros tienen la forma característica del espectro típico del cobre metálico, es decir la banda no es tan pronunciada como se observa en el espectro teórico del cobre[33]..

Aunque no se ha reportado el comportamiento de espectros teóricos para nanopartículas bimetálicas oro-cobre el comportamiento de los espectros obtenidos, mostrando características tanto del oro como del cobre, permiten suponer que se muestran la presencia de nanopartículas de ambos metales. Con la ayuda de otras técnicas deberá elucidarse si se tienen nanopartículas con aleación o un material compuesto Au-Cu o se trata de nanopartículas Cu y de Au mezcladas.

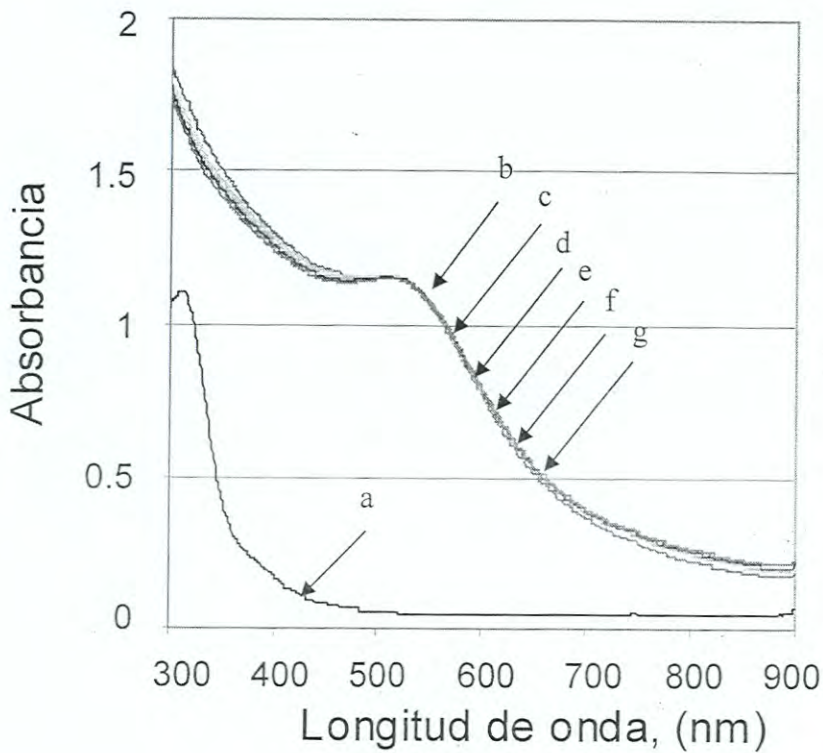


Figura 14. Los espectros de absorción muestran la dispersión de nanopartículas de oro-cobre. La síntesis se realizó mediante el método de reducción simultánea, se utilizó una concentración 0.4 mmolar tanto para el Au como para el Cu. (a)espectro del oro-cobre sin reducir, (b)10 minutos después de la reducción, (c)después de 1 hr de reacción, (d) después de 2 hr de reacción, (e) después de 3 hr de reacción, (f) después de 4 hr de reacción y (g) después de 5 hr de reacción.

4.2.2 Caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión

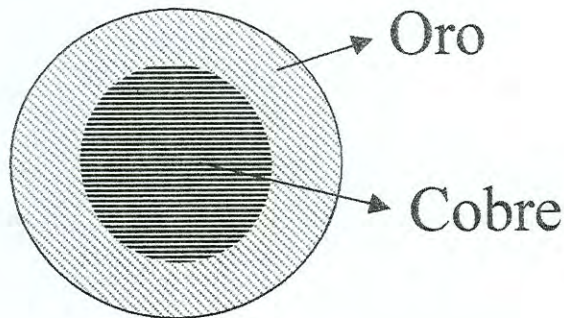
Método de reducción no simultanea

La figura 15 muestra la micrografía obtenida por MET de una muestra de partículas de oro-cobre, para concentraciones de Au y Cu 0.4 mmolar en la cual podemos observar que las nanopartículas sintetizadas tienen forma esférica y los tamaños varían entre 5 y 11 nm de diámetro, con una mayor población de partículas de 8 y 9 nm como se puede observar en la gráfica de la figura 16. En estudios por HRTEM, figura 17 (a), se puede observar una buena cristalización. Los planos de la red cristalina de las partículas presentan una distancia 2.37 Amstrongs con esta distancia podemos calcular el parámetro de red del metal

$$a_0 = 2.308 * (\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2})$$

$$a_0 = 3.997$$

el cual esta muy cerca del valor reportado para una aleación de oro-cobre reportado en la literatura de 3.960, esto nos da una posibilidad de que las partículas no sean una aleación cobre-oro, sino que se trate de un material compuesto cobre-oro como se muestra en el siguiente esquema:



Ya que el parámetro de red obtenido de las distancias reticulares observadas en la micrografía corresponden prácticamente al parámetro de red del oro, reportado en la literatura.

Método de reducción simultanea

La figura 17(b) muestra la micrografía de una partícula de oro-cobre, para una concentración de Au y Cu 0.4 mmolar, empleando el método de reducción simultanea , en la cual podemos observar una partícula de 5 nanómetros de diámetro aquí podemos observar la resolución atómica, los puntos claros representan las columnas de átomos[35] , aquí a diferencia de la partícula 17(a) aparentemente la separación entre los puntos blancos no es la misma en todas direcciones, se observa el arreglo como en zig-zag, lo cual podría significar que se tienen átomos de oro y átomos de cobre en el mismo plano. Una constante también observada en estas micrografía de reducción simultanea es que se observan partículas grandes de alrededor de 5 y 6 nm de diámetro y partículas pequeñas de alrededor de 2 nm de diámetro que no se alcanzan a definir muy bien en las micrografías las cuales podrían ser nanopartículas de cobre.

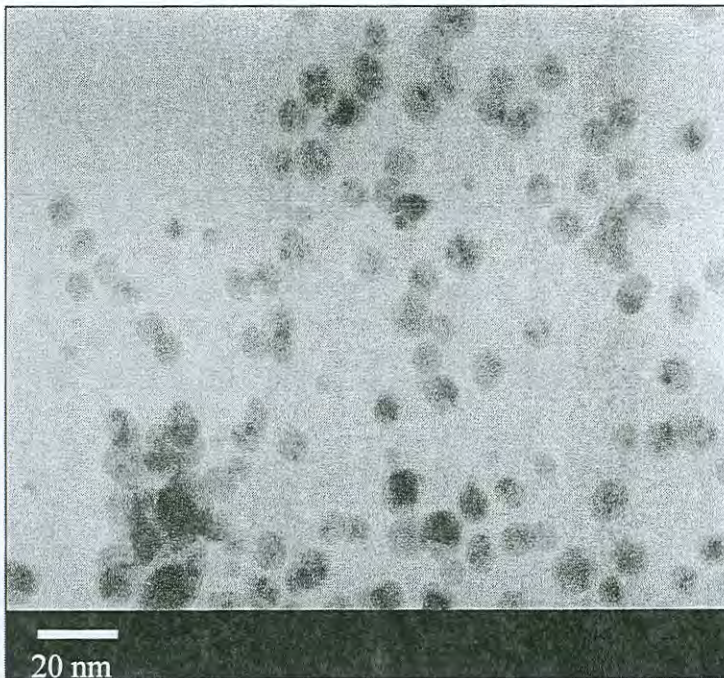


Figura 15. Micrografía obtenida por MET de una muestra de partículas de oro-cobre, para una concentración de Au y Cu 0.4 mmolar, empleando el método de reducción no simultanea, la muestra fue obtenida 2 minuto después de la reducción del oro, luego de ser pasivadas con dodecanetiol.

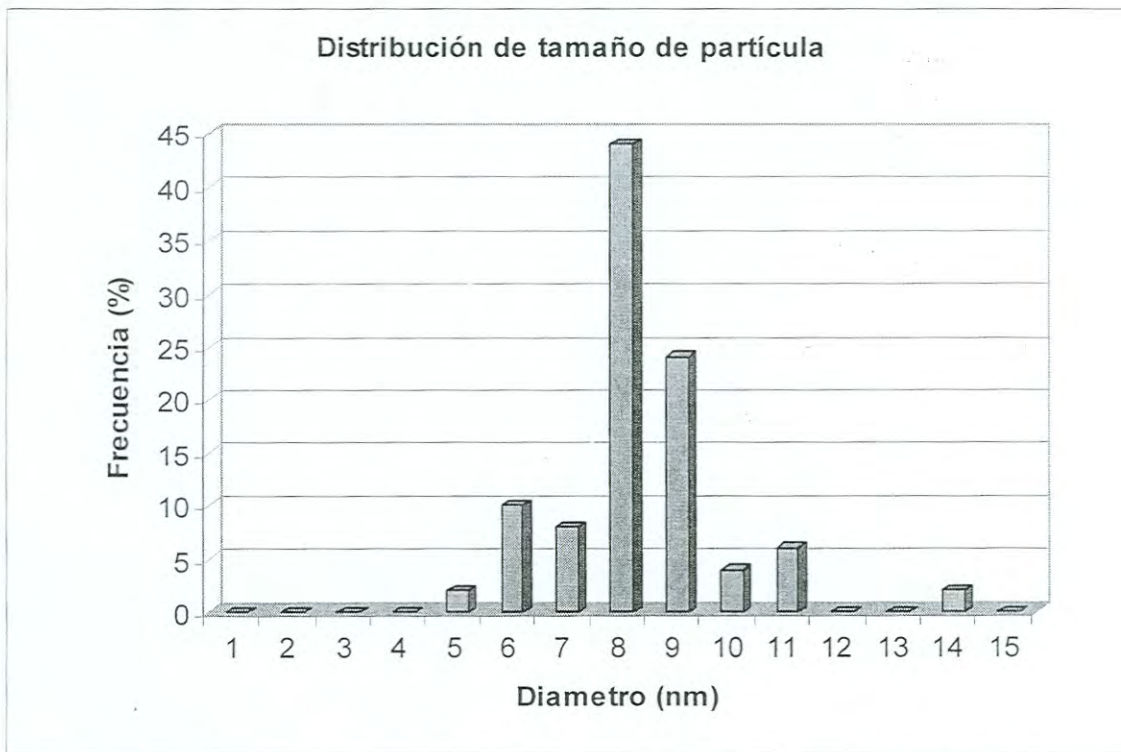


Figura 16. La gráfica muestra la distribución de tamaño de partícula de una muestra de partículas del sistema de reacción $\text{Cu}(\text{AOT})_2\text{-NaAOT/isoctano/agua-AuCl}_4$, con una concentración de Au 0.4 mmolar y de Cu 0.4 mmolar.

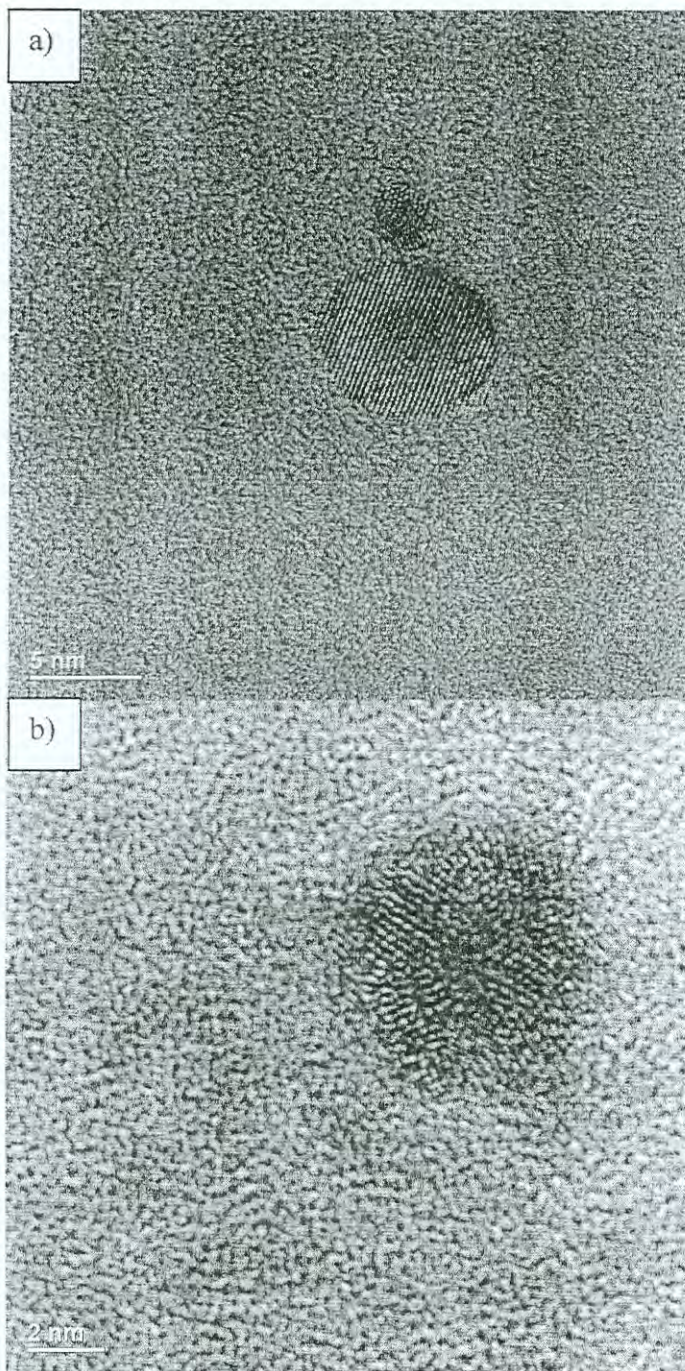


Figura 17. La micrografía muestra las imágenes de alta resolución de (a) una partícula de oro-cobre empleando el método 1, la muestra fue obtenida 12 minutos después de la reacción de reducción del oro, luego de ser pasivada con octadecanetiol, (b) una partícula de oro-cobre empleándole método 2, la muestra fue obtenida después de 1 hora de la reducción del oro, luego de ser pasivadas con dodecantiol.

4.3 Caracterización de los materiales compuestos

4.3.1 Morfología

La figura 18 muestra la micrografía de MEB de la sección transversal del material compuesto con nanopartículas de oro, mientras que la figura 19 muestra la micrografía de la sección transversal del material compuesto sin nanopartículas. En estas micrografías podemos observar que el material compuesto con nanopartículas de oro muestra una morfología más homogénea y un aspecto más compacto, mientras que el material compuesto sin nanopartículas se observa menos compacto y con más intersticios, lo cual supondría caminos de conducción truncados y por consiguiente una menor conductividad eléctrica en el material compuesto.

4.3.2 Propiedades eléctricas

A continuación se presentan los resultados de los materiales compuestos preparados con 13% de polianilina, con diferentes partículas metálicas y diferentes cantidades de partícula. La inclusión de nanopartículas de oro en los materiales compuestos presentó un aumento en la conductividad eléctrica en 2 órdenes de magnitud, como se puede observar en la tabla 2, tanto para un 2% en peso de oro, como para un 8% en peso de oro, con respecto a los valores reportados en la literatura para el mismo tipo de películas pero sin nanopartículas y con el mismo porcentaje de polianilina, en el cual se reporta un valor de conductividad eléctrica de 2.5×10^{-5} S/cm [6]. Por otro lado se observó prácticamente el mismo resultado empleando tanto el compatibilizante PVEE como el PVME en ambos casos y empleando nanopartículas de oro se observó una conductividad eléctrica en el orden de 10^{-3} S/cm, como se puede observar en los resultados mostrados en la tabla 2.

En cuanto a los materiales compuestos con incorporación de nanopartículas de oro-cobre, se observó un aumento en la conductividad eléctrica en 1 orden de magnitud como se muestra en la tabla 2.

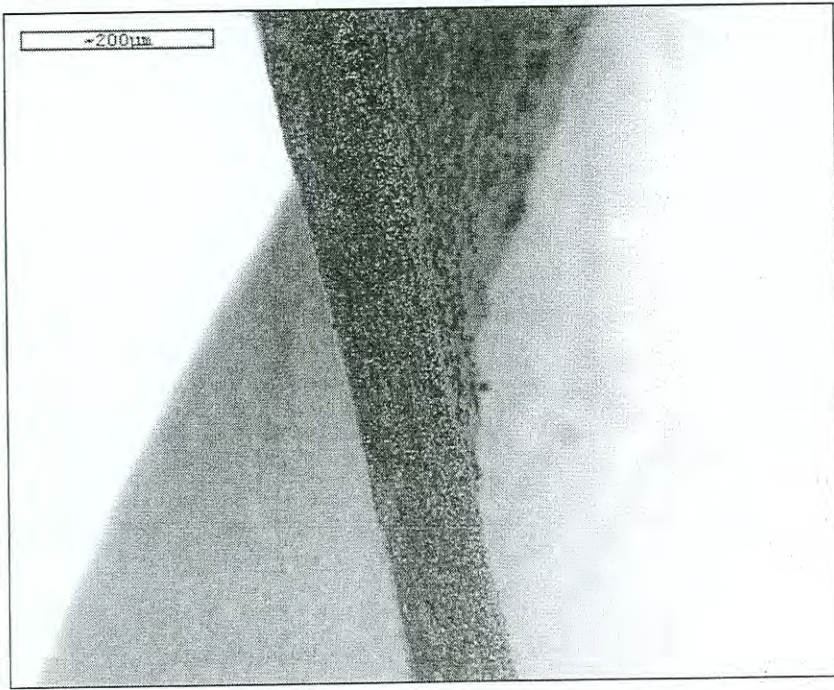


Figura 18. La figura muestra la micrografía de MEB de la sección transversal película de PBMA al 13% de polianilina con nanopartículas de oro.

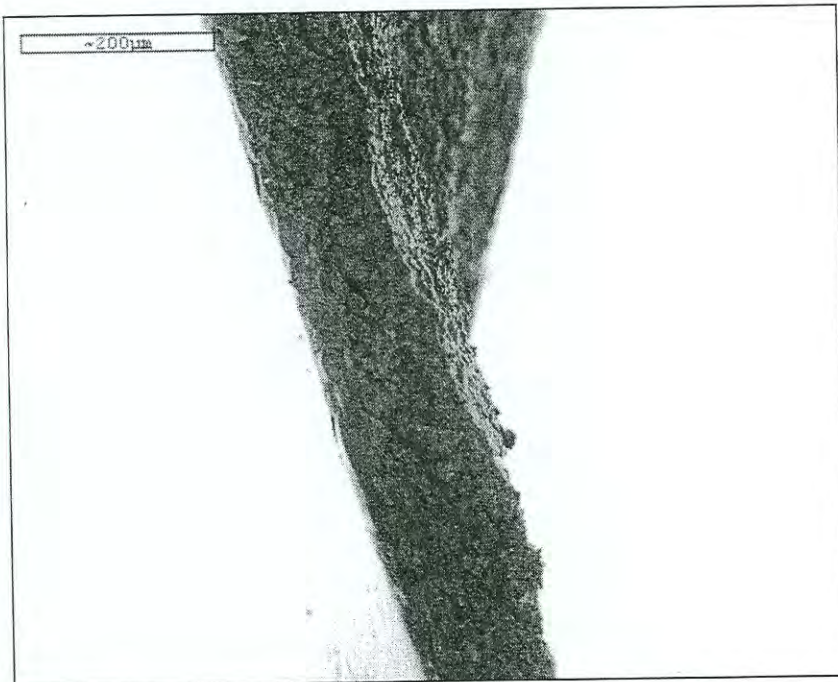


Figura 19. La figura muestra la micrografía de MEB de la sección transversal película de PBMA al 13% de polianilina sin nanopartículas.

Tabla 2. Muestra los resultados de la conductividad eléctrica de diferentes películas.

Muestra	Termoplastico PBMA (gr)	Polianilina Dopada (gr)	Compatibilizante PVEE PVME (gr) (gr)		Partículas de Oro %	Partículas de Cobre/Oro %	espesor mm	resistencia ohm	conductividad ohm-1cm-1
Película A	0.217	0.037	0.0039		-	-	0.2	870	8.1318E-05
Película B	0.219	0.0364	0.0037		2	-	0.15	15	3.54E-03
Película C	0.218	0.037	-	0.0037	-	2	0.15	160	3.32E-04
Película D	0.218	0.0375		0.0038	2	-	0.14	50	6.24E-03
Película E	0.219	0.037	-	0.0037	8	-	0.15	30	1.77E-03

4.3.3 Sensibilidad de los materiales compuestos al peróxido de hidrógeno

En este punto se estudió el cambio en la resistencia eléctrica de las películas del material compuesto con 2% de nanopartículas de oro, después de su exposición a soluciones con diferentes concentraciones de H_2O_2 , las cuales presentaban una conductividad eléctrica inicial en el orden de 10^{-3} S/cm

La figura 18 muestra el cambio en la resistencia eléctrica de las películas al ser sumergidas durante 10 minutos en soluciones de H_2O_2 en agua a diferentes concentraciones. Como se observa en la gráfica las películas fueron sensibles al peróxido de hidrógeno dentro del intervalo estudiado de 0.05 a 0.35 mmolar. Por lo que estos materiales pueden ser aplicados como sensores de H_2O_2 o de NH_4OH en los intervalos empleados. Estos valores son los valores normalmente encontrados en el suero sanguíneo en pruebas enzimáticas para la determinación del ácido urico y urea.

También podemos ver que el cambio en la resistencia eléctrica de los materiales compuestos con nanopartículas de oro, desde $5\text{ k}\Omega$ para bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno hasta $28\text{ k}\Omega$ para mayores concentraciones de peróxido de hidrógeno, es más grande comparado con los valores reportados para los materiales sin nanopartículas, de 0.2 a $1.6\text{ k}\Omega$. Esto implica que se requiera un equipo más sensible para detectar los cambios en la resistencia eléctrica de los materiales compuestos sin nanopartículas. Por otro lado el material compuesto con nanopartículas de oro puede funcionar como biosensor de ácido úrico, debido a que uno de los subproductos de la acción de la enzima uricasa con el ácido úrico es el peróxido de hidrógeno.

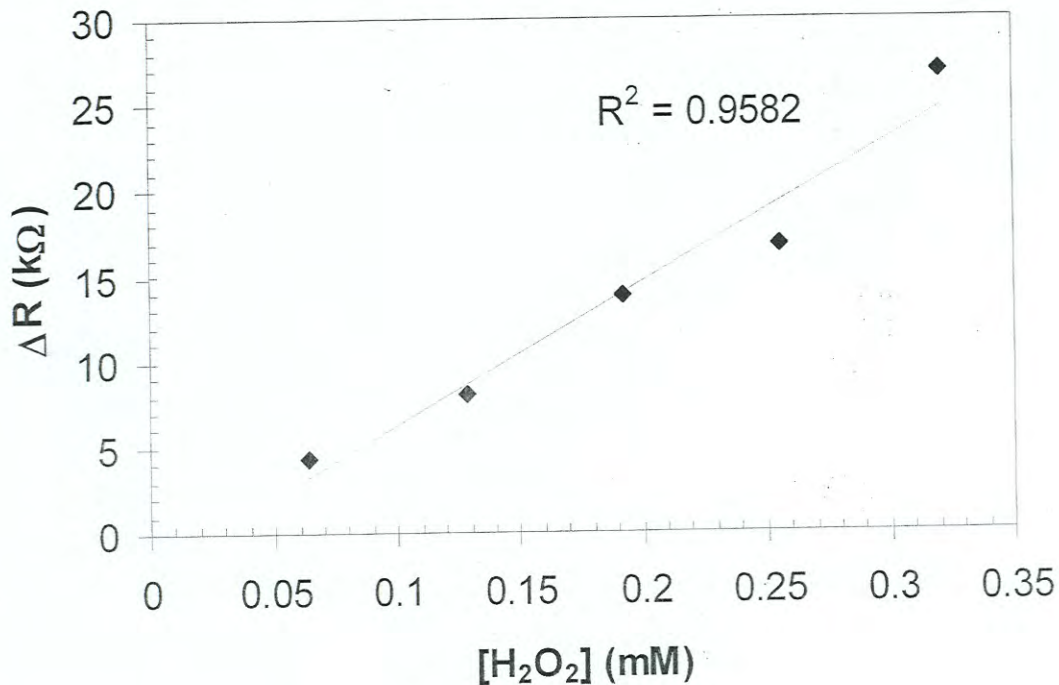


Figura 20. La grafica muestra el cambio en la resistencia eléctrica a diferentes concentraciones de una solución de H_2O_2 en agua.

4.3.4 Sensibilidad de los materiales compuestos al hidróxido de amonio

La figura 19 muestra el cambio en la resistencia eléctrica de las películas al ser sumergidas durante 1 minuto en soluciones de hidróxido de amonio en agua a diferentes concentraciones. Como se observa en la gráfica, las películas fueron sensibles al hidróxido de amonio dentro del intervalo estudiado de 5 a 30 mmolar. El material compuesto puede funcionar entonces como biosensor de urea, debido a que uno de los subproductos de la acción de la enzima ureasa con urea es el hidróxido de amonio.

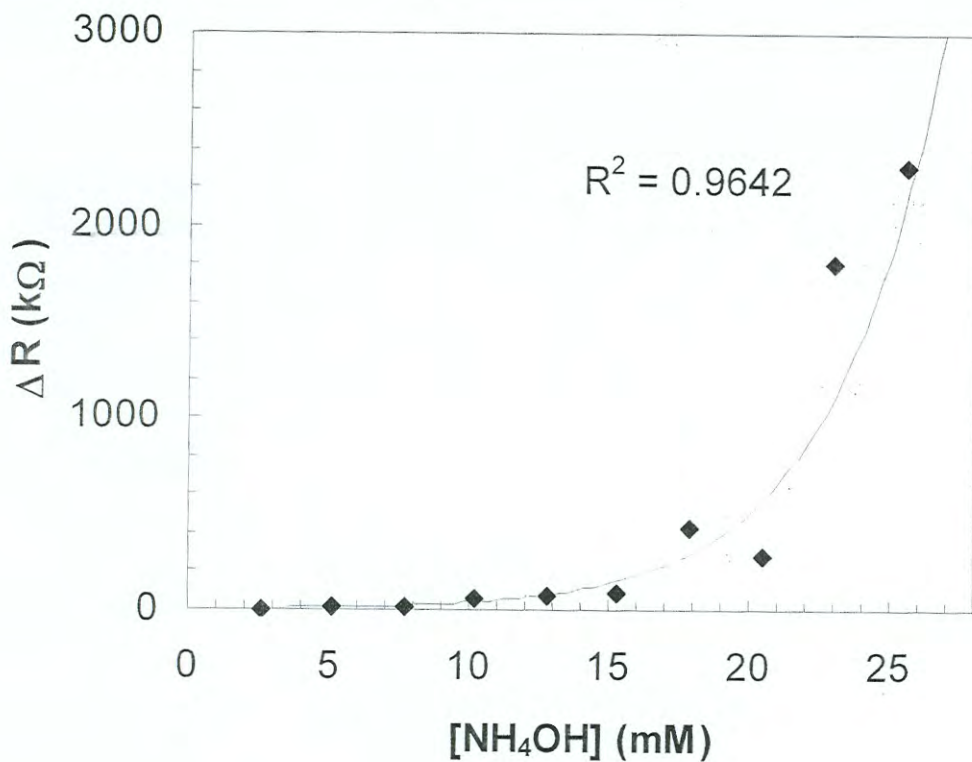


Figura 21. La grafica muestra el cambio en la resistencia eléctrica a diferentes concentraciones de una solución de NH_4OH .

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo se pueden formular las siguientes conclusiones:

Los espectros UV-Visible muestran la formación tanto de las nanopartículas de oro, como las nanopartículas de oro-cobre, esto fue corroborado por las imágenes de microscopia electrónica de transmisión donde se observa una población de nanopartículas de oro con un intervalo de tamaños de 3 a 7 nm con un tamaño promedio de 5 nm, mientras que para la síntesis de nanopartículas de oro-cobre por el método de reducción no simultanea, se observa un intervalo de tamaños de 5 a 11 nm con un diámetro promedio de 8 nm.

También se observó mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución que las imágenes obtenidas de las nanopartículas de oro corresponden a los patrones reportados teórica y experimentalmente para partículas con una morfología decahedral e icosaedral de alrededor de 8 nm.

En cuanto a las nanopartículas oro-cobre obtenidas por el método de reducción no simultanea, caracterizadas por HRTEM, estas presentaron un patrón muy parecido al patrón presentado por las partículas de oro, por lo que no se descarta la posibilidad de que el oro este recubriendo un núcleo de cobre.

Mientras que las nanopartículas oro-cobre obtenidas por el método de reducción simultanea y observadas por HRTEM presentan un arreglo de átomos no uniforme lo que sugiere una intercalación de átomos de oro y de cobre en un mismo plano, por lo que posiblemente se trate de una aleación.

Por otro lado, con la incorporación de nanopartículas de oro en los materiales compuestos polianilina-PBMA empleando el dispersante PVME en una relación de 0.1 respecto a la polianilina, se logró mejorar la conductividad eléctrica de estos materiales de 2.5×10^{-5} a 3.54×10^{-3} S/cm, una posible razón de este aumento en la conductividad eléctrica es que exista una interacción entre las partículas de oro y las cadenas de polianilina, actuando como un puente entre las diferentes cadenas de polianilina dentro del material provocando una mayor percolación y por consecuencia un aumento en la conductividad eléctrica, otro factor que puede estar actuando favorablemente en el aumento de la conductividad eléctrica puede ser la compactación que se puede observar en la micrografía de las películas con nanopartículas de oro, en estas

micrografías se puede observar que en las películas sin nanopartículas se observa una película con un espesor mas grande principalmente debido a la existencia de grietas, lo que trunca los caminos por donde se pueden transportar las cargas eléctricas, mientras que en las películas con nanopartículas de oro se observa un material mas compactado sin tantas grietas, por lo tanto, esto también podría estar actuando en el aumento de la conductividad.

En cuanto a la sensibilidad de las películas podemos observar que en lo que se refiere a la sensibilidad al H_2O_2 , las películas con nanopartículas de oro fueron sensible en el mismo rango de concentraciones de H_2O_2 reportadas en la literatura para películas sin nanopartículas, la diferencia observada es que las películas con nanopartículas de oro presentaron un cambio en la resistencia un poco mayor. Mientras que la sensibilidad de las películas al NH_4OH el intervalo en el cual el cambio en la resistencia eléctrica presentó un comportamiento lineal fue menor comparada con las películas sin partículas, y el cambio en la resistencia eléctrica fue mayor en las películas sin nanopartículas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Rupali Gangopadhyay and Amitabha De. Chem. Mater, 12(2000), 608-622.
2. Ben Zhong Tang, Yanhou Geng, Jacky Wing Yip Lam, and Bensheng Li, Chem Mater 11(1999), 1581-1589.
3. Tridib Kumar Sarma, Devasish Chowdhury, Anumita Paul and Arun Chattopadhyay, Chem. Commun., 2002,1048-1049.
4. Jinggong Wang, K.G. Noeh, and E.T. Kang, Journal of Colloid and Interface Science, 239(2001), 78-86.
5. F. Garnier, Mundo científico. No. 76, Vol. 8 (1987)19
6. M.M. Casrtillo-Ortega, D. E. Rodríguez, J. C. Encinas, M. Plascencia, F.A. Méndez-Velarde, R. Olayo, Sensors and Actuators B, 85(2002), 19-25.
7. Castillo-Ortega, M. M.; Encinas, J. C.; Rodríguez, D. E.; Olayo, R. J Appl Polym Sci 2001, 81, 1498.
8. M.M. Castillo-Ortega, M.B.Inoue, M. Inoue. Synth. Met, 41-43 (1991) 973.
9. J. Tanori and M.P. Pileni, Langmuir, Vo. 13, 4(1997), 639-646.
10. Dong-Hwang Chen and Cheng-Jia Chen, Journal of Materials Chemistry, 12(2002),1557-1562.
11. Ming-Li Wu, Dong-Hwang Chen, and Ting-Chia Huang, Chem. Mater, 13(2001), 599-606.
12. Claudio Sangregorio, Monica Galeoti, Ugo Bardi, and Piero Baglioni, Langmuir, 12(1996), 5800-5802.
13. Pileni, M.P.; Gilik-Krzywicki, T.; Tánori, J.; Filankembo, A. Langmuir, (1998), 12(26), 7539-7363.

14. M. Arturo López-Quintela, *Colloid and Interface Science*, 8 (2003) 137-144
15. Min-Joo Kim, Heay-Jim Na, Ky,oung Chul Lee, Eun Ah Yoo and Minyung Lee; *Journal of Materials Chemistry*; 2003, 13,1789-1792
16. J. Israelachvilli, *Intermolecular and Surface Forces*. Academia Press, NY 1992
17. C. Cabos, J. J. Marignan; *Phys. Lett.* 46, 267 (1985).
18. B. Valeur, E. Keh ; *J. Phys. Chem.*, 83, 3305 (1979)
19. M. Zalauf, H. Eicke; *J. Phys. Chem.*, 83, 480 (1979)
20. M.P. Pileni, T. Zemb, C. Petit ; *Chem. Phys. Lett.*, 118, 414 (1985)
21. F. Bermejo, J. Dore, P. Fletcher, D.Steytler; *Ann. Fis.* B81, 121 (1985)
22. K. Martinek, A. V. Levashov; *Eur. J. Biochem*, 155, 453 (1986)
23. S. Atik, J. Thomas; *J. Chem. Phys. Lett.*, 79, 351 (1981).
24. Anthony Kelly, *Concise Encyclopedia of Composite Materials*. Pergamon.
25. *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers, 1999.
26. Manju Gerald, Asha Chaubey, B.D. Malhotra., *Biosensors & Bioelectronics*, 17(2002) 345-359..
27. P. Chandrasekhar, *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach*, Kluwer Academic Publishers, USA., 1999.
28. Marc A. Breimer, Gelfand Yevgeny, Sheldon Sy, and Omowunmi A. Sadik. *Nanoletters* 1, 6(2001), 305-308.
29. Muriel K. Corbierre, Neil S. Cameron, Mark Sutton, Simon G. J. Morchrie, Laurence B. Lurio and R. Bruce Lennox., *J. American Chemical Society*, 123(2001), 10411-10412.
30. Prashant V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, 106(2002), 7729-7744.

31. Molina Arenas Zulema , Tesis de licenciatura “Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro y oro-cobre, modificación de su superficie con moléculas orgánicas”, Universidad de Sonora, 2004
32. Motomichi Inoue, Rosa Elena Navarro and Michiko B Inoue, *Synthetic Metals*, 30(1989), 199-207.
33. J. Alan Creighton and Desmond G. Eadon; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87(24), 3381-3391.
34. Mathew M. Maye, Sandra C. Chun, Li Han, Daniel Rabinovich and Chuan-Jian Zhong; *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 4958-4959
35. K. Koga, K. Sugawara; *Surface Science* 529 (2003) 23-35
36. .Lisieki Isabelle, tesis doctoral “Synthesis de nanoparticules de cuivre en systemes micellaires”, L’Universite Pierre et Marie Curie (Paris V), 1993

ANEXO

Artículo enviado para publicación relacionado con la Tesis de Maestría:

“Synthesis and characterization of metallic nanoparticles and their incorporation into electroconductive polymer composites”

Autores:

E. LARIOS-RODRÍGUEZ, Z. MOLINA-ARENAS, T. DEL CASTILLO-CASTRO, M. M. CASTILLO-ORTEGA AND J. TÁNORI.

De Barbara@me.udel.edu

Enviado Lunes, Junio 28, 2004 3:46 am

Para jtanori@polimeros.uson.mx

CC

Cco

Asunto Confirmation new paper No. jtanori.AT.polimeros.uson.mx/20040628.1/1 submitted to CSTE

This is an automated email

28-Jun-2004

Dear Dr Tanori,

Thank you for submitting the paper entitled:

'Synthesis and characterization of metallic nanoparticles and their incorporation into electroconductive polymer composites '

to Composites Science and Technology

The e-submission number for your paper is
CSTE_jtanori.AT.polimeros.uson.mx_20040628.1/1

Your paper will be evaluated as quickly as possible;
and we will be in touch again in due course.

Yours sincerely,

Professor T.-W. Chou
Centre for Composite Materials
Department of Mechanical Engineering
University of Delaware
Newark, DE 19711
USA
Tel: +1 (302) 831 2904
Fax: +1 (302) 831 3619
E-mail: chou@me.udel.edu

[Este correo revisado contra virus por Inmune01 usando Declude Virus]
[This E-mail scanned for viruses by Inmune01 using Declude Virus]

Composites Science and Technology

Details

Article Submission		
Version 1		
Title of Article	Synthesis and characterization of metallic nanoparticles and their incorporation into electroconductive polymer composites	
First Author	Eduardo Larios-Rodriguez	
Other Authors	Zulema Molina-Arenas; Teresa Del Castillo-Castro; Monica Castillo-Ortega; J. Tanori	
Article ID Number	CSTE/jtanori.AT.polimeros.uson.mx/20040628.1	
Editorial Office Number		
Receiving Editor	Tsu-Wei Chou	Barbara@me.udel.edu
Submission started	28-Jun-2004	
Submission Completed	28-Jun-2004	
Editor Decision	In review	
Comments from Author	covering_letter_CST.doc	
Comments to Author		
View PDF:	PDF (600 Kb)	
View source document:	ECP-nanoparticles.doc (1.1 Mb)	
View figures:	fig1.tif.TIF (701.3 Kb); fig2.tif.tif (701.3 Kb); Fig3.wor.doc (348 Kb); fig4.wor.doc (311.5 Kb); fig5A.tif.tif (193.9 Kb); fig5B.tif.tif (193.9 Kb); fig6A.tif.tif (193.9 Kb); fig6B.tif.tif (193.9 Kb); fig7.wor.doc (24.5 Kb); fig8.wor.doc (22.5 Kb)	
View supplementary files:		

Synthesis and characterization of metallic nanoparticles and their incorporation into electroconductive polymer composites

E. Larios-Rodríguez, Z. Molina-Arenas, T. Del Castillo-Castro, M. M. Castillo-Ortega and
J. Tánori

Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora.

Apartado Postal 130, C.P. 83 000, Hermosillo, Sonora, México.

Abstract

We incorporated gold and copper-gold nanoparticles into films of an electroconductive polymer (ECP) composite: polyaniline-poly(n-butyl methacrylate) (PAn-PBMA) in order to know if the electrical conductivity is enhanced with the presence of the nanoparticles. The metallic nanoparticles were synthesized using anionic microemulsions as reducing reactors. The microemulsions were prepared using sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (Aerosol OT) and copper(II) bis (2-ethylhexyl)sulfosuccinate (Cu(AOT)_2) as surfactants, which were dissolved in isooctane and an appropriate quantity of water. The globular structure of the microemulsion allows to control the size and shape of the nanoparticles. The growth of nanoparticles was monitored by UV/Vis spectroscopy and the nanoparticles formed were characterized by transmission electron microscopy (TEM). The obtained nanoparticle-ECP composite films were characterized by scanning electron microscopy (SEM), electrical conductivity measurements and NH_3 - and H_2O_2 -sensing capability

experiments. The nanoparticles increased the electrical conductivity of the ECP film by two orders of magnitude, preserving the macroscopic processability of the composites.

Keywords

A. Polymer matrix-nanoparticles composites, B. Electrical properties, C. TEM, D. Microemulsions, E. Casting

1. Introduction

Films of electrically conductive polymers (ECP) are interesting systems because of their potential applications to chemical and biological sensors, electrocatalysis, and microelectronic devices [1]. Examples of ECP are polyaniline (PAn), polypyrrole (PPy), polythiophene, etc. They possess electrical properties of conductors in addition to mechanical properties characteristic of polymers. There are several methods for preparing ECP films: electrochemical deposition, plasma polymerization, casting, etc [2]. In order to improve the mechanical properties of the films, a composite material has been prepared by combining an ECP and a thermoplastic [2]. An example is PAn-Poly(*n*-butyl methacrylate), in which PBMA is used as thermoplastic.

On the other hand, the electrical properties of these materials can be controlled by appropriate doping. In this way, the composites can have electrical conductivities in the full range from insulators to conductors [3]. A natural strategy to obtain a controlled electrical behavior is to incorporate metal nanoparticles into the ECP composite matrix. For instance, Breimer et al have incorporated gold nanoparticles into photopolymerized PPy films, enhancing the electrical conductivity of the PPy film [2]. Sarma et al have synthesized a gold nanoparticle-conductive polyaniline composite by reducing HAuCl_4 and then polymerizing aniline in the same aqueous medium. The composite showed electrical conductivity higher than that of the PAn analogue prepared in the absence of gold [3].

In this work, we incorporated gold and copper-gold nanoparticles into films of PAn-PBMA composites. Our aim is to embed the metallic particles in the ECP films in order to know if the electrical conductivity is enhanced by the incorporation of the nanoparticles.

The metallic particles were prepared using anionic microemulsions as reducing reactors. Microemulsions are thermodynamically stable water in oil dispersions stabilized with a surfactant. We used sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (Aerosol OT) and copper(II) bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate ($\text{Cu}(\text{AOT})_2$) as surfactants dissolved in isooctane together with an appropriate quantity of water. This method has been successfully used in order to control the size and shape of nanoparticles of several metals[4,5]. In our case, the growth of nanoparticles was monitored by UV/Vis spectroscopy and the nanoparticles formed were characterized by transmission electron microscopy (TEM). The obtained nanoparticle-ECP films were characterized by scanning electron microscopy (SEM), electrical conductivity and NH_3 - and H_2O_2 -sensing capability experiments.

2. Experimental

2.1 Materials

Sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (Aerosol OT or AOT) and hydrazine were supplied by Sigma, tetrachloroauric acid trihydrate, and HAuCl_4 by Sigma-Aldrich, isooctane by Fluka, and 1-dodecanethiol, polyvinylethylether (PVVE), polyvinylmethylether (PVME), and PBMA by Aldrich. All chemicals were used without further purification. Copper(II) bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ has been prepared as described elsewhere [6]. Single-distilled water was purified through an Autostill WA33 system from Yamato Scientific LTD until its resistivity reached $18.2 \text{ M}\Omega\text{-cm}$.

2.2 Synthesis and characterization of metallic nanoparticles

The synthesis of gold nanoparticles was accomplished, by reducing tetrachloroauric acid with hydrazine in water-in-oil microemulsions of Aerosol OT—water/ HAuCl_4 —isooctane

at room temperature. The ratio of HAuCl_4 to hydrazine was kept to 1/3. The typical microemulsion system employed in this study was 0.1M of AOT in isooctane at a ratio $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]=10$, and the concentration of HAuCl_4 was 4×10^{-4} M. In these conditions, the gold ions were dispersed in the aqueous phase, that is, in water in oil droplets stabilized by a monolayer of AOT. Addition of hydrazine produces the reduction of gold ions, then nucleation and growth of the nanoparticles. After two minutes of reaction, gold nanoparticles were passivated with dodecanethiol to prevent aggregation and/or further growth.

Copper-gold nanoparticles were prepared in microemulsions of a mixed system $\text{Cu}(\text{AOT})_2/\text{AOT}$ —water/ HAuCl_4 —isooctane under the same conditions as for the synthesis of gold nanoparticles except that HAuCl_4 was added to the system two hours after the reduction of copper ions was started. The concentration of $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ was also 4×10^{-4} M and the reaction was allowed to proceed under N_2 atmosphere.

Gold and copper-gold nanoparticles were washed with acetone, dried and immersed in tetrahydrofurane (THF) before incorporation into ECP films.

2.3 Preparation and characterization of ECP-nanoparticles composites

PAn was obtained by a procedure reported previously [2,7]. The ECP composite films were prepared with PAn and PBMA by a procedure similar to that reported previously [2]. ECP-nanoparticle films were prepared by casting from THF solutions of PBMA with 13 % of PAn in total. PVEE or PVME were used as dispersants in a dispersant/PAn ratio of 0.1 and 2 % in total of gold or copper-gold nanoparticles were added to the films. The dispersant

(PVVE or PVME) is necessary to make the PAn distribution homogeneous in the films, that is, to prevent the formation of PAn clusters [2].

2.4 Characterization

UV-Vis absorption spectra of the reaction mixtures were recorded on a Perkin- Elmer Lambda 2 spectrophotometer with the samples placed in a 1x1x3 cm rectangular quartz cell.

For the TEM characterization, a drop of the sample was placed on a carbon film supported by a copper grid in order to obtain electron micrographs and electron diffractograms with a JEOL 2010F Electron Microscope.

The morphology of the ECP-nanoparticle films was studied using a JEOL 5410LV scanning electron microscope (SEM).

The electrical conductivity of the ECP-nanoparticle films was measured by the standard two-probe method using tungsten electrodes with a diameter of 6 mm and a Proam multimeter. The thickness of the film was measured using a micrometer from Rigaku Instruments and confirmed by SEM images.

2.5 Sensing capability experiments for NH_3 and H_2O_2

Capability of ECP-nanoparticle films for sensing H_2O_2 and NH_3 was studied by the method reported previously [2], as follows. We studied the sensitivity of the ECP-nanoparticle films towards H_2O_2 and NH_3 by immersing the films with dimensions of 1x1 cm in sample solutions at different concentrations of H_2O_2 and NH_3 for exposure times of 10 and 1 minute, respectively. After the exposure, the films were dried at room temperature for 90

min, and the electric resistance was measured. A change in electrical resistance after the exposure was plotted against concentrations of H_2O_2 and NH_3 .

3. Results and discussion

3.1 UV/Visible Spectroscopy

When gold nanoparticles are formed, the color of the solution depends of the particles size. This color shifts from red to purple as the size of the particles increases. In addition, the optical absorbance of the solution also changes with the growth of the nanoparticles. We have monitored this process with UV/Visible spectroscopy. Figure 1 shows a typical set of UV-Vis spectra of a microemulsion where the HAuCl_4 concentration is $4 \cdot 10^{-4}$ M. Before adding the reducing agent (hydrazine), the spectrum displays a peak around 310 nm, indicating the presence of Au^{3+} ions in the solution. After addition of hydrazine, the peak shifts to 520 nm indicating the formation of gold nanocrystals. This peak is associated with the surface plasmon absorption band of the gold nanoparticles [8]. As the size of the particles increased, they aggregated and precipitated, thus decreasing the absorbance at 520 nm as observed in the spectra. In the final stage of this process, after 24 – 48 hours since reduction began, a black powder with clusters of gold nanoparticles was obtained as a precipitate. In order to keep nanoparticles with some selected size, alkanethiols were added to the system thus preventing precipitation.

The growth mechanism of nanoparticles in microemulsions has been described elsewhere [9-11]. Reduction of the gold ions present in the aqueous phase produces nucleation sites

where gold crystals growth. When the water-in-oil droplets collide due to thermal motion, they share their content and the particles grow. The same spectral data results were obtained with microemulsions where the HAuCl_4 concentration is 6×10^{-4} M. The only difference is that in this case the nanocrystal growth kinetics is faster.

In figure 2, we show the UV/Vis spectra for the copper-gold reaction system, before and after reaction starts. In the case of the copper-gold nanoparticle growth in the $\text{Cu}(\text{AOT})_2/\text{AOT}$ —water/ HAuCl_4 —isooctane system, the UV/Vis spectra does not display any absorption peak (or shoulder) before adding the gold ions, even after two hours of copper reduction with hydrazine. This is because the copper concentration is so low that the copper nanoparticles are small (around 2 nm) and do not contribute appreciably to light absorption as seen by Lisiecki et al. [4]. Moreover, the kinetics of copper particle growth is much slower than that of gold particles. Ten seconds after addition of the gold ions, the spectra displays a plasmon peak at 530 nm with features similar in shape to those reported for copper particles [4,8]. For this system, the absorbance increases with the evolution in time. With this procedure, we expect the copper-gold nanoparticles to have a copper core surrounded by a gold shell.

3.2 TEM results

The formation of gold nanoparticles was confirmed by TEM. In figure 3A, we show a micrograph of gold nanoparticles prepared in microemulsions with a 4×10^{-4} M in HAuCl_4 concentration. The reaction was stopped by the addition of 1-dodecanethiol two minutes

after addition of hydrazine. The shape of the particles is spherical and the average diameter is 5 nm. In figure 3B we show a high resolution TEM micrograph of the same gold nanoparticles. The average lattice spacing measured for gold nanoparticles is 2.34 Å, which gives a lattice parameter of 4.05, in agreement with the reported value of 4.078 for gold nanocrystals. With this information, we can picture our particles as face-centered cubic nanocrystals.

The existence of gold nanocrystals was further confirmed with selected area electron diffraction studies. From the diffraction pattern we obtained the same values for the lattice parameter thus confirming the formation of gold nanoparticles.

Copper-gold

The copper-gold nanoparticles were also characterized by TEM. In figure 4, we show a micrograph of copper-gold nanoparticles prepared in microemulsions as described in the experimental section. The shape of the particles is spherical and the average diameter is 8 nm. The high resolution micrographs of these nanoparticles display a crystal array. The average lattice spacing is 2.308 Å, which gives a lattice parameter of 3.997, that is close of the reported value of 3.960 for copper gold crystals from diffraction data.

3.3 Morphology of the films

The gold and gold-copper nanoparticles prepared with the microemulsion method were incorporated into PAn-PBMA composite films as described in the experimental section. The weight percentage of metallic particles in the resulting films was 2 %. SEM

experiments were performed in order to have an idea of the morphology of the films as well as of their thickness.

The global morphologies of PAn-PBMA films with and without embedded nanoparticles look essentially similar to each other, as shown in figure 5 and 6. The film surface was quite smooth and homogeneous. In addition, the nanoparticle-containing films displayed white spots uniformly distributed throughout the films, probably indicating the location of encrusted nanoparticles.

In figure 5, we show side SEM pictures taken in order to see the morphology of the film by side and to measure the thickness of the films. The average thickness of the PAn-PBMA films without incorporated nanoparticles was 240 μm , while the average thickness of the nanoparticle-containing films was 180 μm . The PAn-PBMA films without nanoparticles were always 25% thicker than PAn-PBMA films with nanoparticles. This difference between the thickness of the films was always observed by measuring with a precision micrometer. The thickness difference between films without and with nanoparticles is due to the disappearance of the volume defects or cavities present in the PAn-PBMA films when nanoparticles are incorporated. These cavities are clearly observed in the SEM pictures of PAn-PBMA films that do not contain nanoparticles and are consistent with previous results [2]. The same kind of pictures show that the nanoparticles eliminate the cavities in the films (figure 6).

3.4 Electrical Conductivity measurements

Electrical conductivity was measured in order to see the effect of incorporating metallic nanoparticles on the electrical properties of the electroconductive polymer films. In table I we summarized the obtained results. From the data, it is clear that the incorporation of the nanoparticles enhances the conductive properties of the films, increasing the electrical conductivity by two orders of magnitude. This enhancement of conductivity cannot be attributed to percolation of the metallic nanoparticles since their volume fraction in the film is very small, 0.00072 for samples with 2 % of particles. The enhancement in conductivity is probably due on the one hand to the disappearance of the cavities or volume defects of the PAn-PBMA films described in the preceding paragraph. These defects should increase the electrical resistance of the PAn-PBMA films. On the other hand, the incorporated metallic nanoparticles fit into the PAn conductive network thus increasing its conducting capabilities. In fact, the metallic nanoparticles provide additional conduction electrons, thus increasing the charge density in the polymer matrix. In addition, the particles themselves act as conductive junctions between the PAn agglomerates that should decrease the electrical resistance of the composite. These effects altogether account for the two-orders of magnitude increase of the electrical conductivity in the composite.

3.5 NH₃- and H₂O₂-sensing capability measurements

The change in the electrical resistance of the composite films C and D after exposing to NH₄OH and H₂O₂ aqueous solutions are shown in figure 7 and 8 respectively. NH₄OH results in dedoping of PAn and H₂O₂ causes degradation of PAn in the composite. Both process result in a decrease of the electrical conductivity of PAn.

The sensitive response to the increase of NH₄OH concentrations has an exponential tendency for both films in the range studied. The changes in the electrical properties are

more significant in film D. It is evident, that the presence of Cu nanoparticles has an influence in dedoping process, contributing to the electrical stability of film C.

The sensitivity toward H_2O_2 solutions, shows a linear behavior in the concentration range studied. It is observed that the electrical resistance changes are lower than those obtained for NH_4OH sensitivity test. On the other hand, it is not possible to quantify the resistance change in film C over the H_2O_2 concentrations range tested. In a similar feature, the Cu nanoparticles interfere the oxidation process of PAn chains by H_2O_2 and there is not a significant change in the electrical properties of composites films.

The electrical response of film D to H_2O_2 and NH_4OH aqueous solutions suggest its potential application as chemical sensor. The NH_4OH concentrations used are equivalent to urea serum concentrations and the H_2O_2 concentrations correspond to acid uric serum concentrations.

4. Conclusions

We studied films of an electroconductive polymer composite (PAn-PBMA) with embedded metallic nanoparticles. The gold and copper-gold nanoparticles were produced with the microemulsion method, controlling the size of the particles. The diameters of the obtained particles were 5 nm and 8 nm for the gold and the copper-gold particles, respectively. The incorporation of the nanoparticles increases the electrical conductivity of the films by two orders of magnitude. In these conditions, the processability of the films is maintained.

Acknowledgements

This work was supported by the CONACyT-Mexico (Grants 32341-E and 0074). The authors thank Dr. M. Inoue for helpful discussions.

Appendix

References

1. Breimer MA, Yevgeny G, Sy S, Sadik OA. Incorporation of Metal Nanoparticles in Photopolymerized Organic Conducting Polymers: A Mechanistic Insight. *Nanoletters* 2001; 1(6):305-308.
2. Castillo-Ortega MM, Rodríguez DE, Encinas JC, Plascencia M, Mendez-Velarde FA, Olayo R. Conductometric uric acid and urea biosensor prepared from electroconductive polyaniline-Poly(n-butyl methacrylate) composites. *Sensors and Actuators B* 2002 85:19-25
3. Sarma TK, Chowdhury D, Paul A, Chattopadhyay A. Synthesis of Au nanoparticle-conductive polyaniline composites using H₂O₂ as oxidising as well as reducing agent. *Chem Comm* 2002:1048-1049.
4. Lisiecki I, Pileni MP. Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors. *J Am Chem Soc* 1993 115:3887-3896.
5. Tanori J, Pileni MP: Control of the shape of copper metallic particles by using a colloidal system as template. *Langmuir* 1997;13, 639-46.
6. Petit C, Lixon P, Pileni MP. Structural study of bimetallic bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate aggregates. *Langmuir* 1991; 7: 2620-2625.
7. Inoue M, Navarro RE, Inoue MB. New soluble polyaniline: synthesis electrical properties and solution electronic spectrum. *Synthetic Metals* 1989; 30:199-207.
8. Creighton JA, Eadon DG. Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements. *J Chem Soc Faraday Trans* 1991 ; 87:3881-91

Figure 4

TEM micrographs of copper-gold nanoparticles formed in AOT/Cu(AOT)₂—water/HAuCl₄—isooctane microemulsions with 4×10^{-4} M in HAuCl₄ and Cu (AOT)₂ concentration. (a) Copper-gold nanoparticles images. (b) HREM images showing the interlattice spacing in copper-gold nanoparticles.

Figure 5

SEM micrographs of the cross section of ECP films with 13 % of PAn and PVVEE as dispersant in a ratio of PVVEE/PAn of 0.1 (a) an ECP film without nanoparticles, and (b) an ECP film with 2% of gold nanoparticles.

Figure 6

SEM micrographs of the upper plane section of ECP films with 13 % of PAn and PVVEE as dispersant in a ratio of PVVEE/PAn of 0.1 (a) an ECP film without nanoparticles, and (b) an ECP film with 2% of gold nanoparticles.

Figure 7

Change in electrical resistance of film C and film D as a function of the NH₄OH concentration (mM) in aqueous sample solutions.

Figure 8

Change in electrical resistance of film C and film D as a function of the H₂O₂ concentration (mM) in aqueous sample solutions.

Tables

Table 1

Compositions of composite films and conductivity (σ) data

Figure 1

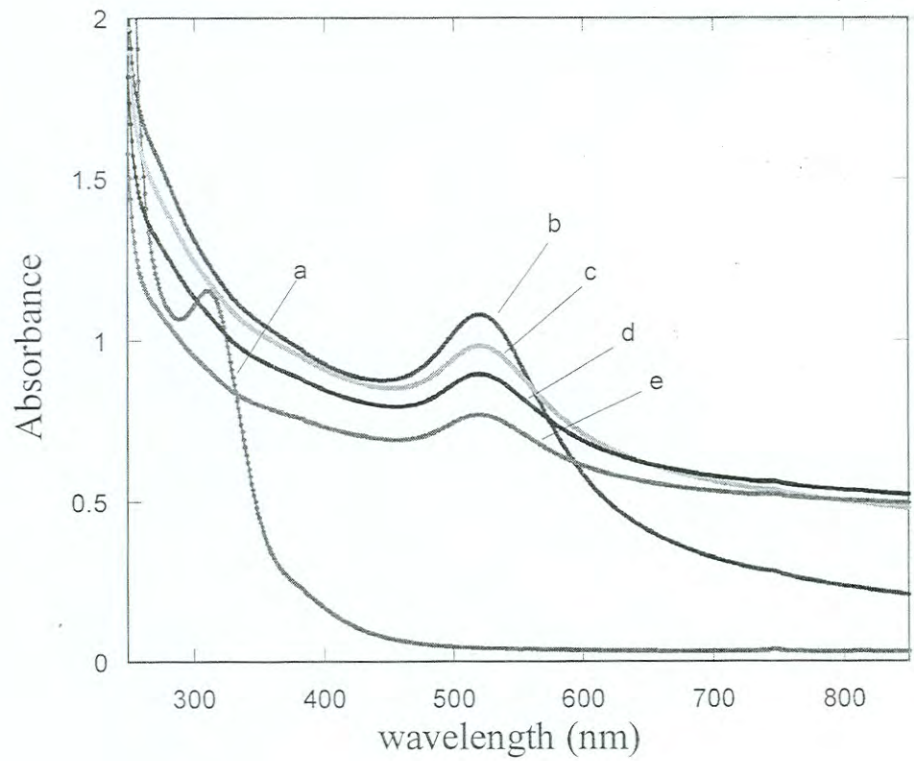


Figure 2

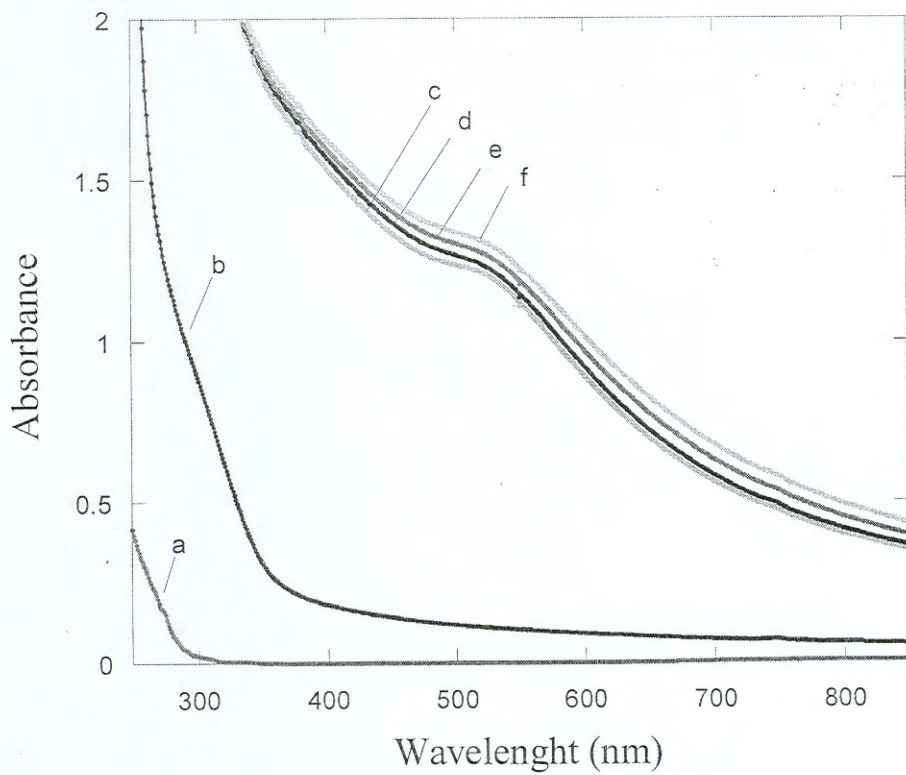


Figure 3

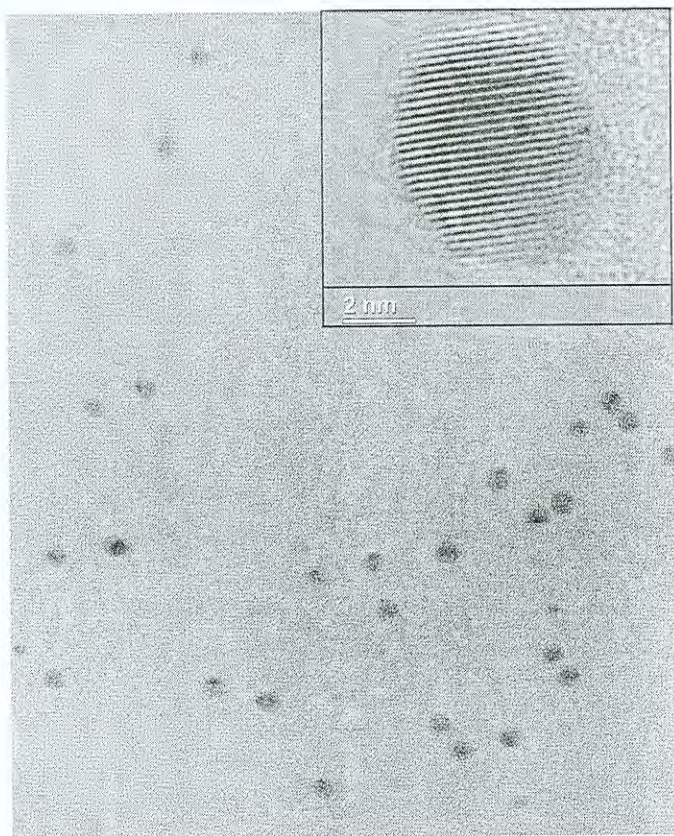
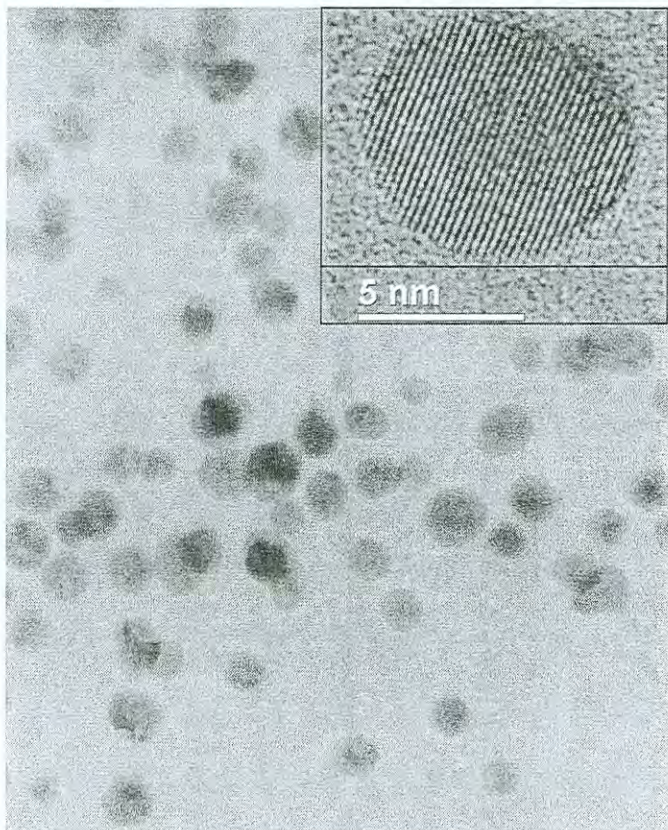
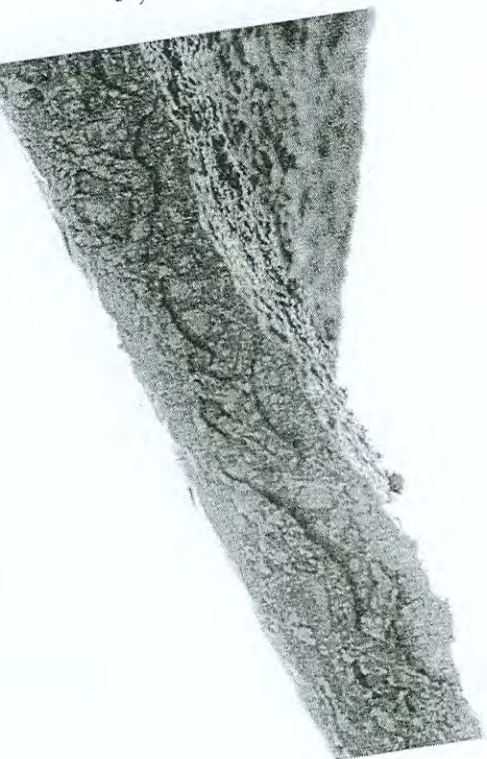


Figure 4



A)



200µm

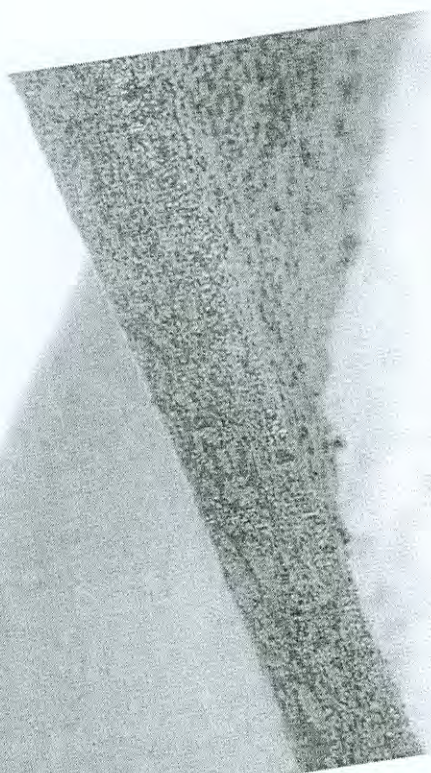
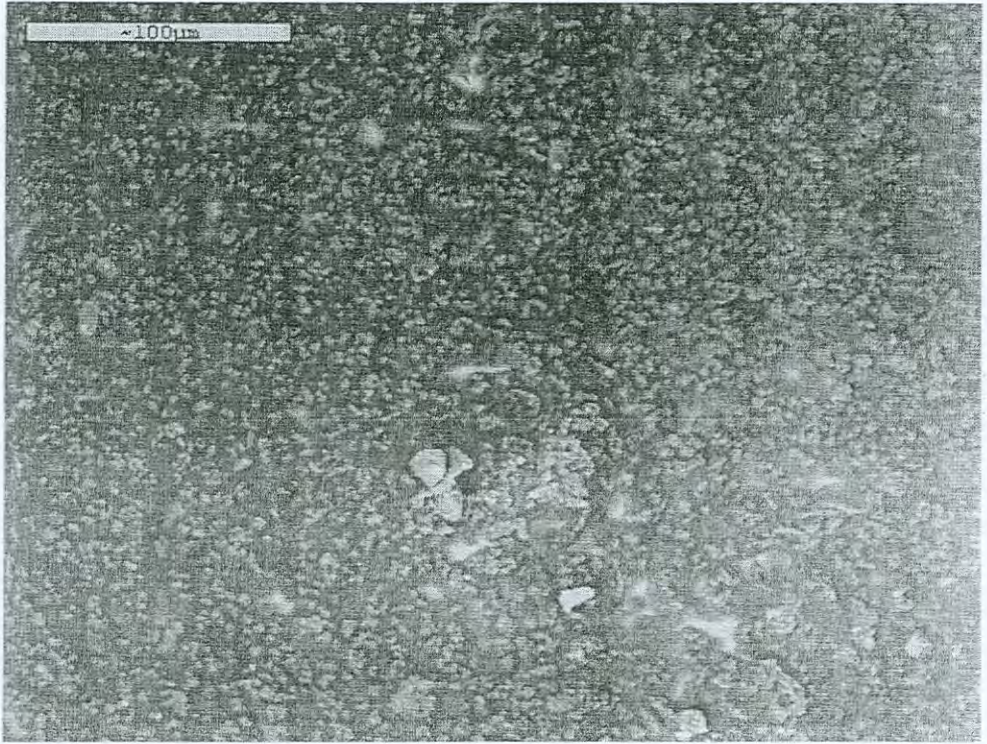


Figure 6

A)



B)

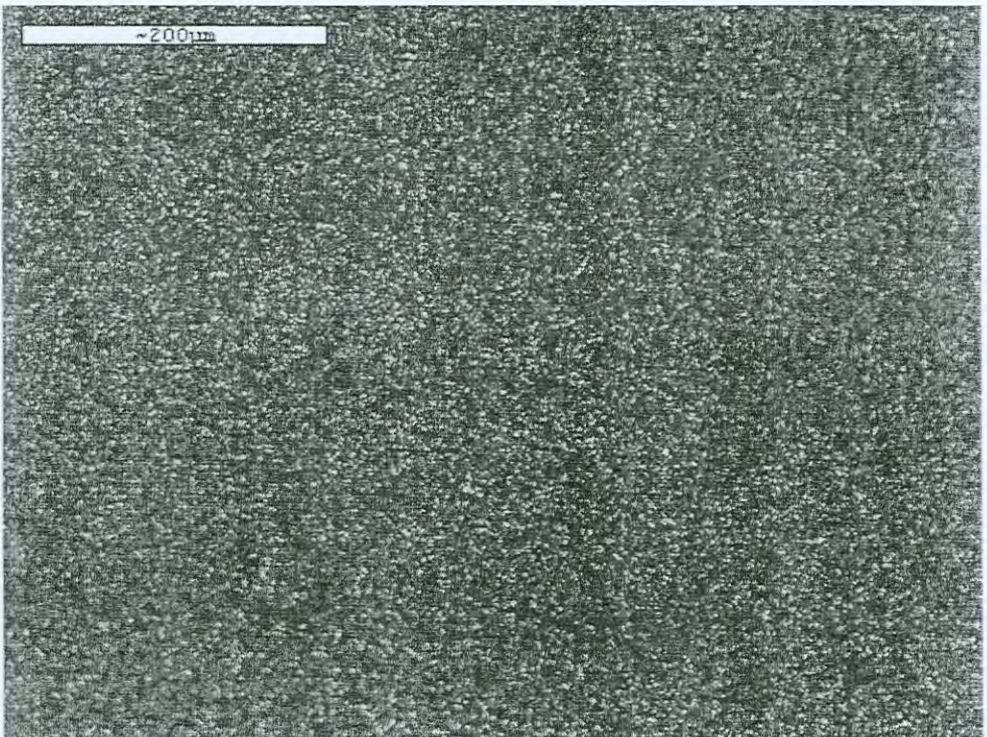


Figure 7

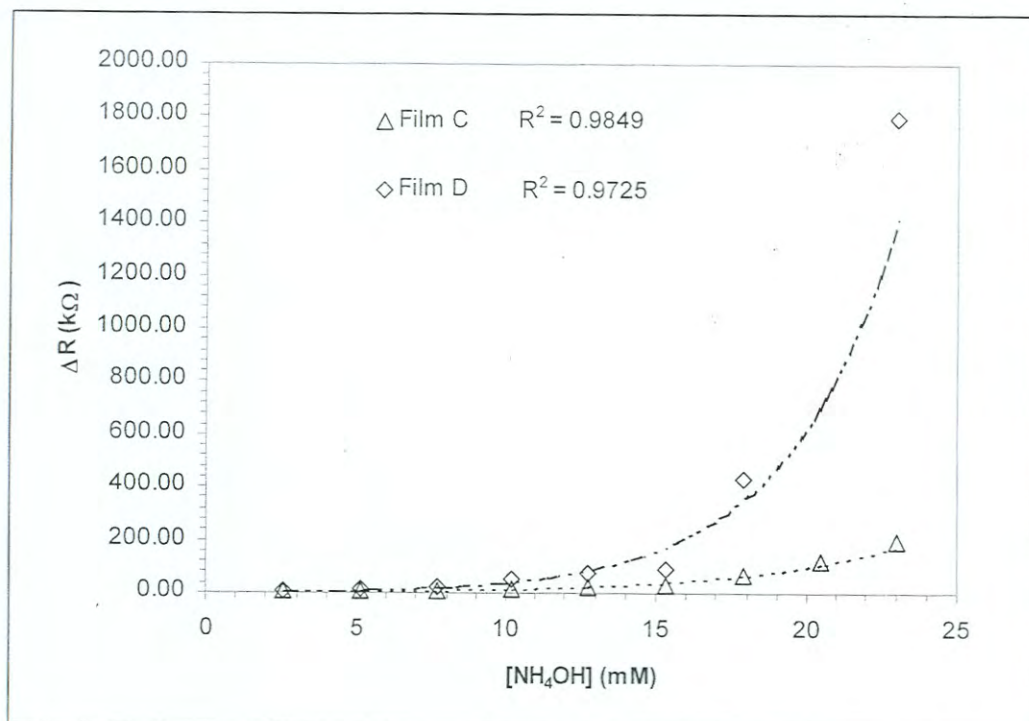


Figure 8

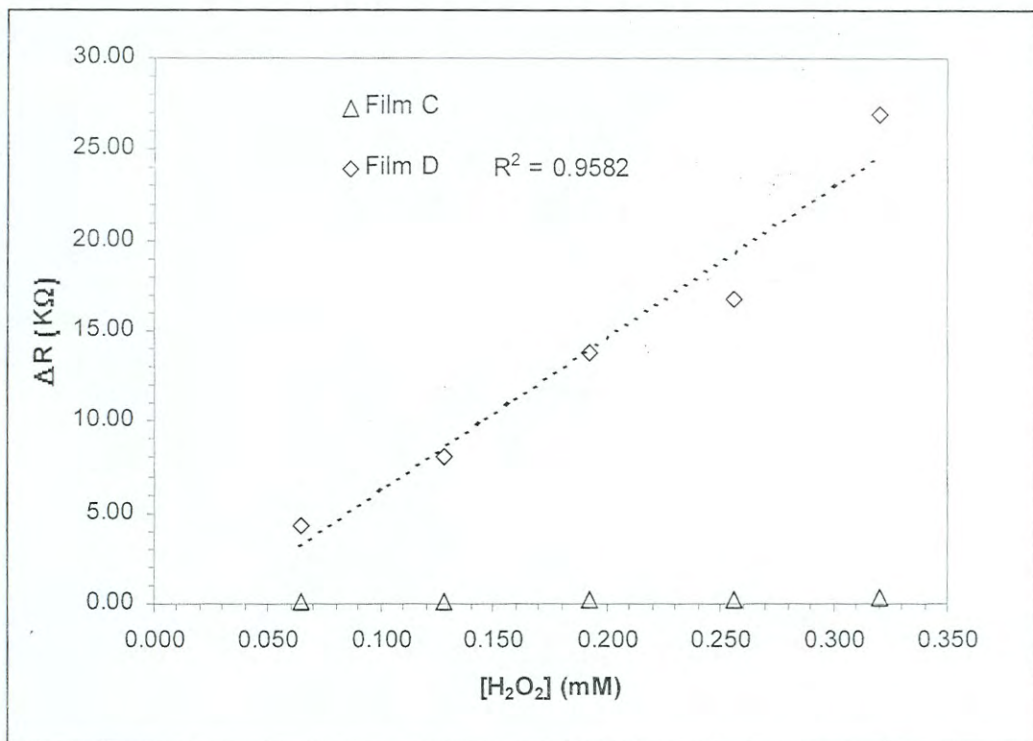


Table 1

Composite film	PBMA (g)	PAn-ClO ₄ (g)	PVEE (g)	PVME (g)	Au nanoparticles (%)	Au/Cu nanoparticles (%)	σ ($\times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)
A	0.217	0.0370	0.0039	0	0	0	0.08
B	0.219	0.0364	0.0037	0	2	0	3.54
C	0.218	0.0370	0	0.0037	0	2	0.33
D	0.218	0.0375	0	0.0038	2	0	6.24
E	0.219	0.0370	0	0.0037	8	0	1.77