



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en polímeros conductores y nanoestructuras con distintas funcionalidades.

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en
el área Química Inorgánica, Química Analítica, Química Física.

Matías Lanús Méndez Elizalde

Directora de tesis: Paula Soledad Antonel

Consejero de Estudios: Roberto Etchenique

Lugar de trabajo: DQIAQF/INQUIMAE, FCEN, UBA.

Buenos Aires, 2022

A Olivia

A Fernando y Silvina

Dans la nature rien ne se crée, rien ne se perd, tout change.
Antoine Lavoisier

Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en polímeros conductores y nanoestructuras con distintas funcionalidades.

Resumen

Los materiales compuestos basados en polímeros conductores con nanoestructuras inorgánicas (materiales híbridos orgánico – inorgánicos) resultan de gran interés debido a que combinan propiedades físicas y químicas de los materiales constituyentes en un único material multifuncional. A su vez, son atractivos dado que la interacción entre las partes constituyentes puede afectar las propiedades originales e incluso introducir nuevas propiedades (mecánicas, magnéticas, eléctricas, termoeléctricas y electrónicas, entre otras).

En esta tesis doctoral, en particular, se llevó a cabo un estudio sobre materiales compuestos basados en nanopartículas magnéticas (NPM), principalmente ferritas de hierro y cobalto, y el polímero conductor poli-(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT). En primer lugar, se prepararon las NPM por el método de la coprecipitación en medio alcalino, el polímero conductor mediante polimerización oxidativa y los materiales compuestos por polimerización *in situ*. Se exploraron distintas condiciones de síntesis con el fin de evaluar en profundidad el efecto de las variables de síntesis en las propiedades finales obtenidas en los materiales. Para ello, se caracterizó su composición, morfología, estructura y propiedades magnéticas y eléctricas. Se hizo énfasis en el estudio de la dependencia de las propiedades magnéticas y eléctricas con la composición y el tamaño de las NPM, la proporción y composición del polímero en los materiales compuestos.

Se obtuvieron materiales con buenas propiedades magnéticas y eléctricas modulables desde la síntesis. Se estudiaron las interacciones entre materiales constituyentes y se evidenció que en el material compuesto existen interacciones entre las NPM, a su vez entre éstas y el polímero conductor. Se determinó que es posible controlar desde la síntesis la intensidad de la interacción magnética entre NPM en la matriz polimérica lo que permite modular las propiedades magnéticas. Por otro lado, la conductividad eléctrica de los materiales compuestos disminuye principalmente por la presencia de NPM no conductoras, que a la vez pueden dar lugar modificaciones en el dopaje local del PEDOT y en el largo de su conjugación electrónica

Finalmente, se estudió el efecto del campo magnético externo en la resistencia eléctrica del material. Se encontró que la proporción, composición y tamaño de las NPM dominan la magnetorresistencia reversible del material compuesto.

Palabras clave: MATERIALES COMPUESTOS; POLÍMEROS CONDUCTORES; NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS; INTERACCIONES MAGNÉTICAS; MAGNETORRESISTENCIA.

Hybrid organic-inorganic materials with different functionalities based on conductive polymers and nanostructures.

Abstract

Composites based on conductive polymers with inorganic nanostructures (organic-inorganic hybrid materials) are of great interest because they combine physical and chemical properties of the constituent materials in a single multifunctional material. Moreover, they are attractive since the interaction between the constituent parts could affect the original properties and even introduce new properties (mechanical, magnetic, electrical, thermoelectric, and electronic, among others).

In this thesis, composites based on magnetic nanoparticles (MNP), mainly iron and cobalt ferrites, and the conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) were studied. First, the NPMs were prepared by alkaline co-precipitation, the conductive polymer by oxidative polymerization and the composites by *in situ* polymerization. Different synthesis conditions were explored to evaluate in depth the effect of the synthesis variables on the final properties obtained in the composites. To that end, composition, morphology, structure, and magnetic and electrical properties of the composites were studied. Emphasis was placed on the study of the composition and size of the MNP, and the proportion and composition of the polymer effects in the magnetic and electrical properties of the composite.

Materials with good modulable magnetic and electrical properties were obtained. The interactions between constituent materials were studied and it was found that interactions between the MNP exist, also between the MNP and the conducting polymer. Moreover, is it possible to control from the synthesis the intensity of the MNP magnetic interactions embedded in the polymeric matrix, which allows the magnetic properties to be modulated. On the other hand, the electrical conductivity of the composites decreases due to the presence of non-conducting MNP, which also can modify the local doping of PEDOT, as well as its electronic conjugation. Finally, the effect of the external magnetic field on the electrical resistance of the material was studied. It was found that the proportion, composition, and size of the NPM dominate the reversible magnetoresistance of the composites.

Keywords: COMPOSITE MATERIALS; CONDUCTIVE POLYMERS; MAGNETIC NANOPARTICLES; MAGNETIC INTERACTIONS; MAGNETORESISTANCE.

Índice de contenidos

Resumen	vii
Abstract.....	ix
Índice de contenidos.....	xi
1. MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICOS-INORGÁNICOS	1
1.1. Presentación de la tesis.....	1
1.2. Antecedentes y motivación.....	3
1.3. Hipótesis y objetivos.....	7
1.4. Organización de la tesis.....	8
2. MARCO TEÓRICO	10
2.1. Polímeros conductores	10
2.1.1. Definición, historia y aplicaciones	10
2.1.2. Propiedades de los polímeros conductores.....	14
2.1.3. Poli-(3,4)-etilendioxitiofeno	16
2.1.4. Raman de compuestos π -conjugados.....	20
2.2. Nanopartículas magnéticas y Magnetismo	22
2.2.1. Ferromagnetismo	22
2.2.2. Dominios y monodominios magnéticos	23
2.2.3. Rotación de momentos magnéticos y dependencia con la temperatura.....	25
2.2.4. Magnetización en función del campo aplicado	28
2.2.5. Magnetización reversible e irreversible	29
2.2.6. Interacciones magnéticas entre NP magnéticas.....	31
2.3. Magnetorresistencia.....	35
3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGÍAS	40

3.1.	Métodos de síntesis.....	40
3.1.1.	Síntesis de nanopartículas de ferritas.....	40
3.1.1.1.	Síntesis general de NPM.....	40
3.1.1.2.	Variantes de la síntesis general de NPM.....	42
3.1.2.	Síntesis de materiales compuestos (compositos) y de polímeros.....	43
3.1.2.1.	Síntesis general de un composito.....	43
3.1.2.1.	Variantes de la síntesis general de los compositos.....	45
3.1.3.	Síntesis de PEDOT, PEDOT:DBS y PEDOT:PSS.....	46
3.2.	Técnicas de caracterización.....	47
3.2.1.	Microscopías electrónicas.....	47
3.2.1.1.	Microscopía electrónica de barrido.....	47
3.2.1.2.	Microscopía electrónica de transmisión.....	48
3.2.1.3.	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.....	48
3.2.2.	Caracterización por difracción de rayos X.....	49
3.2.3.	Caracterización vibracional.....	49
3.2.3.1.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	49
3.2.3.2.	Reflectancia total atenuada.....	50
3.2.3.3.	Espectroscopía Raman.....	50
3.2.4.	Análisis termogravimétrico.....	51
3.2.5.	Espectroscopia UV-Vis-NIR.....	51
3.2.6.	Espectroscopías de absorción y emisión atómica.....	52
3.2.7.	Análisis elemental.....	52
3.2.8.	Conductividad eléctrica DC.....	52
3.2.9.	Magnetometrías.....	54
3.2.9.1.	Desmagnetización de las muestras.....	54
3.2.9.2.	Magnetización de las muestras en función del campo magnético aplicado, $M(H)$	54
3.2.9.3.	Magnetización remanente isotérmica, IRM.....	55
3.2.9.4.	Desmagnetización DC, DCD.....	56
3.2.9.5.	Curva de primera magnetización, CPM.....	56
3.2.9.6.	Dispositivo superconductor de interferencia cuántica, SQUID.....	56
3.2.10.	Resonancia Magnética Nuclear.....	57

3.3.	Cálculos teóricos DFT	58
3.4.	Magnetorresistencia.....	59
4.	MATERIALES COMPUESTOS BASADOS EN PEDOT, DBSA y Fe₃O₄.....	61
4.1.	Presentación del Capítulo 4	61
4.2.	Efecto de la relación de monómero en el PEDOT:DBS-Fe ₃ O ₄	62
4.2.1.	Caracterización de la morfología	62
4.2.2.	Composición y estructura	74
4.2.2.1.	Estudio de la composición	74
4.2.2.2.	Difracción de rayos X	75
4.2.2.3.	Espectroscopía infrarroja	78
4.2.3.	Propiedades eléctricas	79
4.2.4.	Propiedades magnéticas.....	82
4.3.	Efecto de la concentración total de reactivos.....	97
4.3.1.	Caracterización de la morfología	97
4.3.2.	Estructura y composición.....	101
4.3.2.1.	Estudio de la composición	101
4.3.2.2.	Difracción de rayos X	102
4.3.2.3.	Espectroscopía infrarroja	104
4.3.3.	Propiedades eléctricas	106
4.3.4.	Propiedades magnéticas.....	107
4.4.	Efecto de la composición subestequiométrica de las nanopartículas	119
4.4.1.	Caracterización de la morfología	119
4.4.2.	Estructura y composición.....	123
4.4.2.1.	Estudio de la composición	123
4.4.2.2.	Difracción de rayos X	123
4.4.2.3.	Espectroscopía infrarroja	125
4.4.3.	Propiedades eléctricas	127
4.4.4.	Propiedades magnéticas.....	128
4.5.	Conclusiones del Capítulo 4.....	133
5.	MATERIALES COMPUESTOS BASADOS EN PEDOT, DBSA y CoFe₂O₄.....	134
5.1.	Presentación del Capítulo 5.....	134

5.2.	Efecto de la relación de monómero en el PEDOT:DBS-CoFe ₂ O ₄	135
5.2.1.	Caracterización de la morfología.....	135
5.2.2.	Estructura y composición.....	144
5.2.2.1.	Estudio de la composición.....	144
5.2.2.2.	Difracción de rayos X.....	148
5.2.2.3.	Espectroscopía infrarroja.....	150
5.2.3.	Propiedades eléctricas.....	152
4.2.4.	Propiedades magnéticas.....	153
5.3.	Efecto del tamaño de las nanopartículas.....	163
5.3.1.	Morfología.....	163
5.3.2.	Composición y estructura.....	171
5.3.2.1.	Estudio de la composición.....	171
5.3.2.2.	Difracción de rayos X.....	172
5.3.2.3.	Espectroscopía infrarroja.....	173
5.3.3.	Propiedades eléctricas.....	174
5.3.4.	Propiedades magnéticas.....	175
5.4.	Efecto del contenido de surfactante.....	186
5.4.1.	Presencia de DBS en el polímero.....	186
5.4.2.	Contenido de DBS en el material compuesto.....	188
5.4.2.	Efecto del DBS en las NPM de CoFe ₂ O ₄	190
5.4.3.	Efecto de la concentración de DBSA en los compositos.....	193
5.5.	Conclusiones del Capítulo 5.....	197
6.	MATERIALES COMPUESTOS BASADOS EN PEDOT, PPS y CoFe₂O₄.....	200
6.1.	Presentación del Capítulo 6.....	200
6.2.	Síntesis de los compositos de PEDOT:PSS-CoFe ₂ O ₄	201
6.3.	Efecto de la relación de monómero en las propiedades de compositos PEDOT:PSS-CoFe ₂ O ₄	213
6.3.1.	Morfología.....	213
6.3.2.	Estructura y composición.....	217
6.3.2.1.	Estudio de la composición.....	217
6.3.2.2.	Difracción de rayos X.....	219
6.3.2.3.	Espectroscopía infrarroja.....	221

6.3.3.	Propiedades eléctricas	223
6.3.4.	Propiedades magnéticas.....	224
6.4.	Conclusiones del Capítulo 6	231
7.	RAMAN DE LAS NANOPARTÍCULAS Y MATERIALES COMPUESTOS	233
7.1.	Presentación del Capítulo 7	233
7.2.	Raman de las ferritas nanoparticuladas.....	235
7.3.	Raman de PEDOT, PEDOT:DBS, PEDOT:PSS y oligómeros	244
7.3.1.	Cálculos DFT de los Raman del EDOT y oligómeros de EDOT.....	244
7.3.2.	Raman experimentales de PEDOT, PEDOT:DBS y PEDOT:PSS	256
7.4.	Raman de los materiales compuestos	275
7.4.1.	Raman de PEDOT:DBS-Fe _{1-x} Fe ₂ O ₄	275
7.4.2.	Raman de PEDOT:DBS-CoFe ₂ O ₄	280
7.4.2.	Raman de PEDOT:PSS-CoFe ₂ O ₄	284
7.5.	Conclusiones y perspectivas del Capítulo 7.....	287
8.	MAGNETORRESISTENCIA.....	289
8.1.	Presentación del Capítulo 8	289
8.2.	Detalles experimentales de las mediciones de MR: diseño y fabricación de pastilleros.....	290
8.3.	Efecto de la relación de monómero en la magnetorresistencia de los compositos.	296
8.4.	Efecto de la identidad de NPM y contraíón en la magnetorresistencia.	313
8.6.	Conclusiones y perspectivas del Capítulo 8.....	319
9.	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	321
	REFERENCIAS.....	327
	AGRADECIMIENTOS	345

Capítulo 1

MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICOS-INORGÁNICOS

1.1. Presentación de la tesis

La investigación, el desarrollo y la implementación de nanomateriales se encuentra en pleno crecimiento a nivel mundial. Esto se debe principalmente al hecho que al pasar del material voluminoso (material *bulk*) a la escala nanométrica se pueden variar diversas propiedades fisicoquímicas e incluso obtener propiedades nuevas. Esto potencia enormemente las posibilidades de implementación de los materiales, lo cual permite ampliar las capacidades tecnológicas de numerosos dispositivos e incluso desarrollar nuevas aplicaciones. Esta oportunidad abrió, y sigue abriendo, muchos campos de investigación en el área de los nanomateriales principalmente con el fin de comprender el cambio en las propiedades al reducir las dimensiones de un material.

Por otro lado, el estudio de los materiales compuestos (basados en 2 o más componentes) presenta un desafío atractivo y abre la posibilidad a hallazgos interesantes, dado que cada componente se encuentra en el material compuesto en un entorno fisicoquímico nuevo, con la posibilidad de entablar interacciones físicas y químicas diferentes a las que se encuentran presentes en los materiales precursores. Esto puede afectar significativamente las propiedades originales de cada componente, y por ende las propiedades globales del material compuesto. Por ello, es menester realizar esfuerzos orientados al análisis y comprensión de las interacciones entre materiales constitutivos, puesto que muchas veces dominan el comportamiento de un material compuesto cuando es sometido a distintos estímulos externos. Entender y modificar las interacciones permitiría, en muchos casos,

controlar las propiedades, y esto puede realizarse desde la preparación misma del material compuesto, en particular desde la síntesis química, e incluso en modificaciones posteriores. Si a la vez, se preparan materiales compuestos dónde uno o más de los materiales presentan dimensiones en la nanoescala, se amplía aún más el espectro de posibilidades.

En el área de los nanomateriales compuestos es de interés el estudio de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos y, en particular, los materiales basados en polímeros conductores y nanoestructuras inorgánicas con distintas funcionalidades. Estos híbridos novedosos abren la posibilidad de combinar múltiples funcionalidades en un único material, lo cual puede ser explotado en un gran número de aplicaciones, además de presentar otras ventajas como ser la reducción de costos ecológicos y económicos, o simplemente simplificar procesos de producción, según sea el caso. Con esto en mente, en la presente tesis se estudiaron nanomateriales compuestos híbridos orgánico-inorgánicos basados en PEDOT y nanoestructuras magnéticas de diversas ferritas nanoestructuradas con el fin de desarrollar materiales multifuncionales magnéticos y conductores de la electricidad, con propiedades sintonizables desde la síntesis.

1.2. Antecedentes y motivación.

Dentro de los nanomateriales, los materiales compuestos (que también denominaremos “compositos” por simplicidad) formados por nanopartículas inorgánicas embebidas en una matriz polimérica (materiales híbridos orgánicos – inorgánicos) resultan muy atractivos, dadas sus características de homogeneidad, fácil procesamiento y propiedades físicas variables (mecánicas, magnéticas, eléctricas, termoeléctricas y electrónicas, entre otras) [1]–[4].

En los últimos años se ha incrementado el interés en compositos de nanoestructuras magnéticas embebidas en matrices de polímeros conductores [5]–[16]. Las nanoestructuras magnéticas resultan muy interesantes por sus aplicaciones en almacenamiento de información y por las propiedades magnéticas intrínsecas de la nanoescala [17]–[25]. Los polímeros conductores, (por ejemplo, polipirrol -PPY-, polianilina -PANI-, politiofeno, poli-*o*-anisidina, poli-3,4-etilendioxitiofeno -PEDOT-), han recibido una gran atención en los últimos años, dado que presentan una variedad de estados de oxidación accesibles pasando de una forma aislante a otra conductora, mediante dopados de tipo ácido-base y redox, principalmente [26], [27]. Dentro de ellos, el PEDOT es de gran interés dadas sus propiedades químicas y físicas superiores en comparación a otros polímeros conductores [28], [29]. Asimismo, los polímeros conductores son bien conocidos por sus interesantes propiedades químicas, mecánicas y ópticas, entre otras, dando lugar a un gran número de aplicaciones propuestas [30], [31].

La combinación de polímeros conductores con nanoestructuras magnéticas da lugar a materiales que poseen tanto susceptibilidades magnéticas altas como alta conductividad eléctrica, y surge la posibilidad de controlar las propiedades del material resultante mediante la óxido-reducción del polímero. Esto da lugar a posibles aplicaciones, como por ejemplo en óptica no lineal, blindajes eléctricos y magnéticos, absorción de microondas, en supercapacitores electroquímicos, adsorción de iones y en electrocatálisis [11], [13], [32]–[35].

A partir de los trabajos publicados hasta el presente, la mayoría basados en nanopartículas de Fe_3O_4 y distintos polímeros conductores [9], [33], [36]–[39], se deduce que las propiedades obtenidas pueden diferir de acuerdo a las condiciones de síntesis, pero pocos de estos trabajos centran su atención en la interacción entre los materiales precursores en el material compuesto. Además, a la fecha, una menor atención se les dio a otras ferritas. Recién en los últimos años se comenzó a trabajar con otras nanopartículas magnéticas, como ser CoFe_2O_4 [7], $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [40] y NiFe_2O_4 [15], aunque a la actualidad han recibido muy poca atención. Por ejemplo, Khairy [15] ha preparado compositos basados en NiFe_2O_4 y PANI. El resultado más interesante es que la polimerización

lenta favorece la formación de estructuras de tipo *core-shell*. Pero, en dicho trabajo, no pudo explicar el cambio de los parámetros magnéticos de las partículas en los compositos, con respecto a las nanopartículas puras.

Volviendo a los compositos basados en un *core* de nanoestructura magnética y un *shell* de polímero conductor, este último puede proveer, además, una plataforma útil para una funcionalización posterior y, así, dar lugar a compositos con propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas en un mismo material [10], [12], [41]. En la actualidad hay muy pocos trabajos publicados sobre este tema, hecho que puede ser atribuido a la dificultad de obtener nanoestructuras de tipo *core-shell*. Por ejemplo, Xuan y colaboradores [12] han sintetizado por vía química compositos del tipo Fe₃O₄-PANI-Au y los utilizaron como catalizadores para la reducción de rodamina B con NaBH₄, pudiéndolos separar de la solución mediante el uso de un imán. A partir de los estudios realizados hasta el presente, se deduce que es necesario continuar trabajando con estos sistemas, particularmente desde la síntesis, ya que hasta el momento no se han logrado obtener materiales que posean monodispersidad, con morfología de tipo *core-shell* definida. Más aún, los estudios realizados hasta el presente tampoco han mostrado un análisis detallado y exhaustivo de las propiedades fisicoquímicas de estos materiales.

Otra propiedad interesante que muestran los polímeros conductores, incluido el PEDOT, es el efecto de magnetorresistencia (MR), que se refiere al fenómeno en el que la resistencia eléctrica de un material cambia cuando se le aplica un campo magnético externo [42]. En particular es interesante la magnetorresistencia orgánica (OMAR) [43]–[47], observado en compuestos orgánicos semiconductores, y asociado principalmente a las correlaciones de espín entre diferentes portadores de carga [48]. La MR también ha sido estudiada en NPM, en particular magnetita [49] y otras ferritas [50], [51]. Se propone que los materiales que muestran MR podrían aplicarse en espintrónica, electrónica, memoria de computadora, tecnología de almacenamiento y sensores de magnetorresistencia [47], [48], [52], [53]. Para alcanzar estas aplicaciones existen varios desafíos en el diseño de materiales magnéticos novedosos y adecuados que muestren un efecto de magnetorresistencia mejorado. Dentro de estos materiales, los compuestos basados en polímeros conductores y NPM son candidatos atractivos para este fin [54], [55], aunque hasta el momento no se ha estudiado en profundidad su comportamiento magnetorresistivo.

Con respecto al tipo de interacción entre el polímero conductor y las NPM, y las interacciones magnéticas entre NPM cuando las mismas son incluidas en una matriz de polímero conductor, hay muy pocos trabajos dedicados al tema y ninguno de ellos para compositos basados en PEDOT y NPM de CoFe₂O₄. Por ejemplo, Torresi et al. [56] prepararon *films* de polipirrol (PPY) y NPM de Fe₃O₄ y los caracterizaron por diferentes técnicas, entre ellas espectroscopía Raman. Como resultados principales encontraron que el polímero se encuentra en su estado

oxidado, donde coexisten estructuras aromáticas y quinoideas, indicando un pseudoequilibrio entre estructuras polarónicas y bipolarónicas en la cadena polimérica. Además, vieron que las bandas correspondientes a las estructuras bipolarónicas disminuyen en intensidad cuando aumenta el porcentaje de magnetita en los compositos, mientras que las bandas correspondientes a las estructuras polarónicas aumentan en intensidad con el aumento de porcentaje de magnetita. Entonces, la incorporación de magnetita estabiliza la forma polarónica del estado oxidado de PPY, por lo que concluyeron que los compositos no se comportan como mezclas físicas de PPY y NPM, sino que existe una interacción química entre ambos componentes que da lugar a un proceso de transferencia de carga entre ellos. Es interesante como, además, la interacción encontrada entre el PPY y las NPM dirige las propiedades magnéticas del material compuesto, y cómo la caracterización exhaustiva, pero en particular, empleando Raman permitió dilucidar la asociación entre polímero y NPM.

Por todo esto, en el presente trabajo se realizó la síntesis química y caracterización exhaustiva de diferente composición basados en PEDOT, y NPM de diversas ferritas (CoFe_2O_4 , Fe_3O_4 y derivadas, con diferentes parámetros magnéticos) con el objetivo de comprender la influencia de las diversas condiciones de síntesis, en particular para lograr obtener nanoestructuras del tipo *core-shell*, en la morfología y estructura, por un lado, y en las distintas propiedades y funcionalidades de los materiales compuestos, con énfasis en su comportamiento magnético y en su conductividad eléctrica. Se hizo énfasis en la caracterización de la morfología, composición, estructura, propiedades magnéticas y de la conductividad eléctrica, empleando técnicas que evalúan el material desde una perspectiva más centrada en las ferritas magnéticas, como ser las magnetometrías, y otras técnicas que lo hacen desde la perspectiva del polímero conductor (como son Raman y Raman resonante acompañado de cálculos teóricos realizados en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés)). En el proceso, se buscó dilucidar el tipo de interacción presente entre las nanoestructuras magnéticas y el polímero conductor, junto con los posibles cambios en la magnitud de las interacciones magnéticas entre NPM incluidas en la matriz de polímero conductor, con el objetivo de comprender el comportamiento del material cuando se aplican estímulos externos (principalmente magnéticos y eléctricos), no solo desde la síntesis sino también desde los fenómenos subyacentes que vinculan a los materiales precursores. Con vistas a sus potenciales aplicaciones, por ejemplo, en el campo de sensores magnéticos, se estudió la conductividad eléctrica de los materiales sintetizados en función del campo magnético aplicado, y se evaluó su comportamiento magnetorresistivo de los materiales sintetizados.

Por último, cabe destacar, que una importante motivación de este trabajo radica en la posibilidad de potenciar las aplicaciones propuestas para estos materiales, en particular en las áreas de materiales multifuncionales de la

electrónica orgánica y en el área de sensores de campo magnético y a la vez contribuir a profundizar el conocimiento de los materiales compuestos basados en PEDOT y nanoestructuras magnéticas desde la ciencia básica y fundamental.

1.3. Hipótesis y objetivos.

En función de los antecedentes de la temática desarrollados en la sección anterior, se proponen las siguientes hipótesis:

1. Que, dependiendo de las condiciones de síntesis, en particular variando la relación ferrita magnética / monómero orgánico precursor del polímero conductor, se pueden modular la morfología, la composición y las propiedades finales del composito.
2. Que el recubrimiento de nanoestructuras magnéticas con el polímero conductor puede provocar cambios en los parámetros magnéticos característicos de las nanoestructuras.
3. Que en estos compositos basados en PEDOT y NPM de distinta naturaleza puede existir una fuerte interacción entre ambos componentes y, además, pueden ocurrir cambios en la intensidad de las interacciones magnéticas entre las NPM.
4. Que lo anterior puede jugar un rol importante en las propiedades de los compositos y, además, puede ayudar a comprender, en particular, el comportamiento magnético de los mismos.
5. Que la presencia de nanoestructuras inorgánicas magnéticas en los compositos puede causar un efecto en la conductividad eléctrica, en comparación con la observada en el polímero sin NPM.
6. Que la aplicación de un campo magnético externo variable puede influir en la conductividad eléctrica de los compositos.
7. Que la presencia de NPM en distintas proporciones puede afectar la estructura del polímero conductor en los compositos, modificando su conjugación electrónica y/o su dopado de tipo redox.

Como se comentó, para estos materiales se proponen aplicaciones prometedoras, sin embargo, su abordaje desde el punto de vista fundamental es todavía limitado. En particular, pocos esfuerzos se han realizado hasta la fecha con el fin de comprender la relación entre las variables de síntesis y las propiedades finales obtenidas en materiales basados en PEDOT y nanopartículas magnéticas, y menos aún son los trabajos que buscan comprender y/o controlar la interacción entre los materiales precursores en el material compuesto.

Para desafiar estas hipótesis se propone como principales objetivos (i) obtener materiales bifuncionales, magnéticos y conductores eléctricos, a partir de PEDOT y ferritas de distinta composición química, (ii) analizar el vínculo entre variables de la síntesis, características y propiedades de los compositos, (iii) evaluar la presencia de un efecto magnetoelectrónico en los materiales, (iv) estudiar la interacción que pudiera haber entre los precursores en los compositos y (v) proponer una aplicación novedosa de los materiales.

1.4. Organización de la tesis

La presente tesis se organizó en nueve capítulos según se detalla a continuación:

Un capítulo inicial (el presente Capítulo 1) de presentación general de la tesis, la temática, los antecedentes, las motivaciones, hipótesis propuestas y objetivos.

Un segundo capítulo (Capítulo 2) con información teórica relevante para la comprensión de los análisis y las discusiones abordadas en la tesis. En dicho capítulo se presentan también los antecedentes de interés de los materiales precursores (polímeros conductores, por un lado, y nanoestructuras magnéticas, por el otro) de los compositos estudiados en la tesis. El objetivo de ese capítulo es hacer una breve revisión de cada temática, brindando el marco teórico fundamental en relación con cada material precursor y los estudios realizados en la tesis.

En el Capítulo 3 se detallan los procedimientos generales de síntesis y caracterización de los materiales estudiados en la tesis, junto con el detalle de algunos de los análisis de rutina que acompañan a algunas de las técnicas de caracterización. A este capítulo le siguen los Capítulos 4 a 8, que son los capítulos donde se presentan y discuten los resultados de la tesis.

En el Capítulo 4 se focalizó en el estudio de los compositos con magnetita y nanoestructuras relacionadas por semejanza estructural y composicional. El Capítulo 4 consta de 3 secciones de resultados, y en cada una se presentan los efectos (en las características y propiedades de los materiales preparados) de modificar una variable de síntesis particular. En el caso del Capítulo 4, se presentan los resultados de variar en la síntesis, en primer lugar, la relación molar monómero : ferrita, seguido de la concentración total de reactivos en la polimerización, y finalmente la naturaleza de la NPM, en particular variando la estequiometría de las ferritas.

En el Capítulo 5 se varió la identidad de la NPM, pasando de NPM con comportamiento superparamagnético a ferromagnético a temperatura ambiente. Se emplearon NPM de CoFe_2O_4 , y se agruparon los estudios en tres secciones de resultados. En la primera sección de resultados se presenta nuevamente el efecto de variar la relación molar monómero : ferrita, para los materiales compuestos obtenidos con CoFe_2O_4 . En la segunda sección de resultados, se presentan el efecto de variar las dimensiones de las NPM de CoFe_2O_4 incluidas en el composito como consecuencia de variar la temperatura del método de obtención de las NPM. En la tercera sección de

resultados del Capítulo 5, se evalúa con distintos enfoques el efecto asociado a la incorporación de surfactante en la reacción de preparación de los compositos.

En el Capítulo 6 se varió el contraión principal empleado en la reacción de polimerización, reemplazando el surfactante dodecibencenosulfónico (DBSA) empleado en los capítulos 4 y 5 por un polianión poliestirensulfonato (PSS) que, en particular, se sabe favorece la solubilidad acuosa del polímero conductor. Se presentan dos secciones de resultados, en la primera se evaluó la reacción de polimerización que da lugar a la formación de los compositos, estudiando su cinética y comparando las dos fases que se obtienen a partir de la modificación de la síntesis de polimerización. En la segunda sección, se estudió el efecto de la relación molar monómero : ferrita en cada una de las fases antes mencionadas.

El Capítulo 7, a diferencia de los capítulos 4 a 6, se centra en la técnica de caracterización Raman en lugar de centrarse en una familia específica de materiales. Esta organización permitió facilitar la comparación transversal de las características estructurales entre las familias de los materiales presentados en los capítulos 4 a 6. Se eligió esta técnica en particular, en el objetivo de abordar una hipótesis central de la tesis, relacionada con la posible presencia de una interacción entre los materiales precursores que forman el composito (hipótesis 3 de la sección anterior).

El Capítulo 8, se enfoca principalmente en el estudio fundamental de una propiedad relevante de los materiales, la magnetorresistencia, con vistas a potenciar su aplicación tecnológica. En este capítulo se hace, nuevamente, un estudio transversal de las familias de materiales estudiados en las capítulos anteriores además de ciertos materiales específicamente preparados para el estudio de su comportamiento magnetorresistivo.

Finalmente, en el Capítulo 9 se detallan las conclusiones y perspectivas generales extraídas de esta tesis.

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

En el presente capítulo se presentarán los aspectos teóricos de interés, de acuerdo con la temática de la tesis, y las características y propiedades fundamentales de los materiales que componen a los composites estudiados. Se incluyen y discuten los aspectos de los polímeros conductores, por un lado y del magnetismo y las nanoestructuras magnéticas, por el otro. Finalmente, se presentará el marco teórico correspondiente a la magnetorresistencia, con vistas a la potencial aplicación tecnológica de los materiales compuestos basados en polímeros conductores y nanoestructuras magnéticas.

2.1. Polímeros conductores

2.1.1. Definición, historia y aplicaciones

Se conoce como polímeros conductores (PC) a los polímeros orgánicos π conjugados con conductividad eléctrica intrínseca a temperatura ambiente. En la Figura 2-1 se presentan a modo de ejemplo algunas de las estructuras de los polímeros conductores que, históricamente, más han atraído la atención [57].

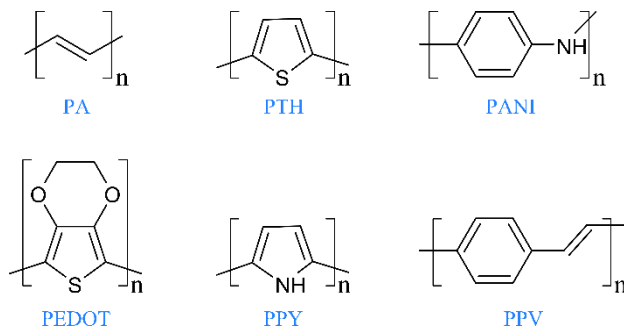


Figura 2-1: Estructuras de PC en su forma aromática. PA = poliacetileno. PTH = politiofeno. PANI = polianilina. PEDOT = polietilendioxitiofeno. PPY = polipirrol. PPV = polifenilvinileno. Obs.: PANI y PPV pueden ser polímeros ramificados.

Los PC cobraron importancia en el año 1977 a partir del artículo publicado por Chiang et al. [58] En dicho trabajo se describió la transición aislante-metal que el poliacetileno sufría al ser tratado (dopado) con pequeñas cantidades de I_2 , Br_2 , Cl_2 y AsF_5 . Por primera vez se reportó que la conductividad de un polímero orgánico con conjugación π podía ser sintonizada. Mostraron que en el poliacetileno la conductividad podía variar siete órdenes de magnitud, desde 10^{-5} a $10^2 \Omega \cdot cm^{-1}$, por efecto del dopado (Figura 2-2). A su vez, destacaron su relevancia proponiendo numerosas aplicaciones potenciales.

A la fecha, los PC han sido ampliamente investigados y a la fecha se han propuesto y desarrollado numerosas aplicaciones de los mismos. El potencial de estos materiales surge de su relativamente elevada conductividad eléctrica combinada con otras propiedades de los polímeros de naturaleza orgánica. El descubrimiento del poliacetileno, y estudio de sus propiedades, ameritó la distinción con el Premio Nobel del año 2000 a los investigadores Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, y Hideki Shirakawa atribuyéndoles el “descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores” [26], [27], [59]. Cabe destacar, que si bien una novedosa vía de síntesis de un material orgánico conductor fue presentada por Heeger, MacDiarmid y Shirakawa, muchos de los denominados hoy polímeros conductores eran bien conocidos con anterioridad a 1977 en su forma no conductora [60]–[63].

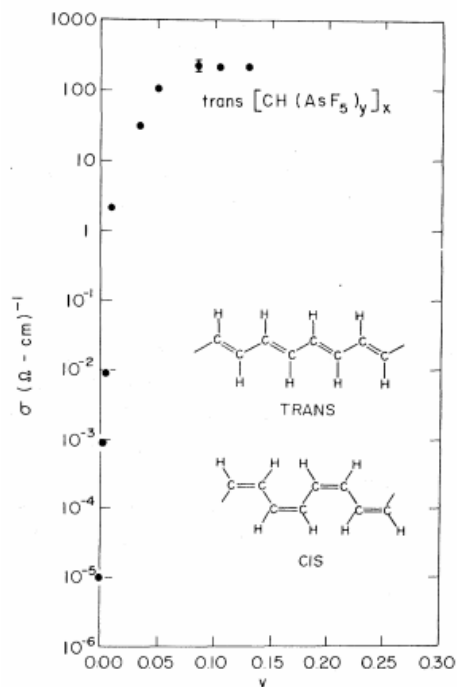


Figura 2-2: Conductividad eléctrica del trans-(CH)_x en función de la concentración de dopante (AsF₅). Las configuraciones cis y trans se muestran en el *inset*. (Extraído de Chiang et al. [58]).

El poliacetileno fue inicialmente el PC más estudiado. Sin embargo, debido a la inestabilidad de este compuesto que limita su aplicación, otros polímeros también han sido ampliamente caracterizados hasta la fecha. Entre ellos, los más estudiados son la polianilina, el polipirrol y el politiofeno, y algunos de sus derivados (ver Figura 2-1). A la fecha, existe una amplia literatura sobre PC que incluye numerosos *reviews* [64]–[75], libros [57], [76] y capítulos considerados [77]–[79] relevantes en la temática.

Las aplicaciones actuales y potenciales de los PC son muchas y variadas y resultan, además, muy impresionantes en términos del impacto económico. A modo de ejemplo, consideremos las aplicaciones propuestas ya para el año 1998, detalladas en la publicación de Kumar et al [64], en forma de cuadro sinóptico (reproducido en la Figura 2-3).

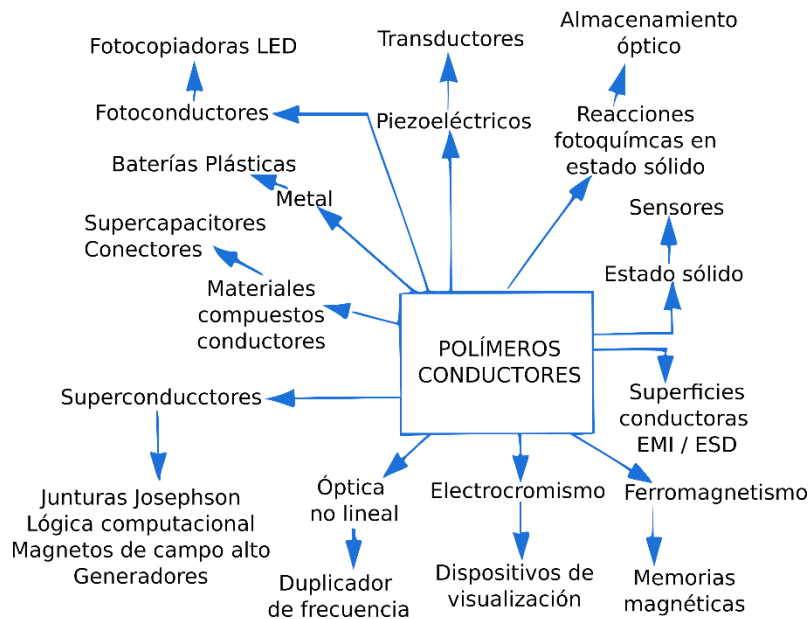


Figura 2-3: Áreas de aplicación ingenieril y tecnológica propuestas por Kumar et al., para los PC en el año 1998, extraído de la referencia [64].

En términos generales, y para el año 1998, se consideraba que los PC y sus derivados podrían reemplazar a los metales y semiconductores inorgánicos en casi todas sus aplicaciones de la industria eléctrica y electrónica, y posicionarse dentro de la optoelectrónica. Las ventajas de los PC respecto de sus análogos inorgánicos radica en su relativamente sencilla preparación, su facilidad de procesamiento, su estabilidad ambiental y la posibilidad de sintonizar sus propiedades introduciendo modificaciones sintéticas [64]. Desde 1977 al día de hoy, muchas de las aplicaciones propuestas han sido efectivamente desarrolladas, y algunas de ellas son comercializadas actualmente [80]–[82]. La lista de aplicaciones destacadas es extensa: telas conductoras,[83] tintas para la impresión *inkjet*,[84] diodos emisores de luz poliméricos (PLED),[81] dispositivos electroópticos (radares, telecomunicaciones satelitales y de fibra, televisión por cable, giroscopios ópticos, sistemas de contramedidas electrónicas (ECM), computadoras de alta velocidad, convertidores analógico/digital (A/D) ultrarrápidos (100 Gbit/s), detección de minas terrestres, fotónica de radiofrecuencia y moduladores de luz espacial) [81], electrónica y dispositivos fotovoltaicos [85], memorias [86], materiales electroquímicos y baterías [87], supercapacitores [88], [89], bioelectrónica [90], [91], biosensores [92], microdispositivos electromecánicos [93], corrosión [94], recubrimientos [95], músculos artificiales [91], [96], [97], neuronas sintéticas [91], [98], materiales fotocromáticos [99], entre otras. Cabe destacar que en muchos casos queda todavía mucho espacio para introducir mejoras significativas.

2.1.2. Propiedades de los polímeros conductores

Como se mencionó en la sección anterior, los PC orgánicos se caracterizan por su conductividad eléctrica intrínseca. En la Figura 2-4 se ejemplifican los valores de conductividad de algunos materiales y se compara con los valores reportados para la mayoría de los PC. La conductividad eléctrica de los PC se origina en la conjugación extendida de dichos polímeros. En ese sentido, los polímeros presentan cierto grado de deslocalización de electrones y/o huecos (en el caso de estar dopados) que ocupan orbitales extendidos con simetría π .

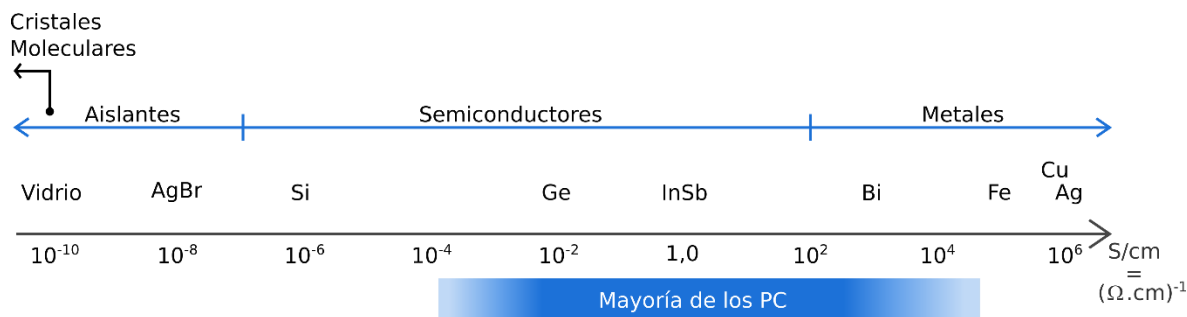


Figura 2-4: Comparación de la conductividad eléctrica de diversos materiales [57], [80].

La conductividad (σ) de los materiales puede clasificarse en tres amplias clases (según la dependencia de σ con la temperatura): metales, semiconductores y aislantes o dieléctricos. En la Figura 2-5 se representan los diagramas de bandas para estas tres categorías. Los metales se caracterizan por tener una banda semi-llena, lo que da lugar a una elevada movilidad de las cargas en la misma. En el caso de los semiconductores y los aislantes es posible definir un *gap* o *bandgap* energético entre la banda ocupada o banda de valencia (BV), y la banda desocupada o banda de conducción (BC). Dependiendo de la energía del *gap* (E_{gap}) podemos clasificar a los materiales como semiconductores o aislantes. Por ejemplo, si tenemos un E_{gap} grande (~ 10 eV) los electrones difícilmente pueden ser excitados a la BC y tendremos un material aislante a temperatura ambiente. Si el E_{gap} es pequeño (~ 1 eV) entonces los electrones pueden ser excitados de la BV a la BC (por ejemplo, mediante excitación térmica) favoreciendo la movilidad de cargas, entonces, su conductividad. En el caso de los PC, el solapamiento extendido de los orbitales con simetría π da lugar a la BV, y el solapamiento extendido de los orbitales π^* da lugar a la BC. Intrínsecamente el *gap* en los PC es relativamente pequeño y puede ser modificado dependiendo del nivel de dopado al que se sometan variando su comportamiento desde semiconductores (de

alto y bajo *gap*), a metales. Cabe destacar además, que a la fecha se han reportado PC con comportamiento superconductor [73].

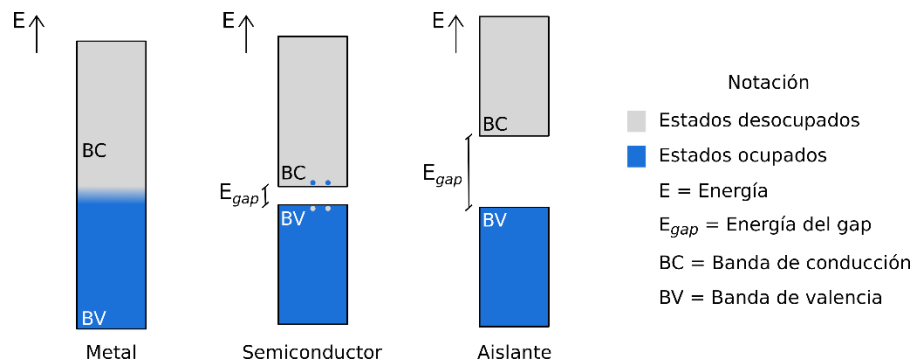


Figura 2-5: Representación pictórica de la estructura de bandas de un metal, un semiconductor y un aislante.

Si bien el origen microscópico de la conductividad eléctrica de los PC parece simple, comprender adecuadamente el transporte de cargas en los PC resultó ser una tarea ardua y aún incompleta [100]–[102]. Sin embargo, hay consenso en que en la estructura de los PC las cadenas poliméricas tienen muchos grados de libertad conformacional, e interactúan entre ellas. Estos dos factores resultan en microestructuras complejas en los PC en estado sólido, con fases amorfas y con distinto grado de ordenamiento. Una visión simplificada, clasifica la morfología de los PC en regiones amorfas (desordenadas) y algunos agregados (ligeramente más ordenados). El transporte de cargas en los PC se da por movilidad a lo largo de la cadena polimérica (intra-catenario) y por saltos o *hopping* entre cadenas (inter-catenario). Se ha propuesto que, en regiones de agregados, los portadores de carga ocupan la BC y la BV donde pueden moverse libremente como cargas deslocalizadas. En las regiones desordenadas aparecen estados localizados o inmóviles en el *bandgap* (denominados estados de *weak localization*) en los cuales las cargas quedan atrapadas y la movilidad se reduce enormemente [100], [102].

Además de la conductividad de los PC, estos son atractivos por presentar otras propiedades y características. Como se mencionó en el Capítulo 1, entre ellas se destacan su elevada estabilidad, su flexibilidad, su bajo costo (en comparación a SC inorgánicos), su transparencia, su procesabilidad, entre otras [64]. Una característica a resaltar es la facilidad con la que puede ser modificada su composición química, lo que da lugar a una gran

diversidad de estructuras y propiedades. Finalmente, como se mencionó en el Capítulo 1, los PC pueden ser combinados de manera estable con otros materiales para dar materiales compuestos y potenciar sus aplicaciones.

2.1.3. Poli-(3,4)-etilendioxitiofeno

El polímero poli-(3,4-etilendioxitiofeno) o PEDOT, por sus siglas en inglés, es un polímero conductor que puede obtenerse por vía química o electroquímica, esta última incluye métodos potentiostáticos, galvanostáticos, y voltamperometría cíclica; también puede obtenerse por vía electroquímica asistida por luz (fotoelectroquímica) [82]. La polimerización por vía química del 3,4-etilendioxitiofeno, emplea un agente iniciador de la polimerización oxidativa, como se esquematiza en la Figura 2-6. El PEDOT fue desarrollado por primera vez, y patentado, por Bayer a finales de los '80 y principios de los '90 [28], [103]–[106]. La obtención de PEDOT, tanto por vía química o electroquímica, es simple y relativamente de bajo costo.

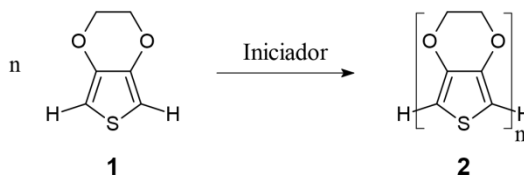


Figura 2-6: Reacción de polimerización del EDOT.

La síntesis por vía química puede ser realizada empleando un gran número de métodos. Dos grandes estrategias han sido desarrolladas. Una estrategia emplea agentes oxidantes como iniciadores de la polimerización. La otra transcurre vía acoplamiento de derivados halogenados de EDOT mediado por metales de transición [28]. El segundo método es en general más costoso y menos empleado que el primero. La oxidación directa del EDOT por un agente oxidante, resulta en un sólido negro, insoluble que no funde, y es en general difícil de caracterizar. Los agentes oxidantes más empleados para la polimerización son las sales de Fe(III) y sales basadas en persulfato. El PEDOT puede presentar distintos grados de oxidación o dopado redox [107]–[110]. Por ejemplo, Garreau et al. [110], reportan que el balance de estructuras aromáticas y quinóideas depende del grado

de dopado dando lugar a las estructuras que se presentan en la Figura 2-7 y proponen que el PEDOT obtenido por vía química es una mezcla de estas estructuras, en particular la 3 y 4.

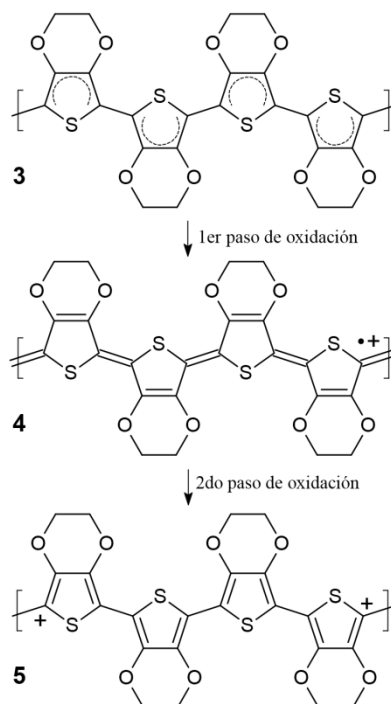


Figura 2-7: Representación simplificada de las estructuras del PEDOT en su forma (3) aromática, (4) quinóidea polarónica luego de la primera oxidación (5) bipolarónica luego de la segunda oxidación. Adaptado de Garreau et al. [110].

Un primer dopado de PEDOT favorece la formación de estructuras quinóideas rompiendo la aromaticidad de los anillos tiorfénicos. El pasaje de un PEDOT rico en estructuras aromáticas a uno rico en quinoideas resultaría en un aumento de la conductividad del PEDOT. Sin embargo, también se ha propuesto que una sobre-oxidación del PEDOT conlleva a la recuperación de las estructuras aromáticas [107], [110].

Las formas oxidadas de PEDOT requieren contraiones para neutralizar las cargas positivas. En general estos sistemas se denotan PEDOT:contraión. El efecto del tipo de contraión fue más estudiado para la síntesis electroquímica de PEDOT. En este caso, la elección del contraión afecta las propiedades del polímero como su conductividad eléctrica, estabilidad mecánica, textura, y sus propiedades electrocromáticas. Por vía química, se ha explorado una menor cantidad de complejos o aductos PEDOT:contraión. Esto se debe a que el agente oxidante empleado generalmente es el que introduce el anión, que formará el aducto con el PEDOT, a su vez, en caso de introducir un anión adicional, o mezcla de aniones, en el sistema de reacción, es factible obtener una mezcla de los aductos posibles [111].

La baja solubilidad del PEDOT significó una limitación de su aplicabilidad [28]. Con el fin de sortear el problema se exploraron numerosas estrategias: sustitución con grupos funcionales polares y no polares, formulación de co-polímeros y polimerización en presencia de polielectrolitos. Un trabajo de las compañías Bayer AG y Agfa AG reportó por primera vez la polimerización de PEDOT en presencia del polianión poliestirensulfonato (PSS), obteniendo una suspensión coloidal estable de PEDOT:PSS representada en la Figura 2-8 [28], [112]. A la fecha, PEDOT:PSS es la formulación más empleada y estudiada de PEDOT. Su éxito radica en que la dispersión polimérica permite la obtención sencilla de *films* en un gran número de sustratos.

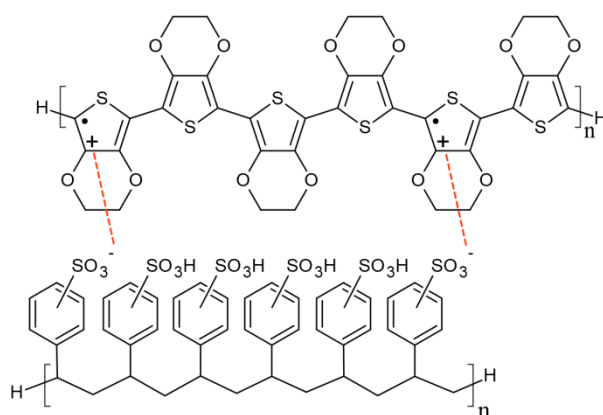


Figura 2-8: Representación de la estructura del PEDOT:PSS. Arriba: molécula de PEDOT en su forma polarónica. Abajo: estructura del polianión PSS.

La polimerización del EDOT en presencia de poliestirensulfonato, PSS, da lugar a la formación de PEDOT:PSS que se caracteriza por su alta solubilidad en agua. El PSS es un polianión de alto peso molecular (en general ~ 70000 D). El PEDOT y el PSS se unen a través de una interacción iónica, donde el PSS compensa las cargas positivas del PEDOT oxidado. Se ha propuesto que varias cadenas de PEDOT se unen a una cadena de PSS, neutralizando parcialmente las cargas negativas del PSS como se esquematizó en la Figura 2-9. Las cargas negativas restantes del PSS, no compensadas por el PEDOT, son las responsables de la solubilidad acuosa del aducto.

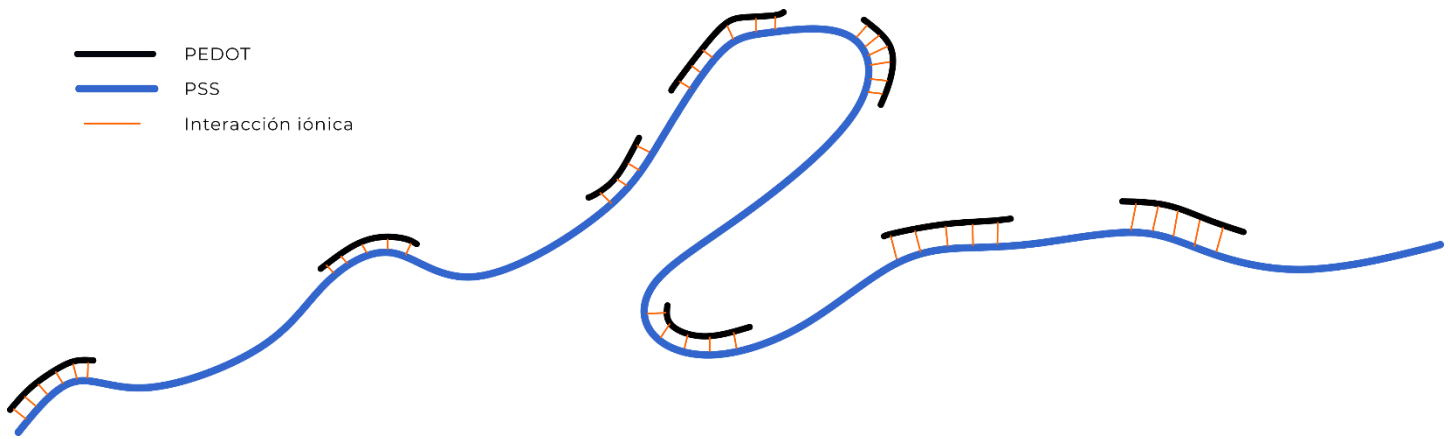


Figura 2-9: Representación simplificada del aducto PEDOT:PSS.

El PEDOT es atractivo por su estabilidad frente a la degradación, alcanzar alta conductividad eléctrica ($1\text{-}650\text{ Scm}^{-1}$), presentar gran transmitancia en el visible cuando se encuentra dopado y por poder ser depositado como *films* delgados. También, se propone que el PEDOT es más amigable para el ambiente que, por ejemplo, la polianilina debido a que su estructura no presenta el grupo bencidina [28], [107], [109], [113], [114]. El PEDOT es considerado prácticamente insoluble en solventes polares, apolares, próticos y mezclas de solventes [82], [115].

Desde su descubrimiento se han desarrollado un gran número de aplicaciones para el PEDOT. Inicialmente se empleaba como un agente antiestático para recubrimiento de *films* fotográficos. Actualmente la aplicación más extendida es como material de electrodo, en capacitores, y en placas de circuitos impresos. Para este material se ha propuesto un gran número adicional de aplicaciones [82], [115].

Un aspecto adicional que es particularmente interesante del PEDOT es su capacidad de integrarse con otros elementos (en particular nanoestructuras) para formar materiales compuestos y de esta manera combinar su conductividad eléctrica intrínseca con otras propiedades [116]–[120]. En particular se han estudiado composites de PEDOT con numerosas nanoestructuras inorgánicas, a partir de lo cual se han potenciado muchas de sus aplicaciones [120]–[123].

2.1.4. Raman de compuestos π -conjugados

El origen de la conductividad eléctrica en un polímero conductor radica en la conjugación extendida del mismo. Para interpretar el fenómeno, es posible describir a un polímero conductor lineal como una sucesión de elementos independientes separados por defectos químicos o físicos [124]. La longitud de cada uno de esos elementos se denomina la longitud de conjugación. Al momento, fueron propuestas correlaciones teóricas entre los parámetros moleculares fundamentales de los sistemas π conjugados y las propiedades físicas medibles, como ser la alternancia de la longitud de enlace, la longitud de conjugación efectiva, el *gap* electrónico y el número de onda Raman [125]. La espectroscopia Raman es de particular interés para evaluar la longitud de conjugación efectiva en polímeros conductores, ya que ésta puede dar idea de la longitud de cadena [126]. Raman se caracteriza por ser una técnica ideal para el estudio de polímeros conjugados dado que para estos compuestos:

- 1) El espectro Raman es simple y característico,
- 2) La sección-cruzada dispersiva Raman es muy grande comparada con la sección cruzada de compuestos σ ,
- 3) Ocurre una “dispersión” de las frecuencias Raman fuertemente activas que depende del número de unidades conjugadas en la cadena [127].

Además de las características mencionadas, Raman es particularmente útil para estudiar al polímero PEDOT puesto que este presenta un fuerte acoplamiento fonón-electrón debido a su estructura cuasi unidimensional [127]. Otra particularidad de la espectroscopía Raman de compuestos π conjugados, se encuentra al irradiar un polímero conductor. Cuando esto ocurre, los modos vibracionales totalmente simétricos son selectivamente intensificados, respecto de aquellos modos predichos por las reglas de selección, debido al acoplamiento fonón-electrón, característico de polímeros π conjugados. El incremento significativo en la intensidad relativa de estos modos puede explicarse en el marco de la Teoría de la Coordenada de Conjugación Efectiva (Teoría ECC, por sus siglas en inglés) [127], [128]. Brevemente, en polímeros π conjugados el modo simétrico C=C/C-C experimenta un estiramiento (o *stretching*) colectivo en un eje unidimensional de concatenación alternada de enlaces C=C/C-C denominado columna vertebral π conjugada. Este modo colectivo se suele denominar “modo ECC”. En particular, en los politiofenos, este modo implica un estiramiento simétrico colectivo C=C/C-C en el cual los enlaces C=C se alargan en fase mientras que los enlaces C-C π conjugados se acortan en fase [129], [130]. En el marco de la teoría ECC, se propone que cuando la longitud de conjugación aumenta las bandas del modo ECC se desplazan a menores frecuencias [131]. A su vez, en simultáneo al corrimiento a menores frecuencias, la banda incrementa su intensidad al aumentar la longitud de conjugación π efectiva [129]. Es importante destacar, que el desplazamiento en frecuencias (o equivalentemente en número de onda o en energía) de las bandas Raman

depende de la longitud de conjugación (o longitud de conjugación efectiva π) y del cambio estructural originado en el dopado u oxidación de los polímeros. Además, en esta tesis, al agregarle NPM al PEDOT, se podría dar lugar a cambios en la longitud de conjugación y a cambios en el dopado u oxidación del polímero. Con el dopado, en general se favorece la formación de las estructuras quinóideas por sobre las aromáticas. Es por ello que el estudio de las bandas Raman permite estimar tanto la longitud de conjugación efectiva (o longitud de conjugación π efectiva) como el grado de dopado [127], [129], [131].

La técnica de Raman resonante emplea láseres de excitación en el rango visible con energías próximas al gap HOMO-LUMO (*Highest Occupied Molecular Orbital-Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) para intensificar las señales Raman. La intensificación observada puede explicarse debido a la presencia de un término con un denominador muy pequeño en el desarrollo perturbativo de la transición de probabilidad Raman [127]. Es bien sabido que solo algunas pocas bandas Raman son selectivamente intensificadas [127], [132].

Un estímulo de luz, a una cierta longitud de onda de excitación, entra en resonancia con la subpoblación de cadenas poliméricas que presentan una energía de transición electrónica igual a la energía de la fuente de excitación, intensificando su señal Raman. Por ello, al emplear distintas longitudes de onda de excitación (λ^{ex}) y comparar los espectros, es posible obtener información del grado de polidispersión en la longitud de conjugación efectiva en una muestra polimérica [129]. Esto puede explicarse considerando que la energía de transición electrónica en una cadena polimérica está determinada por el grado de conjugación en la cadena. A su vez, el grado de conjugación en la cadena polimérica es proporcional a la longitud de conjugación efectiva de la misma. Por lo tanto, segmentos con menor longitud de conjugación serán intensificados con λ^{ex} menores. En el mismo sentido, segmentos con mayor longitud de conjugación pueden ser excitados con λ^{ex} mayores. A esta técnica en general se la denomina Raman resonante.

Una muestra real de un polímero conjugado está constituida por una distribución de cadenas poliméricas que varían, por ejemplo, en longitud y conformación, entre otros. Por ende, en dicha muestra se tiene una distribución de longitudes de conjugación π efectiva y, por ende, una distribución de energías de transición electrónica. Entonces, es posible intensificar selectivamente la señal Raman de las distintas poblaciones presentes en una muestra variando la longitud de onda de excitación. Esto permite comparar la polidispersión en longitudes de conjugación de la muestra.

2.2. Nanopartículas magnéticas y Magnetismo

En esta sección se presentarán brevemente los principales conceptos relacionados al magnetismo y a las nanoestructuras magnéticas estudiados en este trabajo.

La reducción del tamaño de las partículas magnéticas a escalas nanométrica conduce a la aparición de características interesantes. Esto se debe principalmente al drástico aumento de la relación superficie/volumen que aumenta drásticamente la relación entre los átomos ubicados en la superficie respecto de los ubicados en el interior de la nanopartícula. Los átomos de la superficie tienen distinto entorno y simetría en relación con los átomos en la red cristalina interior de la NPM. Este cambio en el entorno y la simetría conlleva a un comportamiento distinto que modifica las propiedades de los materiales respecto de las propiedades características del material *bulk*. En el caso de las NPM, hay marcados efectos de tamaño en la escala nanométrica: cambio en la anisotropía magnética, en el campo coercitivo, la magnetización de remanencia, unificación de dominios magnéticos, y aparición del comportamiento superparamagnético [133]–[136].

2.2.1. Ferromagnetismo

La magnetización macroscópica (M), es una magnitud vectorial directamente medible de un material magnético, que se define como la suma vectorial del promedio temporal de los momentos magnéticos atómicos (m) en un cierto volumen (V), para todas las i -regiones que componen al material [133], [134]:

$$\Sigma_i(M_i) = \Sigma_i\left(\frac{\delta m}{\delta V}\right)_i = \Sigma_i\left(\frac{\delta(\gamma+LgS)}{\delta V}\right)_i \quad (2-1)$$

Dónde γ es el factor giromagnético, L es el momento orbital, g es el factor electrónico y S es el momento de espín. A su vez, la magnetización es proporcional al campo magnético externo aplicado (H), según:

$$dM = \chi \cdot dH \quad (2-2)$$

Dónde χ es una constante de proporcionalidad (adimensional) denominada susceptibilidad magnética, que es característica de cada material.

La teoría del magnetismo clasifica a los materiales según su respuesta magnética frente a un campo magnético externo aplicado. Los materiales se agrupan en [133], [134], [136]:

- *Materiales ferromagnéticos*: aquellos que tienen un momento magnético no nulo, con un dado sentido y dirección, extendido por todo el sólido. Dicho momento magnético se origina a partir de la fuerte interacción (o acoplamiento) de los momentos magnéticos individuales.
- *Materiales paramagnéticos*: aquellos que tienen momento magnético nulo en ausencia de un campo externo. Los momentos magnéticos individuales no interactúan entre sí (es decir, no están acoplados). Estos momentos magnéticos libres tienden a alinearse de forma paralela y en igual sentido con el campo externo al que se lo someta.
- *Materiales superparamagnéticos*: aquellos materiales magnéticos en equilibrio termodinámico o en el régimen desbloqueado por estar a temperatura menor a la temperatura de orden magnético, con momentos magnéticos mucho mayores a los comúnmente asociados a los sistemas paramagnéticos. Si se reduce el tamaño del material a escala nanométrica se tiene un monodominio magnético, con un gran momento magnético debido al orden FM interno. Si se reduce más su tamaño la energía de anisotropía (que es proporcional al volumen) se vuelve comparable a la energía térmica. En esa situación, el momento de la nanopartícula fluctúa y se comporta como un paramagneto.

2.2.2. Dominios y monodominios magnéticos

En un material magnético *bulk* con comportamiento ferromagnético es posible detectar la formación de dominios magnéticos, es decir, regiones donde los momentos magnéticos se acoplan alineándose entre sí, separadas por paredes de dominios. Las paredes de dominios son fronteras finitas donde la dirección de los momentos magnéticos varía monótonamente entre la dirección resultante de un dominio de partida hasta la dirección resultante del dominio adyacente de llegada. Un material *bulk* sin campo aplicado puede estar constituido por múltiples dominios magnéticos y se denomina multidominio. La formación de dominios es espontánea si la energía magnetostática de un material macroscópico se minimiza por sobre el costo energético de la formación de la pared de dominio. La estabilización magnetostática disminuye conforme disminuye el tamaño de partícula. En general para formar dominios magnéticos, un material tiene que poseer al menos una dimensión mayor al valor del espesor de una pared de dominio. Si la dimensión del material es menor al espesor de una pared de dominio, el material estará constituido por un único dominio magnético y se denomina partícula monodominio o de dominio magnético único. En la Figura 2-10 se esquematiza la formación de dominios según el diámetro de una partícula esférica. [133], [134]

Como se mencionó anteriormente, la magnetización de un material magnético es una magnitud vectorial, por ende, las propiedades magnéticas pueden variar según la dirección en que dichas propiedades se determinen. En un material magnético existen distintos tipos de anisotropía magnética según su origen: anisotropía magnetocristalina, anisotropía de superficie, anisotropía de forma, anisotropía de estrés, anisotropía de intercambio y anisotropías inducidas, entre otras. La anisotropía magnética efectiva de un material, resultado de las distintas anisotropías que presenta, se manifiesta en una serie de direcciones preferenciales o ejes fáciles, que adopta la magnetización de un material ferromagnético en ausencia de un campo externo. Dichos ejes fáciles representan direcciones donde la energía magnetoestática es constante y mínima localmente. Cambiar la dirección de la magnetización implica superar ciertas barreras energéticas dispuestas según los tipos de anisotropía que presenta el material [133], [134].

En nanomateriales, la anisotropía magnetocristalina, y la anisotropía de superficie cobran mayor relevancia. La anisotropía de superficie está asociada a la mayor relación superficie/volumen que presentan los materiales particulados en la nanoescala, y la anisotropía magnetocristalina está íntimamente asociada con la red cristalina del material y su simetría. De más sencilla a más compleja, la anisotropía magnetocristalina puede ser uniaxial con una única dirección preferencial, cúbica con tres direcciones preferenciales, o superior (con más de tres direcciones preferenciales) [17], [134].

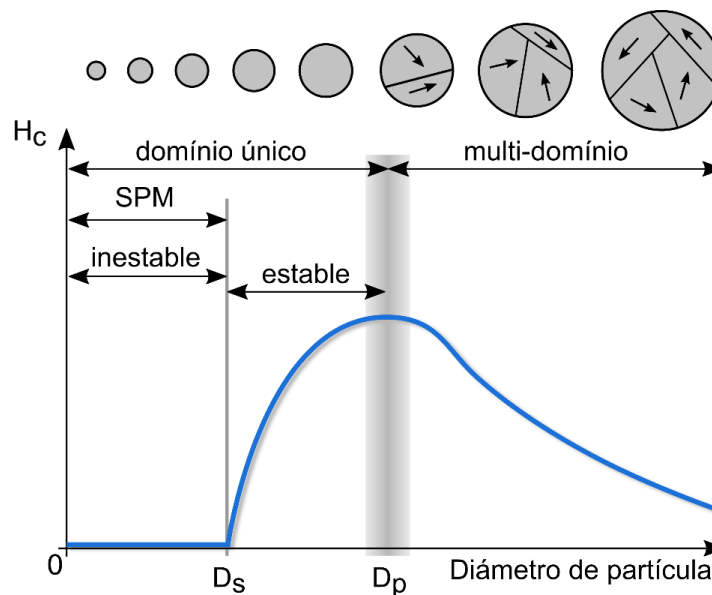


Figura 2-10: Campo coercitivo en función del diámetro de partícula. Se definen los regímenes de dominio único (o monodominio) y multidominio. SPM = superparamagnético. Adaptado de referencias: [17], [134].

Cuando los materiales magnéticos adoptan dimensiones en la nanoescala, las propiedades cambian notablemente debido a los cambios anisotrópicos que sufre el material [17], [134]. La anisotropía de superficie y la anisotropía magnetocristalina se ven particularmente afectadas debido al abrupto incremento en la proporción de átomos en la superficie respecto de átomos en el interior de la partícula, y al incremento en el número de defectos cristalinos que presenta la estructura [134]. Uno de los cambios más importantes en el caso de NPM, es el pasaje de multidominio a monodominio al disminuir el diámetro de partícula (Figura 2-10). Este cambio afecta notablemente el campo coercitivo de las partículas [17]. Mientras el material sea multidominio, el cambio en el campo coercitivo se rige por el movimiento de las paredes de dominio en el material y no por la rotación coherente de la magnetización [134]. La rotación coherente de la magnetización es más costosa desde el punto de vista energético, que el movimiento de paredes de dominio [133]. Conforme disminuye el diámetro, una partícula presenta menos dominios y, por ende, menor volumen de pared de dominio, esto implica un aumento en la proporción de rotación coherente en la magnetización, al aplicar un campo externo, con el consecuente aumento en el costo energético y un aumento en el campo coercitivo. Cuando se alcanza el régimen de monodominio para el valor de diámetro D_p , el coercitivo alcanza un valor máximo. Luego, conforme las partículas se achican en diámetro el coercitivo cae, dada la reducción en el momento magnético de cada partícula, por contener menor cantidad de momentos magnéticos atómicos. La disminución del coercitivo continúa hasta anularse, para diámetros $\leq D_s$, donde se alcanza el régimen *superparamagnético* (SPM) [133], [134], [136].

2.2.3. Rotación de momentos magnéticos y dependencia con la temperatura

El mecanismo detrás de la histéresis fue inicialmente propuesto por Stoner y Wohlfarth (SW) en 1948 [137] para el caso sencillo de partículas de dominio único no interactuantes. Cuando un campo magnético externo se aplica a una partícula elipsoidal, el vector momento magnético rota fuera del eje fácil (eje de anisotropía o dirección preferencial de magnetización de una NPM). Esta rotación ocurre contraria a la de la fuerza originada de la combinación energética de las distintas fuentes de anisotropía. La energía anisotrópica puede definirse como [137]:

$$E_a = K_u \sin^2(\theta) \quad (2-3)$$

donde θ es el ángulo entre la dirección de la magnetización y el eje fácil de la partícula, y K_u es la constante anisotrópica. La energía potencial debida a la aplicación del campo magnético externo se define como [137]:

$$E_p = -HM\cos(\alpha - \theta) \quad (2-4)$$

donde H es el campo aplicado, M es la magnetización, y α es el ángulo entre el campo magnético externo y el eje fácil de magnetización de la partícula. La energía total del sistema se expresa como:

$$E = E_a + E_p \quad (2-5)$$

El perfil de energía respecto del ángulo θ se representa en la Figura 2-11a y la variación del perfil magnético conforme aumenta el campo aplicado H se muestra en la Figura 2-11b [133].

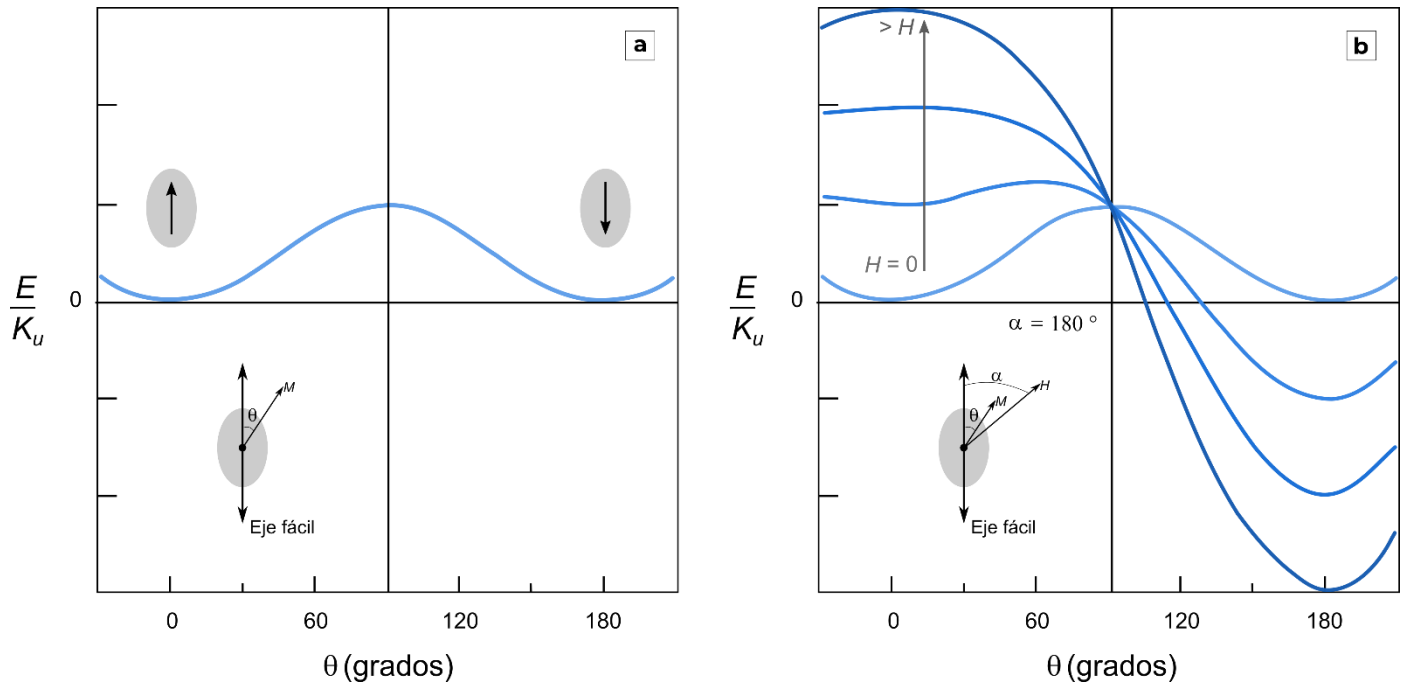


Figura 2-11: (a) Mínimos de energía para una partícula magnética elipsoidal según el modelo de Stoner y Wohlfarth [137]. (b) Perturbación de la energía de la partícula con el perfil presentado en (a) cuando se aplica un campo magnético externo en la dirección del eje fácil, apuntando hacia abajo.

La aplicación de un campo magnético externo a un sistema de partículas uniaxiales favorece que el momento magnético se alinee con el sentido de aplicación del campo, como se representa en la Figura 2-11b. Esto ocurre

dado que la energía potencial al aplicar el campo magnético externo se maximiza cuando el ángulo entre la magnetización y el campo magnético es máximo, y se minimiza cuando dicho ángulo es mínimo.

Según el valor de la barrera energética ($E = K_u V$, donde V es el volumen del sistema) y la energía térmica ($E = k_B T$), el ángulo de la magnetización fluctúa entre los dos estados posibles con un tiempo característico según el sistema. La fluctuación del material está dada por la Ley de Arrhenius según [133]:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{K_u V}{k_B T}} \quad (2-6)$$

donde τ es el tiempo de fluctuación (o la inversa de la frecuencia de fluctuación), τ_0 es el tiempo de relajación característico del sistema. Si la barrera energética es baja, o la temperatura es alta, la fluctuación ocurre con mayor frecuencia que si la barrera energética es alta, o la temperatura baja. Para observar el sistema fuera del equilibrio termodinámico, es necesario que el tiempo característico de medición (τ_m) sea menor al tiempo de fluctuación, $\tau_m < \tau$. Considerando que la frecuencia de fluctuación depende de la temperatura, existe una temperatura tal que, para una NPM, $\tau_m = \tau$. Dicha temperatura se denomina temperatura de bloqueo, T_B , dado que a $T_B < T$, se tiene $\tau_m > \tau$ y el sistema se observará en equilibrio termodinámico, desbloqueado o superparamagnético y no presentará histéresis, y para $T_B > T$, se tiene $\tau_m < \tau$ y el sistema se observará fuera del equilibrio termodinámico o bloqueado y presentará histéresis. La temperatura de bloqueo para una NPM se define como:

$$T_B = \frac{K_u V}{k_B \ln(\tau_m / \tau)} \quad (2-7)$$

La T_B puede determinarse evaluando la dependencia de la magnetización con la temperatura, aplicando un protocolo ZFC/FC (*zero-field-cooled/field-cooled*). Inicialmente se lleva al sistema a una $T' < T_B$ en ausencia de campo. Luego se aplica un campo magnético testigo que permita determinar la magnetización, pero lo suficientemente pequeño para no alterar significativamente la barrera energética. Se determina la magnetización del sistema al aumentar la temperatura hasta $T > T_B$ dando fin a la parte ZFC. Luego, se mantiene el campo aplicado y se determina la magnetización del sistema enfriándolo nuevamente hasta T' . En la Figura 2-12 se presenta la forma típica de una curva ZFC/FC para un sistema de partículas ideal con un idéntico tamaño (Figura 2-12a), y para un sistema de partículas real con una distribución de tamaños (Figura 2-12b).

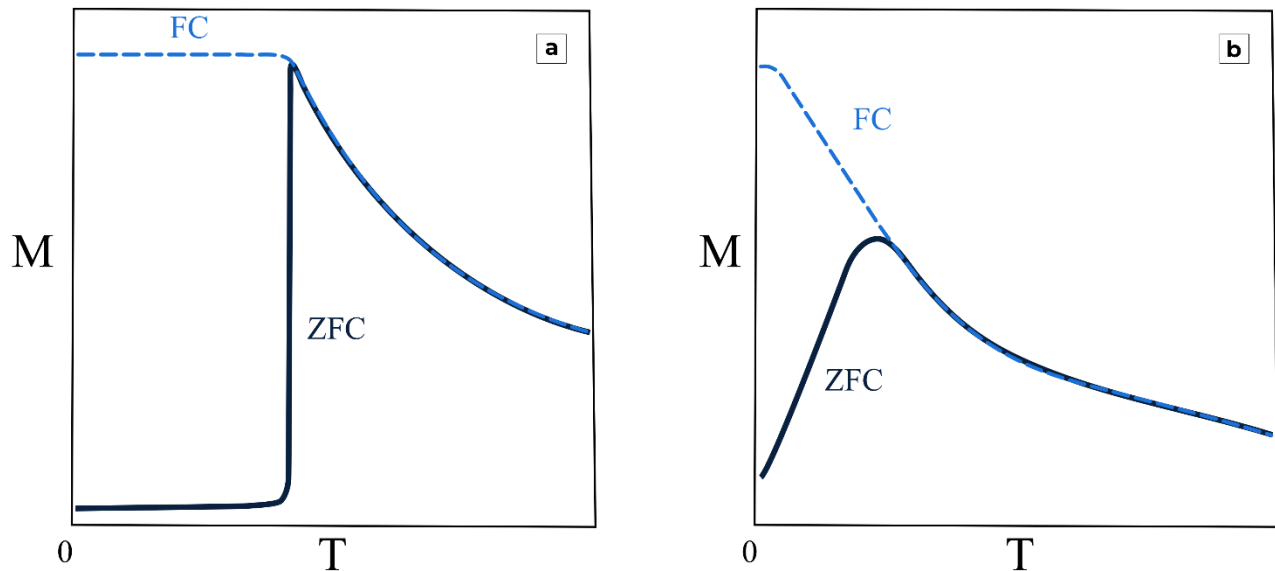


Figura 2-12: (a) Curvas FC/ZFC para un ensamble de partículas uniaxiales, no interactuantes, monodominio y con tamaño único. (b) Curvas FC/ZFC para un ensamble de partículas uniaxiales, no interactuantes, monodominio y con una distribución de tamaños.

2.2.4. Magnetización en función del campo aplicado

La magnetización en función del campo aplicado (o $M(H)$, o curva de magnetización) relaciona el campo aplicado (H , en general en unidades de Tesla (T)) con la magnetización (M , en general en unidades electromagnéticas por gramo: emu/g). Los tres parámetros más relevantes de la curva de magnetización son la magnetización de saturación (M_s), la magnetización de remanencia (M_r) y el campo coercitivo (H_c).

En un material ferromagnético ideal, M_s es la magnetización máxima que alcanza la muestra cuando todos los momentos son paralelos al campo aplicado. La M_r es la magnetización irreversible que retiene la muestra luego de aplicar y quitar un cierto campo magnético (M_r se determina a $H = 0$). El H_c es el campo al que se debe someter el material para que tenga remanencia cero. En un material monodominio, el campo coercitivo se encuentra directamente determinado por su anisotropía magnética, $H_c = 2 K_u/M$. Para un material magnéticamente "duro" su K_u es grande y el material puede emplearse como imán permanentes. En cambio, aquellos materiales con K_u pequeña y, por ende, H_c chico, se los considera como magnéticos "blandos". Los llamados imanes "permanentes" útiles en un gran número de aplicaciones presentan un campo coercitivo elevado, de al menos cientos de Gauss.

En la Figura 2-13 se esquematizan las curvas de magnetización típicas de un material en el régimen superparamagnético (Figura 2-13a) y uno en el régimen bloqueado (Figura 2-13b). El eje x se corresponde con el

campo magnético aplicado (H) y el eje y con la magnetización de la muestra (M). Se indican los parámetros M_s , M_r y H_c [134].

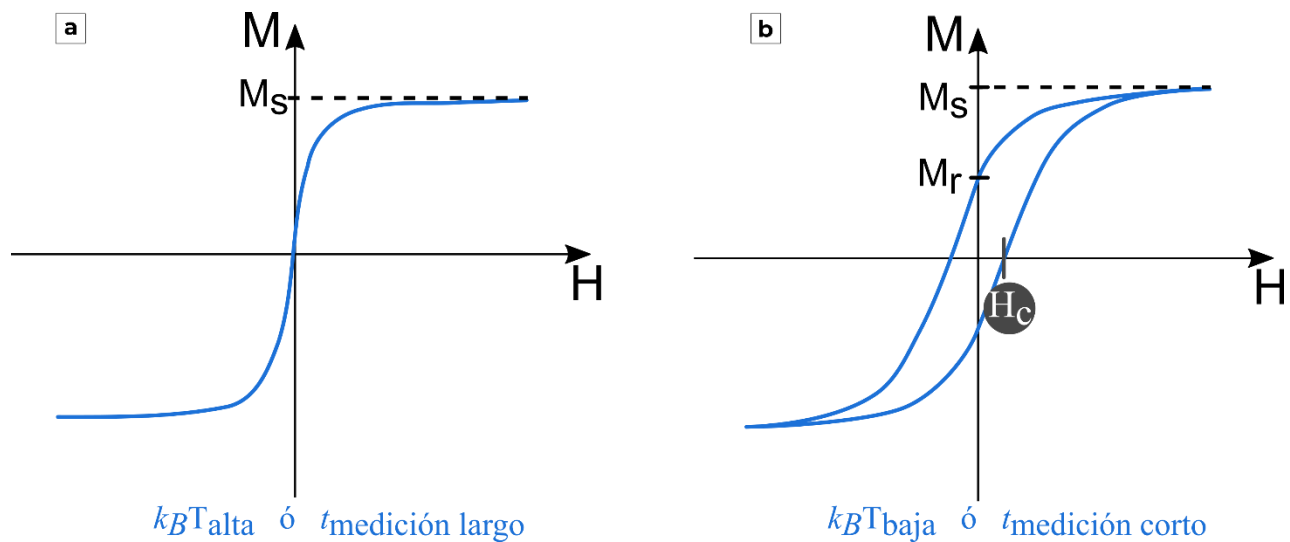


Figura 2-13: (a) Curva de magnetización de un material en el régimen superparamagnético. (b) Curva de magnetización de un material en el régimen bloqueado, con histéresis. M_s = magnetización de saturación, H_c = campo coercitivo, M_r = magnetización de remanencia.

2.2.5. Magnetización reversible e irreversible

La magnetización de un material magnético en el régimen bloqueado originada por un campo externo presenta dos componentes: la magnetización reversible y la magnetización irreversible. La curva de primera magnetización, presentada en la Figura 2-14a, es una resultante de ambas componentes [133], [134], [136].

$$M'(H) = M_{\text{rev}}(H) + M_{\text{irrev}}(H) \quad (2-8)$$

donde $M'(H)$ es la magnetización que se obtiene al aplicar un campo magnético externo a la muestra originalmente desmagnetizada; M_{rev} es la magnetización reversible, y M_{irrev} es la magnetización irreversible. Para hallar M_{rev} se debe determinar la curva de primera magnetización (con información de las dos componentes reversible e irreversible) y la dependencia de la remanencia con el campo externo (componente irreversible). La curva de primera magnetización se determina a partir de la muestra desmagnetizada, aplicando un campo magnético externo creciente hasta alcanzar la saturación, como se esquematiza en la Figura 2-14a [134]. Un protocolo sencillo para desmagnetizar la muestra es aplicar un ciclo con amplitud de campo decreciente como se muestra en la Figura 2-14b [133].

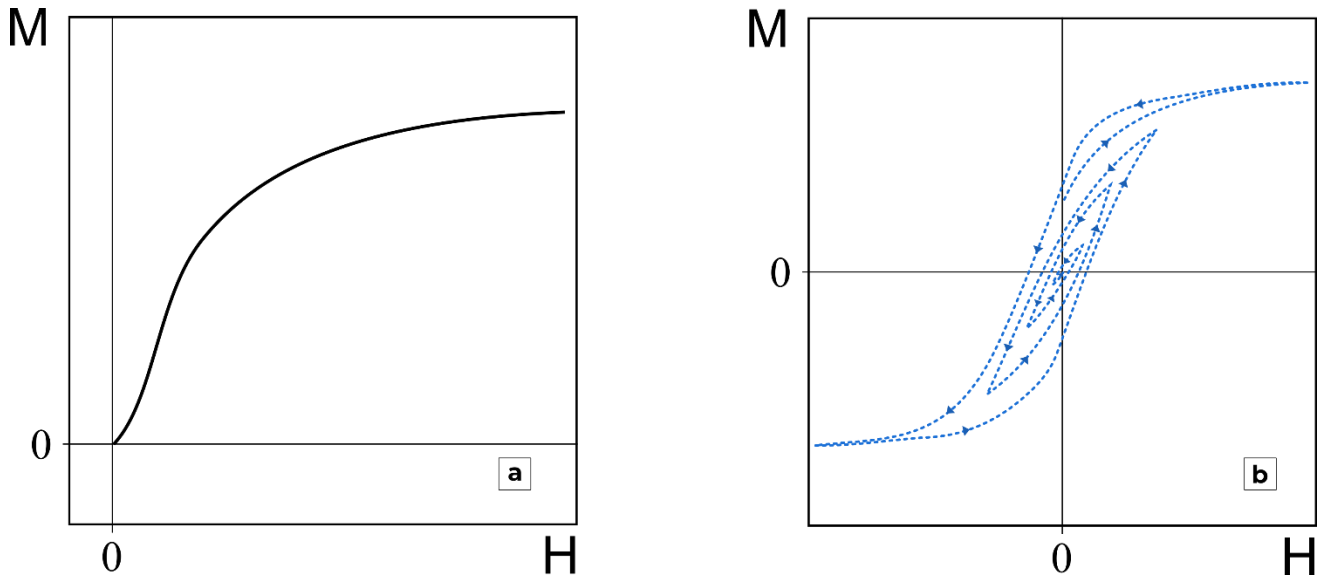


Figura 2-14: (a) Curva de primera magnetización. (b) Ciclos de desmagnetización.

La remanencia de un material puede determinarse siguiendo distintos protocolos. En este trabajo se emplearon las técnicas de determinación de la desmagnetización DC (DCD) y la magnetización isotérmica reversible (IRM) [138], [139]. En la Figura 2-15a se esquematizan las secuencias de campo externo aplicadas en el protocolo DCD, y en la Figura 2-15b se muestra una típica curva de M_{DCD} para un material ferromagnético [138].

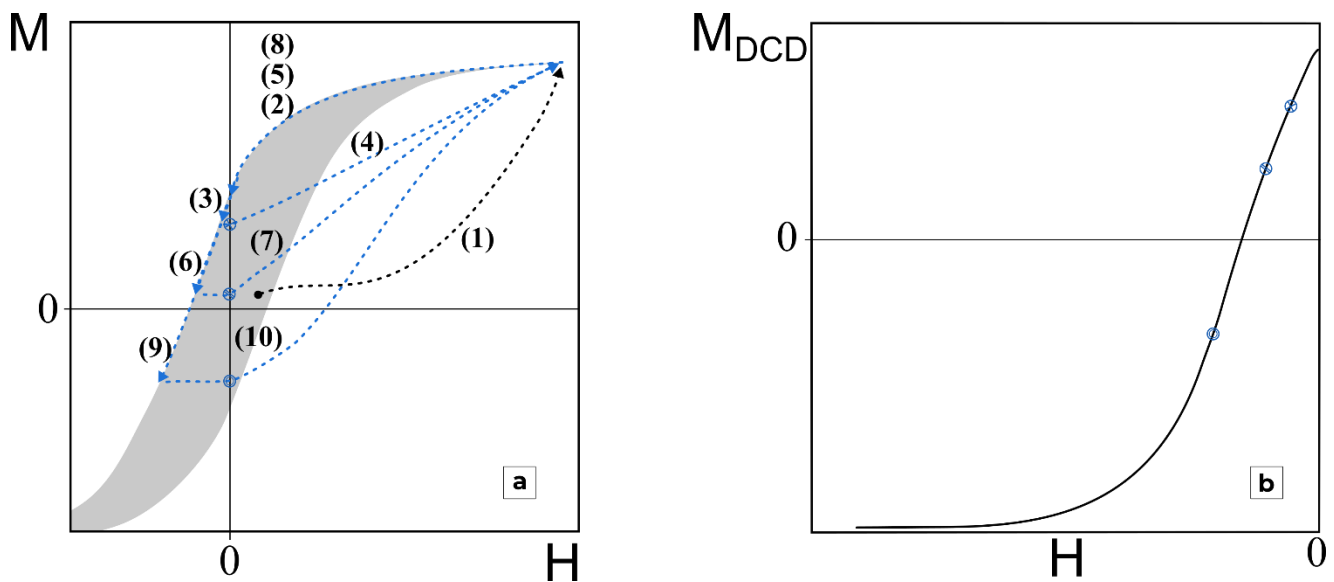


Figura 2-15: (a) Esquema del protocolo DCD para el cual se aplica un campo (H) recorriendo los puntos 1 a 10. (b) Ejemplo de curva de magnetización DC (DCD).

En la Figura 2-16a se esquematiza las secuencias de campo externo aplicadas en el protocolo IRM, y en la Figura 2-16b se muestra una típica curva de M_{IRM} para un material ferromagnético [138].

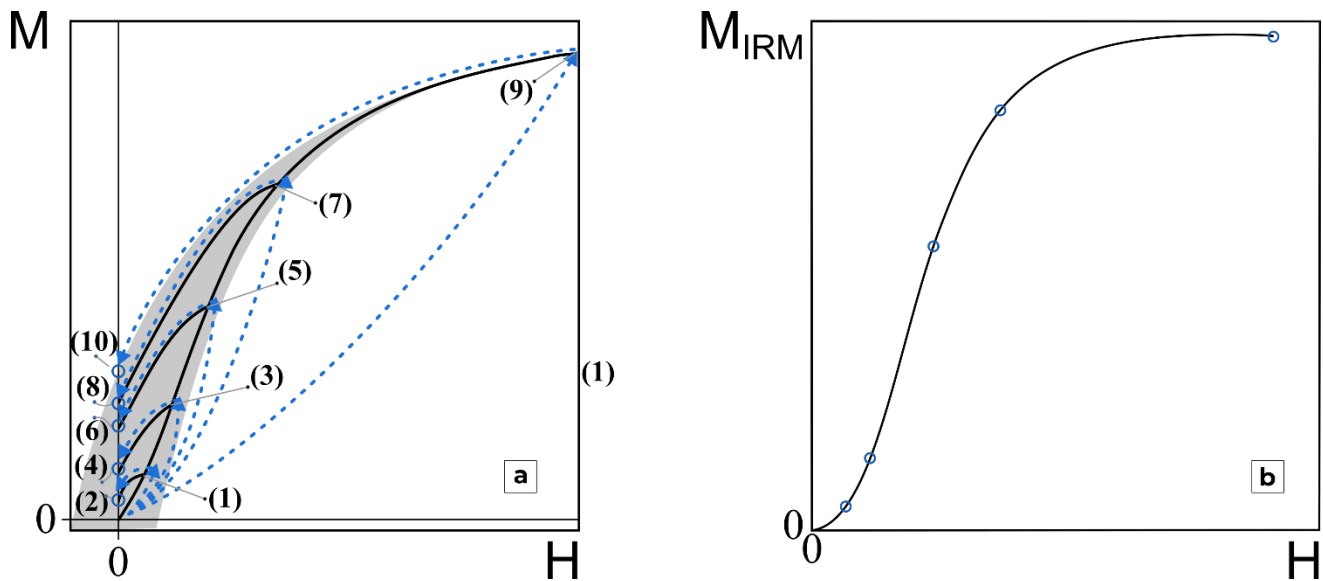


Figura 2-16: (a) Esquema del protocolo IRM para el cual se aplica un campo (H) recorriendo los puntos 1 a 10. (b) Ejemplo de curva de IRM.

La curva de primera magnetización y la magnetización IRM parten del estado desmagnetizado, y la primera resulta de las contribuciones de la magnetización reversible e irreversible, y la segunda de la irreversible. Es posible entonces usar ambas para obtener la magnetización reversible modificando la Ecuación (2-9) según [134]:

$$M_{rev}(H) = M'(H) - M_{IRM}(H) \quad (2-9)$$

2.2.6. Interacciones magnéticas entre NP magnéticas

Las interacciones magnéticas están siempre presentes en un ensamble de nanopartículas magnéticas, en particular es frecuente encontrar interacciones de tipo dipolar o dipolares, entre otras. A su vez, en el caso

particular de una dispersión de NPM en una matriz conductora, las interacciones de tipo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) pueden estar presentes. Este tipo de interacción será descrita más adelante en esta sección. Estas interacciones dependen de la distancia entre partículas y tienen distinto alcance espacial. Por ejemplo, las interacciones de intercambio directo y de superintercambio son ambas de corto alcance. Las interacciones dipolares son de largo alcance. La determinación de interacciones en un sistema de nanopartículas es compleja principalmente por dos motivos: 1) muchas interacciones pueden estar actuando en simultáneo, y 2) las nanopartículas se encuentran desordenadas con los ejes fáciles y volumen de distribución azarosos. La interacción entre partículas afecta las propiedades magnéticas del sistema. Por ejemplo, la interacción entre partículas modifica la barrera de energía que separa estados magnéticos posibles [138], [140].

Es posible tener una mejor comprensión del tipo y magnitud de las interacciones entre nanopartículas a través la relación entre las remanencias IRM y DCD. Dentro del modelo de S-W (válida a 0 K, para un sistema uniaxial no interactuante) esta relación sigue la siguiente expresión [138]:

$$M_{DCD}(H) = M_{IRM}(\infty) - 2M_{IRM}(H) \quad (2-10)$$

Dividiendo la expresión anterior por $M_{IRM}(\infty)$ determinada a $H = \infty$, se obtiene la expresión reducida:

$$m_{DCD}(H) = 1 - 2m_{IRM}(H) \quad (2-11)$$

Los gráficos $m_{DCD}(H)$ vs $m_{IRM}(H)$ se denominan “*Henkel plots*” o gráficos de Henkel. Con los gráficos de Henkel es posible estimar cuál es la interacción predominante entre partículas magnéticas de un sistema. Según el modelo de S-W, un sistema de partículas uniaxiales, no interactuantes, con rotación coherente de los momentos presenta una recta en un gráfico de Henkel (Figura 2-17). De existir una interacción dipolar, esta dificulta el proceso de magnetización lo cual implica que la IRM satura a campos mayores respecto de la DCD. Esto resulta en una desviación negativa al modelo no interactuante predicho por SW. En caso de existir interacciones de intercambio, la magnetización se ve favorecida respecto de la desmagnetización, y la DCD satura a mayores campos que la IRM. Esto resulta en una desviación positiva de la idealidad predicha por SW. La magnitud de la desviación es proporcional a la intensidad de la interacción (Figura 2-17b), y puede cuantificarse según:

$$\delta_M = m_{DCD}(H) - [1 - m_{IRM}(H)] \quad (2-12)$$

García-Otero et al. [138] extendieron la aplicabilidad de los gráficos de Henkel, por fuera de las limitaciones del modelo de S-W, mostrando que un sistema no interactuante uniaxial sigue una respuesta lineal en un gráfico

de Henkel, incluso a temperaturas mayores a 0 K. En caso de contar con partículas con anisotropía cúbica no interactuantes, las mismas tampoco muestran una respuesta lineal en el gráfico de Henkel.

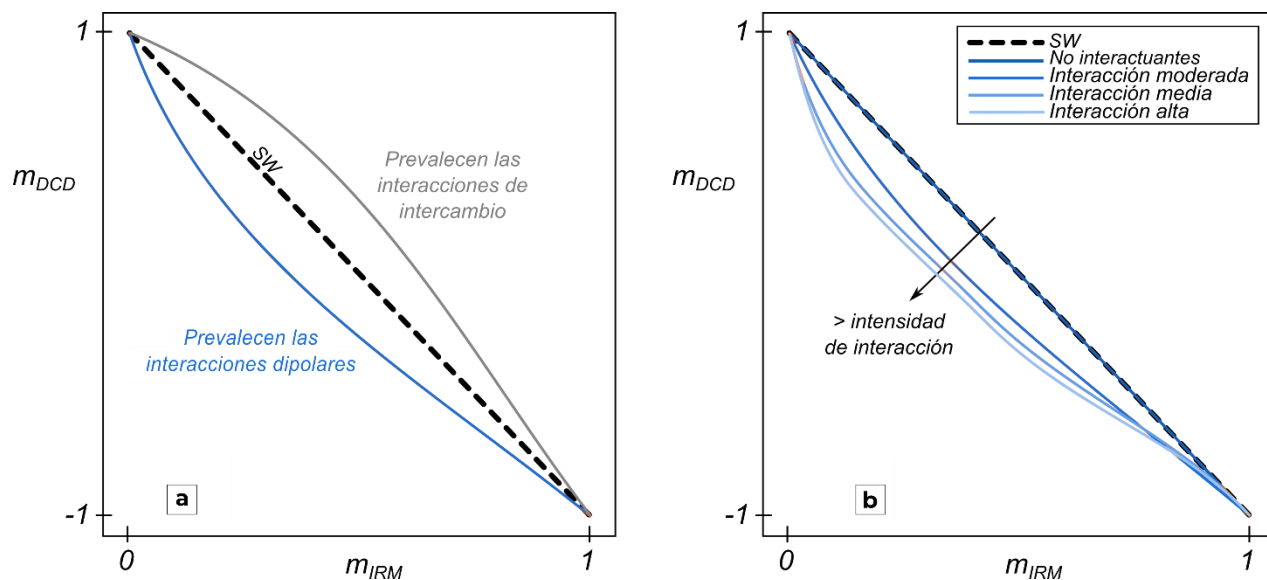


Figura 2-17: (a) Gráfico de Henkel con desviaciones negativas (línea naranja) debido a la predominancia de interacciones dipolares, con desviaciones positivas (línea gris) debido a la predominancia de interacciones de intercambio, y no interactuantes (línea punteada) correspondientes a NPM monodominio y uniaxiales. (b) Desplazamiento de la curva en función de la intensidad de las interacciones dipolares.

Como se comentó más arriba, es posible tener interacciones de intercambio indirecto entre las nanopartículas magnéticas cuando las mismas están embebidas en una matriz con conducción eléctrica. Esta interacción fue descrita por primera vez por Ruderman, Kittel, Kasuya y Yosida, y se denomina interacción Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida o interacción RKKY. El mecanismo de interacción RKKY implica un acoplamiento indirecto de los momentos magnéticos de las NPM mediado por los portadores de carga presentes en la matriz conductora. Esta interacción es de largo alcance y se caracteriza por un acoplamiento oscilatorio que decae con la distancia (d) como d^3 . El mecanismo de la interacción puede describirse empleando una teoría de perturbación de segundo orden. En ella, el Hamiltoniano de intercambio entre dos espines aislados S_i y S_j a una distancia x se puede expresar como [141]:

$$H(x) = S_i \times S_j \Gamma F(2k_F x) \quad (2-13)$$

donde Γ es el parámetro de acoplamiento, k_F es el vector de onda de Fermi, $k_F = (3\pi^2n)^{1/3}$, y n es la densidad de los portadores de carga. Con $y = 2k_Fx$, $F(y)$ es:

$$F(y) = \frac{(y\cos y - y\sin y)}{y^4} \quad (2-14)$$

Donde puede verse que F es una función oscilatoria amortiguada, cuyo primer cero cae a $y_0 = 2k_Fx_0$. En la Figura 2-18 se muestra el decaimiento oscilatorio típico de este intercambio indirecto.

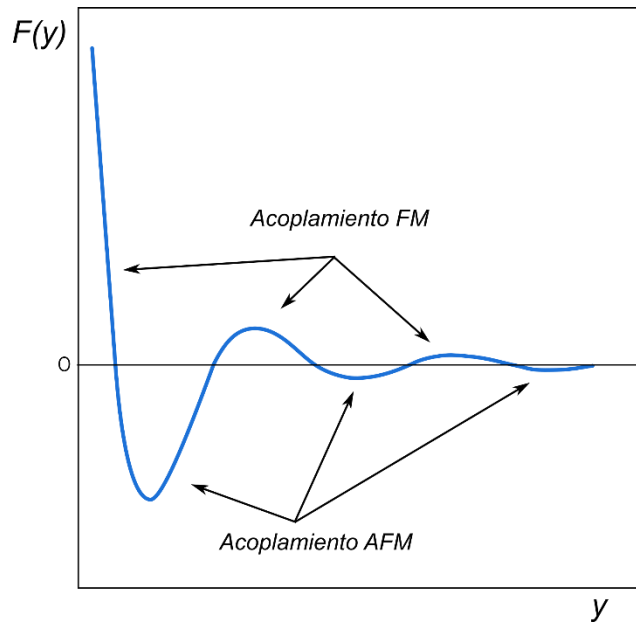


Figura 2-18: Dependencia de la intensidad (proporcional a F) y tipo de acoplamiento con la separación de NPM (proporcional a y) [142].

Como puede verse en la Figura 2-18, la interacción RKKY no solo es de carácter oscilatorio, sino que varía entre un carácter ferromagnético y antiferromagnético. La interacción ferromagnética (FM) es la más intensa a distancias más cortas, seguido del acople antiferromagnético (AFM) menos intenso. El carácter y la intensidad del acoplamiento varía con la distancia: se alterna entre FM y AFM conforme aumenta la separación entre las NPM que se acoplan, a la vez que decae su intensidad, con d^3 . El carácter ferromagnético es predominante para distancias cortas.

2.3. Magnetorresistencia

Como ya se comentó en el Capítulo 1, los materiales compuestos basados en polímeros conductores y nanopartículas magnéticas resultan muy atractivos ya que presentan características mejoradas en comparación a sus componentes, particularmente en lo que respecta a la homogeneidad, facilidad de procesamiento y propiedades físicas variables (mecánicas, magnéticas, termoeléctricas y electrónicas, entre otras) [4], [143], [144]. De esta manera, han sido propuestos como parte de la nueva generación de materiales inteligentes [145], abriéndose un gran abanico de aplicaciones tecnológicas en óptica no lineal, blindajes eléctricos y magnéticos, absorción de microondas, en sensores, supercapacitores electroquímicos, adsorción de iones, electrocatálisis, entre muchas otras [13], [35], [41], [146]. Todas estas aplicaciones resaltan la importancia de estudiar estos materiales compuestos desde el punto de vista de la aplicación, además de su interés fundamental. En particular, dado que los composites estudiados en esta tesis presentan nanopartículas con comportamiento magnético y un polímero conductor (PEDOT) con conductividad eléctrica, resulta muy interesante estudiar la respuesta eléctrica de estos materiales frente a la aplicación de un campo magnético. Estos estudios pueden aportar información relevante para evaluar su aplicabilidad en sensores de campo magnético, por ejemplo.

Dentro de los efectos magnetoeléctricos la magnetorresistencia (inversa de la magnetoconductancia) ocupa un lugar central. La magnetorresistencia eléctrica, de ahora en más magnetorresistencia o MR, se define como el cambio en la resistencia eléctrica de un material al aplicar un campo magnético externo. Matemáticamente la magnetorresistencia porcentual, MR%, puede calcularse como [134]:

$$MR\% (H) = \frac{R(H)-R(0)}{R(0)} \cdot 100 \quad (2-15)$$

Dónde $R(H)$ es la resistencia a campo H y $R(0)$ es la resistencia a campo nulo.

Desde los años '70 hasta el momento diversos fenómenos magnetorresistivos específicos fueron descritos. Entre ellos, los más relevantes son [48]:

- La magnetorresistencia clásica, en la cual el campo magnético aplicado H afecta el camino de los electrones incorporando un término de H^2 a la definición de la resistencia.
- La magnetorresistencia anisotrópica, que se observa en materiales magnéticos y se origina en el acoplamiento espín-órbita.
- la magnetorresistencia gigante que puede alcanzar valores de $MR\% \sim 10\%$. La magnetorresistencia gigante en particular originó un hito histórico dado que permitió aumentar radicalmente la densidad de información

magnética almacenada en dispositivos de memoria. Por su descubrimiento independiente y desarrollo en el año 1988, Albert Fert y Peter Grünberg fueron galardonados con el Premio Nobel en el año 2007 [147]. El desarrollo consistió en el empleo de materiales conductores y ferromagnéticos alternados en multicapas nanométricas, que mostraron una importante magnetorresistencia gigante. Esto permitió reducir el tamaño de las cabezas magnéticas lectoras y potenciar la tecnología de almacenamiento de memoria. Hasta el día de hoy, el descubrimiento y desarrollo de la magnetorresistencia gigante se considera uno de los mayores aportes de la nanotecnología en la historia.

- La magnetorresistencia colosal que alcanza valores de $MR\% \sim 100\%$, se observa en la transición de un estado paramagnético aislante de alta temperatura a un estado ferromagnético conductor a bajas temperaturas.
- La magnetorresistencia túnel, que aprovecha el tuneo, dependiente de espín, de electrones a través de una capa dieléctrica.

Para todos los tipos de magnetorresistencia mencionados, el desarrollo de materiales en la nanoescala fue y continúa siendo determinante para alcanzar y potenciar las aplicaciones de los efectos magnetorresistivos.

Otro tipo particular de magnetorresistencia, que recientemente con el auge de la electrónica basada en materiales orgánicos como lo son los polímeros conductores, ha suscitado gran interés, es la denominada magnetorresistencia orgánica (OMAR) [43]–[47]. La OMAR fue observada y estudiada en semiconductores orgánicos, en particular, polímeros y moléculas pequeñas. En el caso de la OMAR, la magnetorresistencia es espín dependiente, más aún, está asociada a la correlación de espín entre los portadores de carga, pero no requiere de la inyección de una corriente polarizada en espín desde electrodos magnéticos. La OMAR puede alcanzar valores de $MR\%$ superiores a 10 % para campos magnéticos bajos, a temperatura ambiente [148].

Hasta el momento, se han propuesto distintos mecanismos para interpretar los resultados experimentales en materiales semiconductores. Wagemans et al. [149] presenta los modelos asociados a cada mecanismo en un trabajo titulado “*The Many Faces of Organic Magnetoresistance*”. Los tres mecanismos más atractivos son el *modelo de bipolarones*, el *modelo de pares e-h*, y el *modelo triplete* [149]. Siendo los últimos dos clasificados como modelos exitónicos [148]. Si bien, hasta el momento, no hay consenso sobre la predominancia de uno de estos mecanismos, hay fuertes indicios en detrimento de los mecanismos exitónicos [150], [151]. Independientemente del modelo, se atribuye que la interacción hiperfina (electrón-núcleo) es la responsable principal de la dispersión de portadores de carga en semiconductores orgánicos, en contraste a la interacción fina (espín-órbita) que domina en los semiconductores inorgánicos [148]. El modelo de bipolarones (ver ejemplo de esta estructura en Figura 2-7, presentada anteriormente) fue propuesto por Bobbert et al. [152] en el 2007, y se basa en que los niveles moleculares en el semiconductor orgánico presentan un desorden de tipo gaussiano, con energías entre 0,1 y 0,2

eV. A su vez, este modelo asume que el mecanismo principal del transporte de cargas es mediante saltos (*hopping*) de portadores de cargas de alcance variable, en general limitados a caminos de percolación unidimensionales. Este mecanismo atribuye una probabilidad no nula de formar dos polarones con la misma carga ocupando el mismo sitio (un bipolarón), al menos como intermediario, que afecta el transporte total de cargas a través de un “bloqueo de espín” (BS). La formación de bipolarones es favorable en materiales orgánicos semiconductores, por ejemplo, polímeros conductores, dado que la penalización energética por tener un sitio doblemente ocupado es relativamente baja debido al fuerte acoplamiento fonón-electrón [152].

En la Figura 2-19 se representa pictóricamente el mecanismo de bipolarones, en el cual se forma un bipolarón como intermediario que, dependiendo de los espines de las dos partículas idénticas, puede permitir que los portadores de carga pasen (espines opuestos) aumentando el transporte de cargas y la conductividad eléctrica del material (disminuyendo su resistencia), o queden bloqueados (espines paralelos) impidiendo el transporte de cargas y disminuyendo la conductividad eléctrica del material (aumentando su resistencia) [152]. El transporte de carga, entonces, dependería de la correlación de espines: en presencia de campos relativamente bajos es factible que se apareen los espín y se permita el transporte de cargas (Figura 2-19a). En el caso de campos altos, aumentaría la multiplicidad de espín, y se genera el bloqueo del transporte de carga (Figura 2-19b) [152]–[154]. Dentro de este modelo es posible determinar dos efectos que influyen sobre el signo la magnetorresistencia: (i) el bloqueo del transporte de cargas debido a la presencia de bipolarones resultando en una MR positiva, (ii) un incremento extremo de polarones a costa de bipolarones o, contrariamente pero con el mismo resultado, un incremento extremo de bipolarones a expensas de los polarones móviles, ambos resultando en una MR negativa [152].

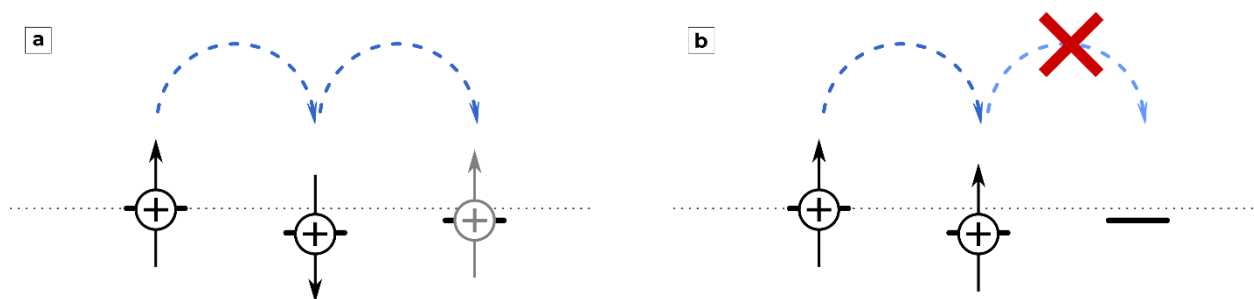


Figura 2-19: Representación del modelo de bipolarones dónde: (a) debido a la mezcla de espines se permite el transporte de carga. (b) el aumento del carácter de spin impide el transporte de cargas.

Las curvas de magnetorresistencia *versus* el campo magnético aplicado, ($MR(H)$), en semiconductores orgánicos presentan formas características que pueden ser ajustadas a una función de Lorentz del tipo:

$$MR(H) = MR_{max} \frac{H^2}{H^2 + H_0^2} \quad (2-16)$$

Donde MR_{max} es la máxima magnetorresistencia alcanzada y H_0 un parámetro del ajuste. Pero también, dependiendo del caso, es posible ajustarlas con una función empírica denominada frecuentemente función *no-Lorentziana*, de la forma:

$$MR(H) = MR_{max} \left(\frac{H}{|H| + H_0} \right)^2 \quad (2-17)$$

Ambas funciones tienen un ancho similar, relacionado con H_0 , que se estima guarda relación con la interacción hiperfina [149], si bien no está demostrado. Existe en la literatura una gran variedad de resultados que ajustan bien a la Ecuación (2-16) o (2-17). En el trabajo de Bobbert et al. [152] atribuyen el cambio en la forma en la curva a un factor relacionado con la capacidad de “ramificación” de los bipolarones. Cuando se tiene un mecanismo de *electron hopping* unidimensional (sin ramificar) se encuentra que la forma de la curva se asemeja a la función empírica *no-lorentziana*, cuando se permite que el bipolarón ramifique en gran medida, entonces se obtiene que la curva se ajusta a la función de Lorentz. Adicionalmente, Wagemans et al. [149] propusieron una tercera ecuación, también empírica, que engloba las anteriores y que permite ajustar los casos intermedios.

Recientemente, se ha reportado que los polímeros conductores, incluyendo al PEDOT, y otros semiconductores orgánicos, pueden presentar un marcado efecto magnetoeléctrico [43]. A su vez, se ha estudiado el efecto magnetorresistivo en NPM [49]–[51]. Sin embargo, para materiales compuestos basados en polímeros conductores y NPM el fenómeno está muy poco explorado [7], [8], [44]. Particularmente, materiales que exhiban efecto magnetorresistivo podrían ser aplicados en dispositivos espintrónicos, electrónicos, memorias y tecnologías de almacenamiento y sensores magnetorresistivos [47], [48], [52], [53].

Por todo lo mencionado, los materiales compuestos basados en PEDOT y ferritas son prometedores para ser empleados en aplicaciones relacionadas con su efecto magnetorresistivo, si bien, hasta la realización de esta tesis, no se han realizado estudios exhaustivos sobre el comportamiento magnetorresistivo de estos materiales.

Capítulo 3

TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGÍAS

3.1. Métodos de síntesis

En esta sección se describen los protocolos de síntesis de las NPM, los polímeros conductores y los materiales compuestos materiales estudiados en la tesis.

3.1.1. Síntesis de nanopartículas de ferritas

En esta sección, se describe la síntesis de las NPM de las distintas ferritas de hierro y cobalto estudiadas en la tesis. En un primer lugar se da en detalle el protocolo para preparar NPM de CoFe_2O_4 , y luego se describirán las variaciones particulares que dieron lugar la obtención de otras ferritas nanoestructuradas sintetizadas.

3.1.1.1. Síntesis general de NPM

A continuación, se describe la síntesis general paso a paso de la obtención de nanopartículas de ferritas a partir del método particular empleado para la NPM de CoFe_2O_4 a pH inicial 12. La obtención de ferritas nanoparticuladas se realizó por coprecipitación en solución acuosa alcalina basada en la síntesis descrita por Kim et al. [19], con modificaciones.

Paso 1: Se prepararon 22,25 mL de solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,450 M y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,225 M (relación molar 2 : 1 de Fe(III) y Co(II), respectivamente) en HCl 0,4 M preparado con agua ultrapura (MilliQ - 18 MOhm). En este

punto se aseguró la disolución total de los cristales de las sales, manteniendo una agitación regular, empleando una varilla de vidrio, por al menos 15 minutos.

Paso 2: Se prepararon 200 mL de solución 1,5 M NaOH disolviendo granallas NaOH en agua ultrapura (MilliQ - 18 M Ω), con agitación constante evitando el sobrecalentamiento de la solución.

Paso 3: Se llevó la solución de NaOH preparada en el paso anterior a pH = 12 por agregado de microgotas de HCl 0,4 M.

Paso 4: Se trasvasó la solución a un reactor doble camisa con tapa de teflón (PFTE) conectado a un baño termostático (Julabo EH 1-3) con recirculación de agua a temperatura controlada a $(80,0 \pm 0,1)$ °C y sistema de agitación.

Paso 5: Un vez que la solución de NaOH alcanzó la temperatura del baño (manteniéndose constante por 5 minutos), se goteó la solución de los cationes en la solución de NaOH. Es importante remarcar que, durante toda la adición de la solución catiónica, se mantuvo la agitación constante. El goteo se realizó desde una ampolla de decantación, asegurándose que también sea constante. Para obtener gotas de tamaño uniforme y regular se adicionó un *tip* plástico (el que se usa habitualmente para las pipetas automáticas de 1000 μ L) en el vástago de la ampolla. Con el agregado de la primera gota puede observarse la formación de un precipitado pardo oscuro correspondiente a la ferrita nanoestructurada. Se controló que la temperatura dentro del reactor, en todo momento, sea de $(80,0 \pm 0,1)$ °C.

Paso 6: Una vez finalizado el agregado de la solución de cationes, se mantuvo por 2 h la temperatura del baño termostático y la agitación constante (dando lugar a la etapa de maduración de las NPM). Luego se dejó decantar el sólido obtenido (asistidos o no por un imán de neodimio) y se removió la solución sobrenadante.

Paso 7: El sólido obtenido se lavó en sucesivos ciclos de ultracentrifugación (OrtoAlerisa Microcen 23, operando a 7000 - 15000 G) y resuspensión primero con agua MilliQ y en último lugar con etanol 95-97 %, esto último para favorecer el secado de las NPM obtenidas. Se emplearon ~ 10-12 ciclos verificando un pH neutro en el sobrenadante del último lavado con agua.

Paso 8: Finalmente, el sólido obtenido se secó durante 5 h en estufa de vacío a 40 °C, seguido de 24 h a temperatura y presión ambiente.

Una vez finalizado el Paso 8, se procedió a pulverizar las muestras en un mortero de vidrio. Las NPM obtenidas fueron guardadas en tubos falcon de 5 mL, sellando las tapas con *parafilm*. Dichos tubos fueron almacenados en desecador a temperatura ambiente. El paso 2 solo se implementó en la síntesis de las NPM que a partir de ahora se denominarán “CoFe₂O₄(pH = 12)”. Es decir, para el resto de las ferritas sintetizadas en esta tesis no se procedió a llevar la solución inicial de NaOH 1,5 M a pH = 12 previo al agregado de la solución de cationes.

3.1.1.2. Variantes de la síntesis general de NPM

En la Tabla 3-1 se detallan las variantes ensayadas en los Paso 1 y 4 de la síntesis general descrita en la sección anterior. Como se comentó, el paso 2 sólo se implementó en la síntesis de las NPM CoFe₂O₄(pH = 12) mientras que, para el resto de las síntesis llevadas a cabo, se saltó el Paso 2 y se comenzó la coprecipitación a pH ≈ 14. Además de las ferritas detalladas en la Tabla 3-1, se prepararon NPM de CoFe₂O₄ a 80 °C en solución de NaOH 1,5 M (pH = 14), siguiendo el protocolo general sin aplicar el Paso 2. A estas NPM se las denominará “CoFe₂O₄(pH = 14)” o simplemente “CoFe₂O₄(80 °C)”.

Tabla 3-1: Variantes de la síntesis general de las NPM para obtener los otras ferritas. En el Paso 1 varía la solución de cationes que se prepara y en el Paso 4 varía la temperatura del baño termostático. *NPM obtenidas a pH = 14. *Sin cambios respecto del protocolo general.

Ferrita	Variaciones del protocolo introducidas en el método general obtención de ferritas	
	Paso 1	Paso 4
CoFe ₂ O ₄ (70 °C)*	_*	Se llevó la temperatura del baño termostático a 70 °C.
CoFe ₂ O ₄ (60 °C)*	_*	Se llevó la temperatura del baño termostático a 60 °C.
Co _{0,6} Fe _{0,4} Fe ₂ O ₄	Se usó solución de: CoCl ₂ .6H ₂ O 0,135 M, FeCl ₂ .4H ₂ O 0,090 M y FeCl ₃ .6H ₂ O 0,450 M.	_*
Fe ₃ O ₄	Se usó solución de: FeCl ₂ .4H ₂ O 0,225 M y FeCl ₃ .6H ₂ O 0,450 M.	_*
Fe _{0,95} Fe ₂ O ₄	Se usó solución de: FeCl ₂ .4H ₂ O 0,214 M y FeCl ₃ .6H ₂ O 0,450 M.	_*
Fe _{0,85} Fe ₂ O ₄	Se usó solución de: FeCl ₂ .4H ₂ O 0,191 M y FeCl ₃ .6H ₂ O 0,450 M.	_*
Fe _{0,70} Fe ₂ O ₄	Se usó solución de: FeCl ₂ .4H ₂ O 0,157 M y FeCl ₃ .6H ₂ O 0,450 M.	_*
Fe ₂ O ₃	Se usó solución de: FeCl ₃ .6H ₂ O 0,675 M.	_*

3.1.2. Síntesis de materiales compuestos (compositos) y de polímeros

3.1.2.1. Síntesis general de un composito

Los materiales compuestos basados en PEDOT y NPM fueron sintetizados mediante la polimerización *in situ* de EDOT en presencia de NPM, según el procedimiento descrito por Ohlan et al. [155], con algunas modificaciones. A continuación, se detalla la síntesis general paso a paso de la obtención de los materiales compuestos a partir del método empleado para la obtención de PEDOT:DBS-NPM.

Paso I: Se preparó una solución acuosa de ácido dodecilbencenosulfónico (DBSA, mezcla orto/para) de una dada concentración, empleando agua ultrapura (MilliQ - 18 MOhm). El DBSA se propone como agente protector de las NPM, y contraión del PEDOT dopado. También, el DBSA brinda el medio ácido que favorece la polimerización del EDOT. [155] La solución se coloca en un baño ultrasónico por 1 h (Testlab, modelo TB04,

operando a 160 watts) para favorecer la disolución del DBSA en agua, y luego se deja en reposo por 12 h antes de enrazar. Finalmente, la solución de DBSA obtenida se trasvasa a un vaso de precipitados, que es donde se lleva a cabo la síntesis de los materiales compuestos.

Paso II: Se añadió una dada masa de las NPM a la solución de DBSA, bajo agitación mecánica vigorosa constante y tratamiento con ultrasonido a 40 kHz durante 30 minutos. Estas condiciones favorecen la dispersión de NPM permitiendo la adsorción de DBS sobre las mismas, dando como resultado una emulsión pardusca.

Paso III: A la emulsión anterior se le agregó un dado volumen del monómero etilendioxitiofeno (EDOT) con 99 % de pureza, alcanzando concentración 0,1 o 0,3 M (según se desee preparar el material en condiciones diluidas o concentradas, como se discutirá más adelante) manteniendo la agitación mecánica constante y el tratamiento de ultrasonido por 1 hora.

Paso IV: A la mezcla de reacción se le añadió persulfato de amonio (APS), en una relación molar 1:1 con respecto a EDOT, para dar comienzo a la polimerización de EDOT. La reacción de polimerización se dejó transcurrir durante 3 horas, siempre bajo agitación mecánica constante y tratamiento con ultrasonido.

Paso V: Se interrumpieron la agitación y la sonicación, y se agregó alcohol isopropílico a la mezcla de reacción (relación de volúmenes 1 : 1) con el objetivo de favorecer la ruptura de la emulsión generada por el DBSA. Este agregado tiene por objeto a su vez diluir abruptamente las condiciones de reacción para enlentecer la polimerización hasta aislar el sólido de la solución, según se indica en el siguiente paso.

Paso VI: Para separar el sólido obtenido del medio de reacción y realizarle los lavados correspondientes, se aplicaron ciclos de ultracentrifugación (7000 - 15000 G) y resuspensión con agua ultrapura. Se emplearon entre 10 y 14 ciclos verificando que el sobrenadante no genere espuma. El último lavado se realizó con etanol 95 - 97 % para favorecer el secado posterior del material.

Paso VII: Se secaron los materiales a temperatura ambiente durante 24 h, bajo condiciones de vacío.

Una vez finalizado el Paso VII, se procedió a pulverizar las muestras en un mortero de vidrio. Los composites sintetizados fueron guardados en tubos *ependorf* y almacenados en desecador a temperatura ambiente.

3.1.2.1. Variantes de la síntesis general de los compositos

Con el objetivo de estudiar la influencia de la composición (es decir, de la proporción PEDOT : ferrita en los compositos), de la identidad y naturaleza de las NPM, de las concentraciones de los reactivos y de la identidad del contraíón del PEDOT en las propiedades finales obtenidas, se evaluaron diversas variantes de síntesis.

Entonces, a partir de variaciones introducidas en la síntesis general descrita en la sección anterior (Pasos I a VII), se obtuvieron materiales compuestos de distinta composición, con NPM de distinta identidad y naturaleza, y con distintos contraíones del PEDOT. Además, se prepararon materiales compuestos empleando diferentes concentraciones de reactivos en el medio de reacción. En particular, para obtener materiales compuestos de distinta composición, se variaron las relaciones molares EDOT : ferrita en el medio de reacción, a la que se denominará “ r_{EDOT} ”. En la Tabla 3-2 se resumen las distintas variantes de síntesis realizadas para la obtención de los materiales compuestos. Como ya se indicó, las variantes se proponen a partir de la modificación del protocolo general de síntesis de compositos (Pasos I a VII) descrito en la sección anterior.

Tabla 3-2: Variantes de la síntesis general de los compositos. En el Paso I se indica la especie de la solución de partida (DBSA o PSS) y su concentración, y en el Paso II se indica la identidad de las NPM y la r_{EDOT} empleada. **La solución de PSS se llevó a pH = 3 con HCl 0,01 M.

Material compuesto	Variante de síntesis en la obtención de compositos			
	Paso I		Paso II	
	Especie	Conc. (M)	NPM	r_{EDOT}
PEDOT:DBS-Fe ₃ O ₄	DBSA	0,033 y 0,1	Fe ₃ O ₄	2, 5 y 10
PEDOT:DBS-Fe _{0,95} Fe ₂ O ₄	DBSA	0,033	Fe _{0,95} Fe ₂ O ₄	2
PEDOT:DBS-Fe _{0,85} Fe ₂ O ₄	DBSA	0,033	Fe _{0,85} Fe ₂ O ₄	2
PEDOT:DBS-Fe _{0,70} Fe ₂ O ₄	DBSA	0,033	Fe _{0,70} Fe ₂ O ₄	2
PEDOT:DBS-Fe ₃ O ₄	DBSA	0,033	F ₃ O ₄	2
PEDOT:DBS-CoFe ₂ O ₄ (pH = 12)	DBSA	0,033 y 0,1	CoFe ₂ O ₄ (pH = 12)	2, 5 y 10
PEDOT:DBS-CoFe ₂ O ₄ (80 °C)	DBSA	0,033	CoFe ₂ O ₄ (80 °C)	2
PEDOT:DBS-CoFe ₂ O ₄ (70 °C)	DBSA	0,033	CoFe ₂ O ₄ (70 °C)	2
PEDOT:DBS-CoFe ₂ O ₄ (60 °C)	DBSA	0,033	CoFe ₂ O ₄ (60 °C)	2
PEDOT:DBS-Co _{0,6} Fe _{0,4} Fe ₂ O ₄	DBSA	0,033	Co _{0,6} Fe _{0,4} Fe ₂ O ₄	2

Con el objetivo de estudiar el efecto de la concentración de todas las especies en el medio de reacción se prepararon compositos basados en PEDOT:DBS y NPM incrementando la concentración de especies en un factor 3. En las síntesis que se llamarán “diluidas” se empleó DBSA 0,033 M y se agregó un volumen de EDOT tal que su concentración en el medio de reacción sea 0,1 M. Por otro lado, en las síntesis que se llamarán “concentradas” se preparó una solución de DBSA 0,1 M, la concentración de EDOT resultante fue 0,3 M. Para ambas condiciones de síntesis (diluidas y concentradas), se agregó el APS en relación molar 1 : 1 con respecto al EDOT. La masa de ferritas agregada al medio de reacción fue elegida en función del r_{EDOT} empleado en cada caso. Para diferenciar las síntesis realizadas en condiciones más concentradas, se agregará un subíndice al indicar el r_{EDOT} : “ $r_{\text{EDOT},c}$ ”.

3.1.3. Síntesis de PEDOT, PEDOT:DBS y PEDOT:PSS.

Se realizó la síntesis de los polímeros PEDOT, PEDOT:DBS y PEDOT:PSS sin NPM, a partir del protocolo general descrito en la Sección 3.1.2 con la particularidad de que no se implementó el Paso II relacionado a la incorporación de las NPM.

Se realizó también una síntesis de PEDOT:DBS modificando la duración de la reacción indicada en el Paso IV, de 3 h a 1 semana (1s). Estos materiales, para diferenciarlos, se notarán como PEDOT:DBS-3h (o simplemente PEDOT:DBS) y PEDOT:DBS-1s.

3.2. Técnicas de caracterización

En la presente sección se realizará una descripción de las técnicas empleadas para realizar la caracterización de las muestras estudiadas en la tesis.

A su vez, se describen las técnicas y protocolos de caracterización empleados en la tesis, con el detalle de los equipos y preparaciones de muestras en cada caso, indicando también los análisis o cálculos de rutina de la técnica. Las consideraciones teóricas de ciertas técnicas, escogidas por ser centrales en la tesis, se incluyen en el Capítulo 2.

3.2.1. Microscopías electrónicas

Para la caracterización morfológica de los materiales se emplearon microscopías electrónicas de barrido y transmisión. El uso de microscopios electrónicos fue imprescindible puesto que estas técnicas alcanzan la resolución necesaria para poder evaluar en detalle la morfología de las nanoestructuras sintetizadas.

3.2.1.1. Microscopía electrónica de barrido

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de las NPM, los polímeros y compositos se llevó a cabo en un microscopio Carl Zeiss NTS SUPRA 40, operado a 5 - 10 kV, equipado con detector de EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*). Dos tipos de soporte fueron empleados para el estudio de las micrografías SEM: láminas de silicio y cinta bifásica conductora de carbono.

Para la siembra sobre silicio, las muestras fueron pulverizadas en un mortero de vidrio. La muestra finamente dividida fue suspendida en etanol absoluto y ultrasonificada durante una hora. Luego se añadió una gota (1-2 μL) de la suspensión sobre la lámina silicio y se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente por 12 hs. Para la reutilización del soporte de silicio, las láminas fueron lavadas con solución sulfonítrica por inmersión (~ 2 h), y luego enjuagadas con agua ultrapura (Milli-Q, 18 M Ω m) y, finalmente, con acetona.

Alternativamente, se sembró la muestra directamente sobre la cinta bifásica conductora de carbono. En ese caso, una pequeña muestra sólida de las NPM de los materiales compuestos se depositó sobre una de las caras de la cinta.

3.2.1.2. Microscopía electrónica de transmisión

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) de las NPM, los polímeros y composites fueron realizados en dos equipos:

- 1) un microscopio Zeiss EM 109T equipado con cámara digital Gatan ES1000W.
- 2) un microscopio Philips EM 301.

Previo a la medición por TEM las muestras fueron pulverizadas en un mortero de vidrio. Cada muestra finamente dividida fue suspendida en etanol absoluto y ultrasonicada durante una hora. Luego se sembró una microgota de la suspensión sobre una grilla PELCO de cobre de 100 mesh y 3,0 mm, y se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente por 12 h.

3.2.1.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

La caracterización por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM, por sus siglas en inglés) se implementó para el estudio de composites de PEDOT:DBS-Fe₃O₄ preparados con $r_{\text{PEDOT}} = 2$ y 10 abordado en el Capítulo 4 y PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ preparado con $r_{\text{PEDOT}} = 2$ abordado en el Capítulo 5. Se emplearon dos instrumentos para realizar la caracterización:

- 1) Microscopio TEM Philips CM200 UT con un filamento de emisión termoeléctrica LaB₆ y lentes ultra-Twin con resolución de 0,19 nm. En este caso las muestras fueron sembradas en grillas PELCO de cobre de 100 mesh y 3,0 mm.
- 2) Microscopio TEM Tecnai F20 G2 UT operando a 200 kV y temperatura ambiente. En este caso, las muestras fueron sembradas en grillas ultrafinas recubiertas con carbono.

Previo a la medición por HR-TEM las muestras fueron pulverizadas en un mortero de vidrio. Cada muestra finamente dividida fue suspendida en etanol absoluto y sonicada durante una hora. Luego se sembró una microgota de la suspensión en la grilla correspondiente, y se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente por 12 h. El Microscopio 1 se usó para muestras del Capítulo 5, y el microscopio 2 para muestras del Capítulo 4.

3.2.2. Caracterización por difracción de rayos X

La caracterización por difracción de rayos X (DRX) de polvos de los compositos y de las NPM se llevó a cabo en tres equipos:

- 1) Difractómetro de polvos Siemens D5000 utilizando Cu, $K\alpha_1$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), en el rango de $2\theta = 10$ a 70° , con un paso de $0,026$ grados y un tiempo de conteo de 3 segundos.
- 2) Difractómetro Philips X-Pert con filamento de Cu $K\alpha_1$ ($\lambda = 0,154056 \text{ \AA}$).
- 3) Difractómetro de polvos Panalytical Empyrean, utilizando radiación Cu, $K\alpha_1$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), equipado con un detector de área PIXcel3D, en el rango de $2\theta = 10 - 70^\circ$, con un paso de $0,026$ grados y una velocidad de barrido de $0,03^\circ/\text{min}$.

El tamaño de cristalita promedio en cada caso se determinó empleando la ecuación de Scherrer:

$$d_c = \frac{A\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3-1)$$

donde A es el factor de forma (se asumió un valor de 0,9), β es el ancho a media altura del pico, y θ es el ángulo de Bragg correspondiente. Previo a la medición las muestras fueron pulverizadas en mortero de vidrio.

3.2.3. Caracterización vibracional

En la presente tesis se realizó una exhaustiva caracterización de los modos vibracionales de los polímeros y compositos obtenidos con NPM de distinta naturaleza empleando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía Raman. En esta sección se describen los aspectos técnicos más relevantes de las medidas.

3.2.3.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La caracterización por FTIR en modo transmisión de las muestras de NPM, polímeros y compositos abordados en los Capítulos 4 a 6 fue realizada usando un espectrómetro FTIR Nicolet 8700. Se adquirieron los espectros en el rango $400-2000 \text{ cm}^{-1}$ con resolución de 4 cm^{-1} , promediando 32 medidas por muestra. Para la medición se emplearon pastillas comprimidas de cada material.

Para preparar estas pastillas, en primer lugar, se mezcló íntimamente $0,1 \text{ mg}$ del material (polímero, NPM o composito) con 150 mg de KBr monocristalino (conservado en desecador), empleando un mortero de ágata.

Luego, la mezcla finamente dividida fue colocada en un pastillero con caras de acero pulido a espejo, y se realizó una compresión bajo 100 Kgf/cm de presión empleando una prensa hidráulica.

3.2.3.2. Reflectancia total atenuada

La medida de reflectancia total atenuada (ATR) del DBSA presentada en el Capítulo 4 fue realizada a temperatura ambiente usando un espectrómetro FTIR Nicolet 8700 con ventana de diamante sobre el cual se depositó una microgota (1-2 μL) de muestra. La obtención se realizó promediando 32 medidas por muestra en el rango 400-2000 cm^{-1} .

3.2.3.3. Espectroscopía Raman

La caracterización por espectroscopía Raman de las NPM, los polímeros y los composites, presentada en el Capítulo 7, fue realizada empleando distintos equipos:

- 1) Espectrómetro FT-Raman RAMII Bruker con láser Nd:YAG de 1064 nm (NIR) y detector de Ge de alta sensibilidad enfriado con nitrógeno líquido.
- 2) Espectrómetro-microscopio Horiba LabRam HR Evolution dispersivo con láser CVi Melles Griot de 633 nm operando a 0,5 – 2 mW y detector CCD Synapse enfriado termoeléctricamente mediante un Peltier.
- 3) Espectrómetro-microscopio Raman Senterra dispersivo con líneas láser de Nd:YAG con tres longitudes de onda de excitación: 785 nm, 633 nm, 532 nm, y detector CCD enfriado termoeléctricamente mediante un Peltier.
- 4) Espectrómetro-microscopio In Via Reflex Raman Renishaw con líneas láser de longitud de onda de excitación: 785 nm, 514 nm, 488 nm, y detector CCD ultrarrápido enfriado termoeléctricamente mediante un Peltier.

Las muestras caracterizadas por FT-Raman (equipo 1) fueron preparadas mezclando íntimamente 0,1 mg de material con 150 mg de KBr (s) p.a., y luego compactadas en un portamuestra de aluminio cóncavo, empleando un punzón de acero pulido de punta redondeada. En el caso de las muestras caracterizadas por Raman dispersivo (equipos 2, 3 y 4), las muestras sólidas pulverizadas fueron simplemente depositadas sobre un portaobjetos de vidrio.

3.2.4. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico da información de la pérdida de masa por combustión (y formación de gases) al aumentar la temperatura del sistema. La pérdida de masa se debe principalmente a la combustión de materia orgánica presente en la muestra. La masa remanente al final de la medida corresponde con la masa de CoFe_2O_4 sin combustionar.

Se realizó el análisis termogravimétrico de los compositos de PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 y PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 , presentados en los Capítulos 5 y 6, empleando una termobalanza Shimadzu *simultaneous* TG-DTA 50. Los termogramas fueron obtenidos para 5 - 20 mg de cada muestra (pesados en microbalanza) colocados en un crisol de platino. Se empleó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en el rango de temperatura de 25 - 800 °C en atmósfera de aire (Alphagas, aire cromatográfico (20 ± 1) % O_2).

Para determinar el contenido de NPM y materia orgánica en los compositos se consideró que hasta 250 °C el material se seca, eliminando principalmente agua. Luego, se estimó la masa de las NPM en cada muestra de composito considerando $m_{\text{ferrita}} = m_{800^\circ\text{C}}$, donde m_{ferrita} es la masa remanente al final del calentamiento, ~ 800 °C, que se obtiene promediando los valores de masas de los últimos 4°C de la medida. A su vez, la masa de materia orgánica en cada muestra se estimó considerando $m_{\text{orgánica}} = m_{250^\circ\text{C}} - m_{800^\circ\text{C}}$ donde $m_{\text{orgánica}}$ es la masa de materia orgánica eliminada térmicamente, $m_{250^\circ\text{C}}$ es la masa de la muestra luego del sacado a 250 °C. La m_{ferrita} fue corregida por un factor que tiene en cuenta el cambio de masa de las NPM sin polímero, siendo este cambio poco significativo. A partir de los valores de m_{ferrita} y de $m_{\text{orgánica}}$ se estimó la composición de los materiales compuestos con NPM: %m/m de Fe (y Co, si corresponde), fracción másica de ferrita, f_{ferrita} , y proporción de EDOT : ferrita, f_{EDOT} , este último asumiendo 1 DBS cada 11 monómeros de EDOT.

3.2.5. Espectroscopia UV-Vis-NIR

Las determinaciones de los espectros UV-Vis-NIR (*Ultraviolet-Visible-near IR spectroscopy*) para el estudio de la cinética de polimerización del PEDOT, presentado en el Capítulo 6, fueron realizadas empleando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Shimadzu UV-3101PC con rango de 200 – 3000 nm, operado a temperatura ambiente. Las mediciones fueron realizadas utilizando cubetas de cuarzo HELLMA 6030- UV con camino óptico de 10 mm. En el Capítulo 6, junto con la presentación de los espectros, se dan detalles de la metodología empleada.

3.2.6. Espectroscopías de absorción y emisión atómica

La cuantificación de hierro y cobalto en las muestras de NPM y de compositos se realizó por espectroscopía de absorción y emisión atómica. Para las medidas de emisión se empleó un espectrómetro de plasma inductivamente acoplado empleando un Perkin Elmer 7300 DV (medida ICP-OES), mientras que para las medidas de absorción se empleó un espectrómetro Shimadzu 6800 con llama de aire-acetileno.

En ambos casos se realizó una calibración externa, llevando a cabo controles al principio y, luego, cada 10 muestras. Las soluciones patrón para realizar la calibración fueron preparadas a partir de soluciones de hierro y cobalto de 1000 mg/L (Merck, pro-análisis). La preparación de la muestra implicó disgregar una masa perfectamente conocida, determinada en microbalanza, con 1-8 mL (dependiendo de la cantidad de masa inicial) de solución de HNO₃ concentrado (Merck, pro-análisis) en caliente. Luego de 5 min se agregó 1-4 mL (dependiendo de la cantidad de nítrico) de H₂O₂ 100 vol (Merck, pro-análisis) en cantidad suficiente para eliminar el exceso de ácido nítrico como NO₂. Con el tratamiento, la solución viró de incolora a amarillenta y luego de 30 min se confirmó la disolución completa del sólido. A partir de esta solución se prepararon diluciones convenientes con agua MilliQ para su análisis.

3.2.7. Análisis elemental

La caracterización por microanálisis para determinar contenido de carbono y de azufre fue realizado para el composito PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ preparado con $r_{\text{PEDOT,d}} = 10$, empleando un equipo Carlos Erba EA 1108. Como sustancia patrón se utilizó sulfanilamida p.a. Para el análisis se realiza la combustión de la muestra en un tubo reactor, donde es transformada a CO₂, H₂O, N₂ y SO₂. La separación de los gases se realiza por cromatografía gaseosa con columna *PROPAC* y la detección se lleva a cabo empleando un detector de conductividad térmica.

3.2.8. Conductividad eléctrica DC

Para determinar la conductividad eléctrica DC de los polímeros y compositos sintetizados en la tesis (presentados en los Capítulos 4, 5 y 6) se empleó una fuente Keithley 2614B, aplicando pulsos de potencial cuadrados de 10 ms con una frecuencia de 1 Hz, y midiendo la corriente eléctrica durante la última parte (50%)

del pulso. Se emplearon metodologías estándar a 2 y 4 terminales con resultados similares en ambos casos, lo que indica que se puede despreciar la contribución de los contactos eléctricos. Las medidas fueron realizadas utilizando pastillas de cada material con forma de paralelepípedos de aproximadamente 0,5 cm de largo, 0,1 cm de ancho y 0,1 cm de alto. Los contactos de cobre ($\sim 30 \mu\text{m}$ de diámetro) fueron adheridos a una cara del paralelepípedo con pegamento de plata.

Alternativamente, y también para determinar la conductividad eléctrica DC de las diferentes muestras se empleó un potencióstato Teq-03/04 (S. Sobral, Buenos Aires, Argentina), controlado por computadora. En este caso, se prepararon pastillas de cada material. Siguiendo la ley de Ohm, se aplicó una corriente (potencial) conocida y se midió y promedió la diferencia de potencial (corriente) durante 60 s, obteniéndose los valores de resistencia eléctrica de cada material estudiado. El espesor de la pastilla, en cada caso, se midió con un micrómetro para calcular la conductividad.

Las determinaciones a 2 terminales se realizaron sobre pastillas cilíndricas preparadas por compactación en prensa hidráulica de diámetro (2-5 mm) y espesor (0,1-1 mm) conocidos. En cada caso, las dimensiones fueron determinadas con un micrómetro. Para las medidas a 2 terminales se aplicó una corriente continua (constante o pulsada), I , y se determinó la respuesta del potencial, V durante 60 s. La resistencia se estimó aplicando la Ley de Ohm ($V = I \times R$). Considerando la geometría de cada pastilla, área (S) y espesor (l), se determinó la resistividad $\rho = R \cdot S / l$ (en $\Omega \text{ cm}$), y su inversa, la conductividad σ (en S cm^{-1}).

Las determinaciones a 4 terminales se realizaron sobre pastillas con geometría de paralelepípedos (dimensiones aproximadas de 0,5 cm \times 0,1 cm \times 0,1 cm) preparadas por compactación en prensa hidráulica a los cuales se le adicionaron 4 contactos de cobre (de $30 \mu\text{m}$) en línea con pegamento de plata sobre una de las caras planas bajo una Lupa Nikon SMZ-745T 50X equipado con cámara digital y *software Micrometric*. La resistencia se determinó a partir de la Ley de Ohm para lo cual se sometió a las muestras a pulsos de potencial y determinación de la corriente. La resistividad se determinó a partir de la resistencia ($\rho = R \cdot S / l$, en $\Omega \text{ cm}$) considerando a S como la sección transversal media del paralelepípedo y l como la distancia más corta entre los dos contactos centrales de la muestra. Es posible encontrar más detalles sobre la determinación a 4 terminales en lo reportado por Schulman et al. [156] La sección transversal media se estimó a partir de la sección lateral, observando la muestra en la lupa de lado. Las geometrías S y l se determinaron a partir de la captura de imágenes con la cámara integrada en la lupa mencionada. La calibración métrica de la cámara se realizó empleando una escala micrométrica de referencia. El análisis de las imágenes se realizó empleando el *software ImageJ*.

3.2.9. Magnetometrías

3.2.9.1. Desmagnetización de las muestras

Para proceder a la desmagnetización de las muestras a temperatura ambiente se siguió el mismo protocolo de en todos los casos. Inicialmente, se posicionó la muestra en el centro del entrehierro de un electroimán y se mantuvo estática. Luego, se sometió a la muestra a i -ciclos de campo magnético externo, H_i . En el primer ciclo ($i = 1$) se implicó un campo magnético $H_1 = 1$ T con el objetivo de llevar la magnetización lo más cerca posible de la saturación. En siguiente ciclo ($i + 1$), se redujo la intensidad del campo y se invirtió la polaridad. Finalmente, se continuó con la reducción de campo con inversión de la polaridad en sucesivos ciclos siguiendo el programa de campos indicado en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3: Detalle del programa empleado para desmagnetizar las muestras.

i	H (T)	i	H (T)
1	1	11	0,0500
2	-0,5000	12	-0,0400
3	0,4000	13	0,0300
4	-0,3000	14	-0,0250
5	0,2500	15	0,0200
6	-0,2000	16	-0,0150
7	0,1500	17	0,0100
8	-0,1250	18	-0,0050
9	0,1000	19	0,0025
10	-0,0750	20	0

3.2.9.2. Magnetización de las muestras en función del campo magnético aplicado, $M(H)$

La magnetometría de muestra vibrante permite determinar el momento magnético (en emu/g) de un material en función del campo aplicado ($M(H)$). Para ello, se hace vibrar mecánicamente (con frecuencia y amplitud definidas) la muestra montada en una varilla (conectada a un transductor electromecánico impulsado por un oscilador de frecuencia) ubicada en el centro de un electroimán (entrehierro). A los laterales de la muestra se cuenta con dos bobinas colectoras que registran la corriente eléctrica inducida por la variación del flujo magnético (inducción de Faraday) generado por la muestra vibratoria magnetizada. El campo magnético DC es

generado por el electroimán de bobinas conductoras refrigerado con agua. El campo magnético es el responsable de la magnetización de la muestra previamente posicionada en el centro del campo aplicado. Para convertir la señal eléctrica inducida en el momento magnético (en emu) de la muestra se calibra el equipo empleando un patrón de referencia de magnetización conocida (a un cierto campo aplicado). El campo magnético aplicado se censa mediante una sonda Hall ubicada en el entrehierro del electroimán [157].

Para la medición de las curvas $M(H)$ a temperatura ambiente se empleó un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) LakeShore 7400. El equipo cuenta con un electroimán refrigerado por agua que proporciona un campo magnético variable de hasta $\pm 1,5$ T. Para la calibración se empleó una referencia de níquel de 3 mm de diámetro y 6,92 emu a 0,05 T (LakeShore modelo 730908).

Para realizar los estudios de magnetometría, tanto para las NPM como para los compositos, una masa perfectamente conocida (8-22 mg) de cada material, previamente pulverizados en un mortero de vidrio, fueron empaquetados con cinta de teflón en paquetes de ~ 2 mm de diámetro. A continuación, se presentarán las distintas metodologías y técnicas empleadas. La magnetización másica del material (en emu/g) se determina normalizando la señal magnética por la masa de muestra empleada.

3.2.9.3. Magnetización remanente isotérmica, IRM

Para las medidas de la Magnetización Remanente Isotérmica (IRM, por sus siglas en inglés) a temperatura ambiente, presentadas en el Capítulo 5 y 6, se empleó un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) Lakeshore 7400.

Para la determinación de las curvas IRM, inicialmente la muestra se desmagnetizó totalmente siguiendo el protocolo descrito en la Sección 3.2.9 a temperatura ambiente. Luego, se aplicó un pequeño campo externo H_1 y posteriormente se llevó a $H = 0$ T y en ese punto se determinó la magnetización de remanencia, $M_{IRM}(H_1)$. El proceso se repitió aplicando un campo magnético $H_2 > H_1$, luego aplicando $H = 0$ T y determinando $M_{IRM}(H_2)$. Se repitió el proceso hasta $H_i = 1$ T. En este campo, la remanencia alcanza su valor de saturación, $M_{IRM}(\infty)$.

3.2.9.4. Desmagnetización DC, DCD

Para las medidas de la Desmagnetización DC (DCD, por sus siglas en inglés) a temperatura ambiente, presentadas en el Capítulo 5 y 6, se empleó un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) LakeShore 7400.

Para la determinación de las curvas DCD, primero se llevó la muestra lo más cerca posible de la saturación, aplicando un campo magnético $H = 1$ T. Luego, se aplicó un pequeño campo externo $H_i < 0$ y, a continuación, se llevó a $H = 0$ T y se determinó la remanencia, M_{DCD} . Este procedimiento se repitió aumentando en módulo el campo H_i , hasta alcanzar la saturación de la M_{DCD} .

3.2.9.5. Curva de primera magnetización, CPM

Para la determinación de las Curvas de Primera Magnetización (CPM) a temperatura ambiente se empleó un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) LakeShore 7400.

Para tal fin, inicialmente la muestra se desmagnetizó totalmente siguiendo el protocolo descrito en la Sección 3.2.9.1. Luego, se determinó la magnetización de las muestras en función del campo magnético aplicado en sentido creciente, en el intervalo de 0 a 1 T.

3.2.9.6. Dispositivo superconductor de interferencia cuántica, SQUID

El magnetómetro SQUID, se diferencia del VSM puesto que consiste en un imán superconductor para aplicar el campo magnético externo y un sistema de detección basado en un dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID, por sus siglas en inglés) que le da el nombre al equipo y le confiere una sensibilidad de campos magnéticos superior. El sensado ocurre en un *loop* superconductor (con junturas de Josephson), cuyo potencial (a corriente constante) depende de la variación del flujo magnético. Al variar la posición de la muestra dentro del *loop* superconductor es posible ajustar la dependencia del voltaje con la posición y obtener los valores de magnetización para un dado valor de temperatura y campo aplicado [157].

Para determinar las curvas de $M(H)$ a 10 K (en emu/g), presentadas en el Capítulo 4, se empleó un SQUID MPMS-XL7 Quantum Design refrigerado con He líquido recirculado. El equipo se operó a ± 5 T y entre 10 y 320 K.

Se determinaron también las curvas *Zero Field Cooling* (ZFC) y *Field Cooling* (FC) de los composites de PEDOT:DBS-Fe₃O₄ (Capítulo 4). En el procedimiento ZFC, la muestra primero se termaliza a 10 K en ausencia de un campo magnético externo, y luego se registra la magnetización aplicando un campo magnético externo de 0,01 T. En el procedimiento FC se aplica un campo pequeño (0,01 T) y la temperatura se reduce a 10 K, y luego se registra la magnetización de la muestra a medida que la temperatura aumenta hasta 320 K. Siguiendo ambos procedimientos, se obtiene la magnetización de la muestra en unidades de emu, que luego se transforma a unidades de emu/g dividiendo por la masa de muestra empleada en cada caso.

3.2.10. Resonancia Magnética Nuclear

Con el objetivo de evaluar la presencia de DBSA en los composites, se determinó el espectro ¹H-RMN de un extracto en DMSO del composite PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ preparado con $r_{\text{PEDOT}} = 10$, empleando un RMN Bruker TecMag ACE-200 Dspect operando a 200 MHz. En la Sección 5.4 se discute en detalle el proceso de extracción empleado.

3.3. Cálculos teóricos DFT

Los cálculos teóricos fueron realizados en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) empleando el *software* Gaussian 09, mientras que para su análisis se utilizaron los *softwares* Gasview y GaussSum. Los cálculos y análisis fueron realizados en CPU (Intel core i7) con 24 Gb de RAM.

Los cálculos de los niveles de energía del EDOT, (EDOT)₂, (EDOT)₃, (EDOT)₄ y (EDOT)₅ para las estructuras con carga nula y multiplicidad 1 se realizaron empleando el método TD-SCF con la base 6-31G(p,d) (también conocida como 6-31G**) y el funcional B3LYP, luego de optimizar la geometría de cada especie, empleando el algoritmo de optimización de Berny en Gaussian.

Los cálculos de los espectros vibracionales Raman e IR del EDOT, (EDOT)₂, (EDOT)₃, (EDOT)₄ y (EDOT)₅ para las estructuras con carga nula y multiplicidad 1 se realizaron empleando el método GD con la base 6-31G(p,d) (6-31G**) y el funcional B3LYP, luego de optimizar la geometría de cada especie empleando el algoritmo de optimización de Berny en Gaussian.

Para la realización de los cálculos se eligió el funcional B3LYP puesto que se ha reportado que presenta un buen compromiso entre el costo computacional y la precisión de los resultados [158], además de presentar una correlación superior con los resultados experimentales [159].

3.4. Magnetorresistencia

Se estudió la magnetorresistencia determinando la resistencia de los materiales basados en PEDOT y diferentes ferritas en presencia de un campo magnético. Para la determinación de la resistencia eléctrica se emplearon los métodos de medición a dos puntas, con ligeras modificaciones, entre ellas: se emplearon pastilleros y una cámara estanca especialmente diseñadas para la determinación de la MR. Además, se aplicaron a las muestras pulsos de potencial cuadrados de 10 ms aplicados con frecuencia de 1 Hz y se midió (y promedió) la corriente durante el 50% de la última parte del pulso. El campo magnético se varió entre -0,7 T y 0,7 T y se incrementó a una tasa de 1,0-7,0 mT s⁻¹. Previo a la medición se dejó estabilizar la señal eléctrica de las muestras (2-10 min). La MR% se obtuvo empleando la Ecuación (2-14). Para obtener las curvas de MR en función del campo magnético, MR(H), se realizaron y promediaron múltiples mediciones de magnetorresistencia. Para la aplicación del campo magnético se emplearon dos electroimanes (Modelos Varían y LakeShore 7400).

Como se verá en el Capítulo 8, los estudios de la MR de los materiales basados en PEDOT y NPM de distinta naturaleza, implicaron poner a punto numerosas variables involucradas en las determinaciones (tipo de pastillero, programa de campo magnético, programa de corriente, etc.). Por ello, en dicho capítulo, se darán específicamente en los detalles experimentales, en particular los aspectos concernientes al diseño de los pastilleros y de la cámara estanca y los programas de campo empleados para la determinación de las MR en los materiales.

Capítulo 4

MATERIALES COMPUESTOS BASADOS EN PEDOT, DBSA y Fe₃O₄

4.1. Presentación del Capítulo 4

En el presente capítulo se ocupa el estudio de los materiales compuestos basados en poli-(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), ácido dodecibencesulfónico (DBSA) y nanopartículas magnéticas (NPM) de Fe₃O₄ de composición estequiométrica y subestequiométrica. En primer lugar se presenta el estudio del efecto de variar la relación molar etilendioxitiofeno : Fe₃O₄ (o EDOT : Fe₃O₄) en las características y propiedades de los compositos. En la siguiente sección, se evalúa el efecto de triplicar la concentración de todos los reactivos en la preparación de los compositos. En ese estudio, se incluyen materiales preparados con dos relaciones molares EDOT : Fe₃O₄ por lo que también se reevalúa su efecto, pero en condiciones más concentradas. En tercer y último lugar, se evalúa el efecto en las características y propiedades de los materiales de variar la naturaleza de las NPM incluidas en la matriz polimérica, incorporando NPM de magnetita subestequiométricas. Finalmente se presentan las conclusiones y perspectivas que surgen del estudio de esta familia de materiales.

4.2. Efecto de la relación de monómero en el PEDOT:DBS-Fe₃O₄

Con el objetivo de interpretar el efecto de la relación molar EDOT : Fe₃O₄ (r_{EDOT}) en las propiedades de los materiales compuestos, se sintetizaron tres compositos de PEDOT:DBS-Fe₃O₄ por polimerización *in situ* según la metodología descrita en la Sección 3.1. La notación empleada para denominar cada material enfatiza la r_{EDOT} empleada en la síntesis de los compositos:

- PEDOT:DBS-Fe₃O₄, $r_{\text{EDOT}} = 2$
- PEDOT:DBS-Fe₃O₄, $r_{\text{EDOT}} = 5$
- PEDOT:DBS-Fe₃O₄, $r_{\text{EDOT}} = 10$

En la síntesis de estos compositos se emplearon NPM de Fe₃O₄ de ~ 7,5 nm de diámetro, que fueron preparadas previamente por el método de coprecipitación descrito en la Sección 3.1. El mismo lote de NPM fue empleado en todas las síntesis de los materiales compuestos PEDOT:DBS-Fe₃O₄. Además, cabe mencionar que las síntesis de los compositos se realizaron en simultáneo, con el fin de minimizar la variabilidad entre síntesis. Los cambios en la r_{EDOT} fueron realizados variando la cantidad de NPM y manteniendo fija la cantidad de EDOT en cada síntesis, y se emplearon los $r_{\text{EDOT}} = 2, 5$ y 10 . En la presente sección se describe, entonces, el efecto de r_{EDOT} en la morfología, estructura, composición y propiedades eléctricas y magnéticas de estos materiales compuestos.

4.2.1. Caracterización de la morfología

Dando comienzo al análisis morfológico, en la Figura 4-1 se presentan las imágenes TEM de las nanopartículas de Fe₃O₄ obtenidas donde, en un primer análisis, puede verse que la síntesis mediante coprecipitación resultó en la formación de partículas esferoidales y facetadas de diámetro nanométrico. Las nanopartículas obtenidas eran el producto esperado para la coprecipitación bajo las condiciones empleadas [160], [161]. En las imágenes TEM de la Figura 4-1 se observa que las NPM de Fe₃O₄ se agrupan formando agregados densos.

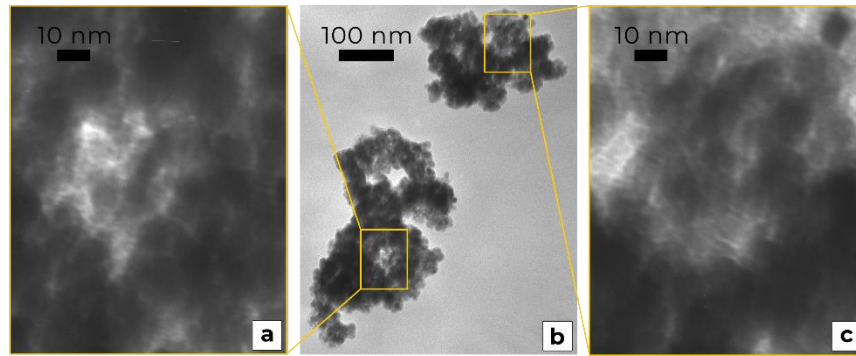


Figura 4-1: Micrografías TEM de NPM de Fe_3O_4 obtenidas por coprecipitación en solución acuosa de NaOH a $80\text{ }^\circ\text{C}$. (a) y (c) son ampliaciones de las áreas recuadradas en (b).

Continuando, en la Figura 4-2 se presentan las imágenes TEM de los materiales compuestos de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 preparados con $r_{\text{EDOT}} = 5$ (Figuras 4-2a y 4-2b) y 10 (Figuras 4-2c y 4-2d), mientras que en la Figura 4-3 se presentan las imágenes HR-TEM de los composites de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 preparados con $r_{\text{EDOT}} = 2$ (Figuras 4-3a) y 10 (Figuras 4-3b y 4-3c). Las micrografías TEM y HR-TEM permiten visualizar a las NPM de Fe_3O_4 (flechas verdes) y al polímero (flechas rojas). En las imágenes TEM de los composites obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 5$ y 10 (Figura 4-2b y 4-2c) puede observarse que el polímero crece rodeando a las NPM y, de esta manera, las dispersa en la matriz de PEDOT:DBS. Por ejemplo, analizando las imágenes TEM (Figura 4-2c) y HR-TEM (Figura 4-3b) para el material compuesto preparado con $r_{\text{EDOT}} = 10$, es posible distinguir cúmulos de NPM en la matriz polimérica, conectados por regiones de polímero sin NPM. A lo largo de este trabajo denominaremos “clusters” a los cúmulos de NPM dentro de la matriz polimérica, para distinguirlos de los simples agregados de NPM sin polímero.

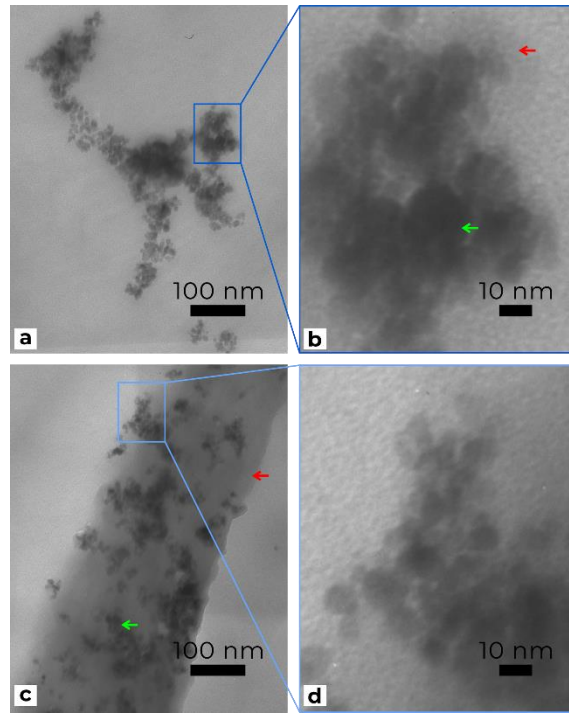


Figura 4-2: Micrografías TEM de los composites PEDOT:DBS-Fe₃O₄ preparados con (a) y (b) $r_{EDOT} = 5$, (c) y (d) $r_{EDOT} = 10$. Las imágenes (b) y (d) son ampliaciones de las regiones recuadradas en las micrografías (a) y (c), respectivamente. Las flechas rojas señalan al polímero PEDOT, mientras que las verdes a las NMP de Fe₃O₄.

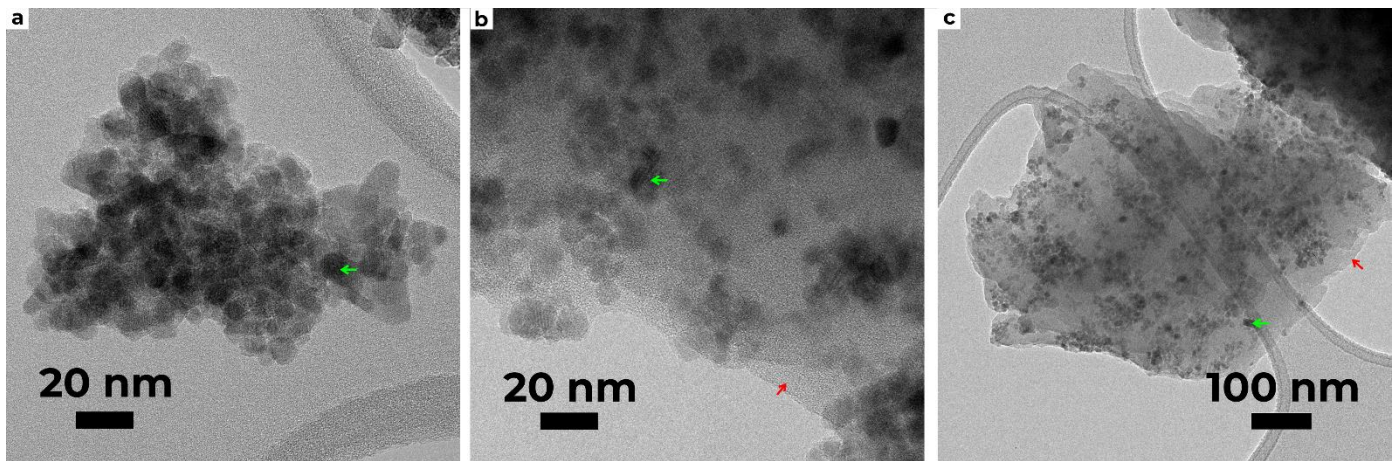


Figura 4-3: Imágenes HR-TEM de los materiales compuestos con: (a) $r_{EDOT} = 2$; (b) y (c) $r_{EDOT} = 10$. Las flechas rojas señalan la matriz polimérica, y las verdes señalan las NPM.

Al disminuir la r_{EDOT} empleada en la síntesis, de 10 a 5, la cantidad de polímero que se encuentra en los alrededores de las NPM es menor. Además, para el compuesto obtenido con $r_{EDOT} = 5$ también es posible definir

clusters de NPM que, en este caso, están más próximos entre sí respecto de la separación de los *clusters* del composito obtenido con $r_{\text{EDOT}} = 10$ (ver Figuras 4-2a y 4-2c). Para el composito con $r_{\text{EDOT}} = 2$ (Figura 4-3a), el polímero PEDOT puede observarse particularmente en el borde de la NPM, como un recubrimiento amorfo que rodea a las NPM. Para ver mejor esto último, en la Figura 4-4 se muestra una imagen HR-TEM con alta magnificación del composito de PEDOT:DBS-Fe₃O₄ obtenido con $r_{\text{EDOT}} = 2$, donde la capa amorfa que rodea a las NPM se señaló con flechas rojas. Puede notarse, además, un contraste entre el polímero amorfo y las NPM cristalinas. En el *inset* de la Figura 4-4 se realizó un análisis de Transformada Rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés) en el área indicada sobre la NPM. A partir de este análisis se encontraron las reflexiones correspondientes a los planos (311) y (400) de la espinela, obteniéndose distancias interplanares de 0,25 nm y 0,21 nm, respectivamente. Entonces, todo este análisis morfológico indica que el composito obtenido con $r_{\text{EDOT}} = 2$ presenta cúmulos y presencia de polímero, donde cada grupo de partículas forma un cluster, si bien, a diferencia de lo observado para los compositos con $r_{\text{EDOT}} = 10$ y 5, para $r_{\text{EDOT}} = 2$ los *clusters* de NPM no se observan conectados por polímero. Finalmente, puede verse que la morfología se ve fuertemente influenciada por la r_{EDOT} empleada en la síntesis, ya que los compositos preparados con $r_{\text{EDOT}} = 2$ y $r_{\text{EDOT}} = 5$ presentan clusters con un mayor número de NPM en comparación a lo observado para el composito con $r_{\text{EDOT}} = 10$.

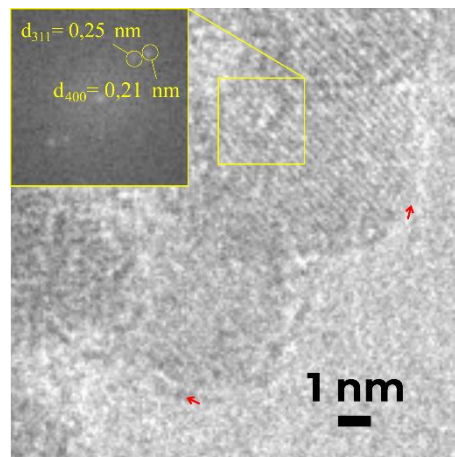


Figura 4-4: Imagen HR-TEM para el material compuesto PEDOT:DBS-Fe₃O₄ con $r_{\text{EDOT}} = 2$. Las flechas rojas señalan la capa amorfa de polímero. *Inset*: FFT de un área de las NPM.

Por otro lado, es importante destacar que la caracterización TEM revela que el PEDOT:DBS polimeriza preferencialmente en la superficie de las NPM y que, además, en el proceso de síntesis se favorece la dispersión

no uniforme de las NPM dentro de la matriz polimérica. Sin embargo, comparando con otros trabajos reportados en la literatura, es posible observar que las NPM de ferrita se dispersan de manera no uniforme tanto en matrices de polímeros conductores [162], [163], como en matrices no conductoras [164], [165] lo que evidencia que es propio de las NPM a formar estos *clusters*. Considerando que las NPM se distribuyen de manera no uniforme dentro de la matriz polimérica, es interesante analizar la separación entre NPM en los distintos materiales compuestos sintetizados. En el presente trabajo, y en el caso de los composites, se distinguirá entre la distancia entre las NPM dentro de un mismo cluster (distancia “intra-cluster”), y entre los *clusters* (distancia “inter-cluster”). La distancia intra-cluster se consideró a partir los límites externos de las nanopartículas. Se consideran dentro de un mismo *cluster* a aquellas NPM que, debido a su relativa proximidad, pueden considerarse que forman parte de un mismo conjunto o grupo. La separación inter-cluster se refiere a la separación entre conjuntos de NPM tomada desde la periferia del conjunto. De un primer análisis visual, puede notarse que la distancia entre *clusters* de NPM aumenta a medida que crece r_{EDOT} , mientras que la distancia intra-cluster se mantiene aproximadamente constante e independiente de r_{EDOT} .

Siguiendo, y considerando la discusión anterior, es posible estimar la separación entre partículas en cada caso, según lo observado en las micrografías TEM y HR-TEM, empleando el *software ImageJ*. Es importante destacar que el análisis de las separaciones entre NPM es complejo debido, justamente, a la distribución no uniforme. Sin embargo, el objetivo es cuantificar de la mejor forma posible lo que se ve a simple vista al inspeccionar las imágenes de microscopías electrónicas.

En la Tabla 4-1 se presentan, entonces, las distancias inter e intra-cluster halladas para los composites de PEDOT:DBS-Fe₃O₄ preparados con $r_{\text{EDOT}} = 2, 5$ y 10 , obtenidas a partir del análisis de las microscopías electrónicas empleando el *software ImageJ* con tamaños de muestreo $N \geq 100$.

Tabla 4-1: Separación media intra e inter-cluster entre NPM como se observan en las microscopías electrónicas de los composites PEDOT:DBS-Fe₃O₄ preparados con $r_{\text{EDOT}} = 2, 5$ y 10 . *No aplica (N/A): en este caso los *clusters* son independientes y no están conectados entre sí por polímero.

r_{EDOT}	Separación media (nm)	
	Inter-cluster	Intra-cluster
2	N/A*	
5	3 ± 2	2 ± 1
10	30 ± 15	

Para todos los compositos sintetizados se obtuvo una distancia intra-cluster de 2 ± 1 nm, independientemente del valor de r_{EDOT} , y en sintonía con el análisis visual efectuado anteriormente. Con respecto a las separaciones inter-cluster obtenidas puede verse que, a pesar de la dispersión observada en cada distancia informada, a mayor r_{EDOT} , mayor es la separación entre clusters de NPM. Este análisis indica que la dispersión de las NPM en los compositos se ve claramente favorecida al aumentar la r_{EDOT} empleada en la síntesis de estos materiales. Dicho en otras palabras, hay un cambio notorio en la morfología, pasando de un material dominado por partículas al emplear r_{EDOT} bajos (2 y 5) a un material dominado por PEDOT:DBS al pasar a $r_{\text{EDOT}} = 10$.

Continuando con el análisis, a partir de las imágenes TEM y HR-TEM se determinó el diámetro de las NPM, D_{NP} , empleando el *software ImageJ* y tamaños de muestreo $N \geq 50$. En la Figura 4-5 se presentan los histogramas y las distribuciones de diámetros obtenidas, tanto para las NPM de Fe_3O_4 sin polímero como para las que forman parte de los compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 .

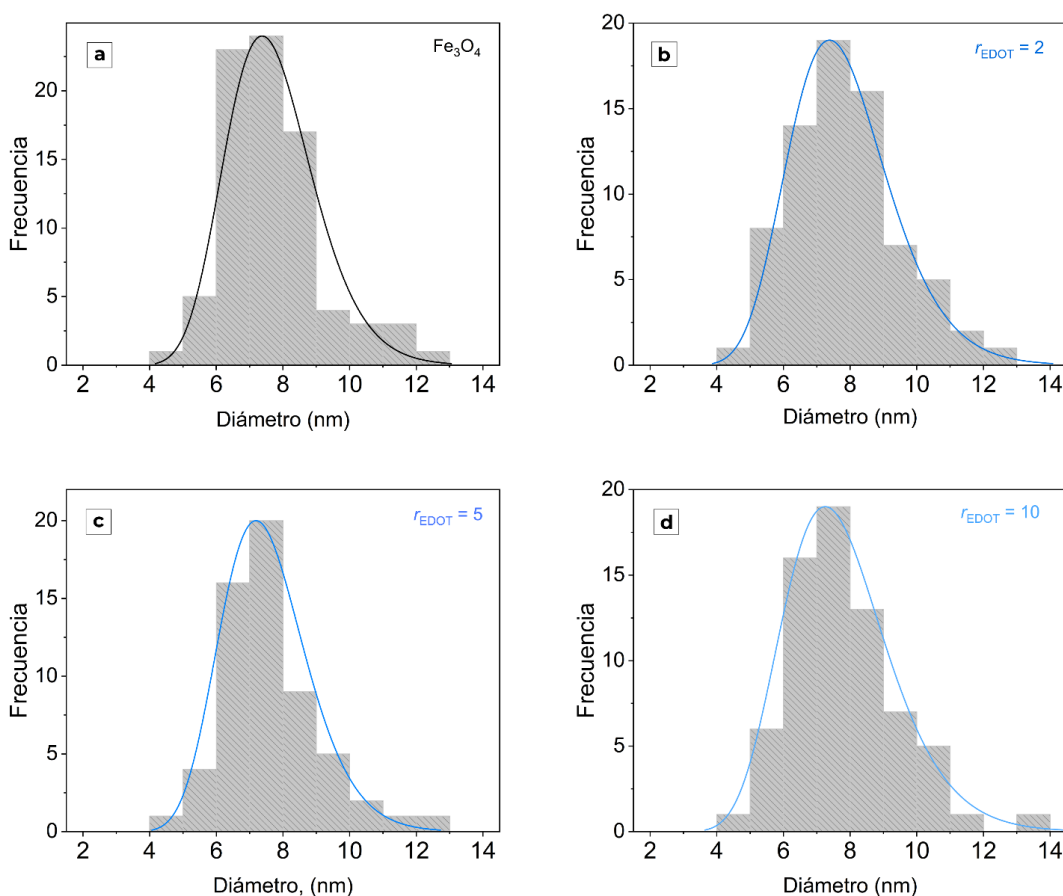


Figura 4-5: Histogramas y distribuciones de diámetros de las NPM de Fe_3O_4 : (a) sin polímero, y en los materiales compuestos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con (b) $r_{\text{EDOT}} = 2$, (c) $r_{\text{EDOT}} = 5$, (d) $r_{\text{EDOT}} = 10$.

Las distribuciones de diámetros obtenidas fueron ajustadas a una distribución de tipo *lognormal* (líneas en la Figura 4-5). Los parámetros de cada distribución *lognormal* se presentan en la Tabla 4-2 y, con el objetivo de facilitar la comparación entre sistemas, en la Figura 4-6 se muestran las distribuciones de diámetros normalizadas.

Tabla 4-2: Parámetros estadísticos de la distribución de diámetros de las NPM de Fe_3O_4 sin polímero y en los compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 2$; 5 y 10: diámetro medio (D_{TEM}), diámetro moda (D_m), desviación estándar (SD), ancho a media altura ($FWHM$), desviación estándar geométrica (GSD) e índice de polidispersión (IPD) obtenidos a partir de las imágenes de microscopía electrónica empleando el *software ImageJ*. Tamaño de muestreo $N \geq 50$ NPM.

Material	D_{NP} (nm)						
	D_{TEM}	D_m	SD	$FWHM$	GSD	IPD	
Fe_3O_4	7,7	7,4	1,2	3,0	1,2	0,025	
PEDOT:DBS- Fe_3O_4	$r_{\text{EDOT}} = 2$	7,8	7,4	1,5	3,5	1,2	0,037
	$r_{\text{EDOT}} = 5$	7,5	7,3	1,4	3,0	1,2	0,035
	$r_{\text{EDOT}} = 10$	7,7	7,2	1,7	3,7	1,2	0,049

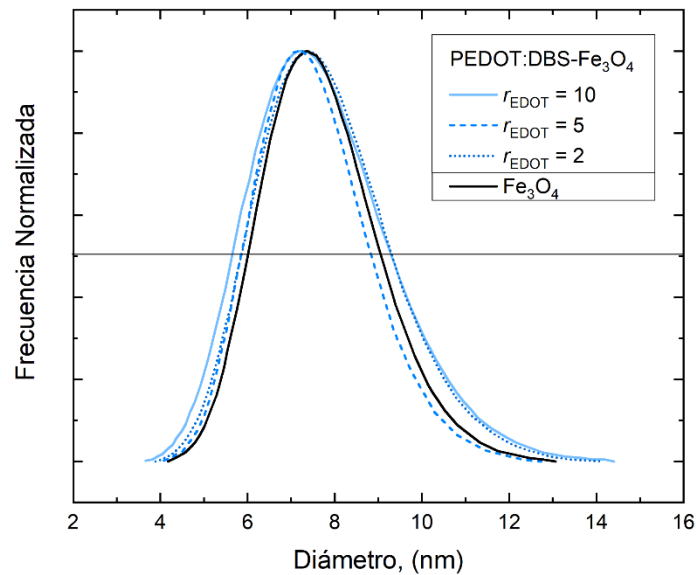


Figura 4-6: Distribuciones de diámetros normalizadas de las NPM de Fe_3O_4 sin polímero y en los materiales compuestos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 . Tamaños de muestreo $N \geq 50$ NPM.

Puede observarse que el diámetro medio de las partículas, D_{TEM} , para las NPM Fe_3O_4 obtenidas por coprecipitación es de 7,7 nm. A su vez, la moda de diámetros, D_m , es de 7,4 nm y la desviación estándar del diámetro, SD , resulta igual a 1,2 nm. Al considerar los materiales compuestos, es posible notar un ligero corrimiento del máximo de la distribución como un pequeño ensanchamiento en las distribuciones de tamaño de las NPM en los compositos respecto a lo observado en el caso de las NPM de Fe_3O_4 precursoras (ver Figura 4-6). En términos generales, se aprecia que el tamaño de las NPM no se ve prácticamente afectado durante la preparación de los compositos ya que, en todos los casos, los diámetros medios y las modas no varían considerablemente entre los compositos y las NPM de Fe_3O_4 precursoras, dentro del error de la determinación. Esto es sumamente interesante dado que la síntesis de los materiales compuestos transcurre en medio ácido para favorecer la reacción de polimerización, y en dicho medio, las NPM de Fe_3O_4 son inestables, estando favorecida su disolución. Cabe mencionar que la suspensión de NPM de Fe_3O_4 durante 3 hs en una solución de $H_2SO_4(ac)$ de $pH = 3$ resulta en su disolución casi total (en algunos casos puede observarse a las 3 hs un residuo que desaparece a tiempos mayores). Entonces, la conservación del tamaño de las NPM observada puede atribuirse al rol protector del DBSA empleado en la síntesis de los compositos, el cual previene la disolución parcial de las NPM. Esto puede deberse a que el grupo sulfonato del DBS interacciona con la superficie de las NPM, entonces las moléculas de DBS las recubren, protegiéndolas del medio de reacción ácido.

En todos los casos se determinó, además, el ancho a media altura de la distribución de diámetros, $FWHM$. El mayor ensanchamiento en la distribución de diámetros se encontró para el composito de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 preparado con $r_{EDOT} = 10$, con un incremento del $FWHM$ de 0,7 nm. También, se calculó la desviación estándar geométrica (GSD), obteniéndose en todos los casos un valor de 1,2 nm. Estos resultados están de acuerdo con que el tamaño de las NPM se mantenga prácticamente invariable en los compositos.

A su vez, a partir de la distribución de diámetros, se determinó el índice de polidispersión, IPD , para cada material a partir de la siguiente expresión:

$$IPD = (SD / D_{TEM})^2 \quad (4-1)$$

Los resultados obtenidos también están incluidos en la Tabla 4-2. Puede verse que el IPD de las NPM de Fe_3O_4 precursoras es 0,025, siendo este valor relativamente bajo en comparación a otros métodos de síntesis de NPM y, también, a coprecipitaciones realizadas a temperaturas más bajas y empleando tiempos más cortos de maduración. Para los materiales compuestos se obtuvieron valores de IPD mayores que el obtenido para las

NPM precursoras. Sin embargo, no se encontró una tendencia en la variación del *IPD* (ni en el *FWHM*, ni en la *SD*) al aumentar el r_{EDOT} empleado en la preparación de los compositos.

Además del tamaño y de la separación de las NPM se analizó su geometría en base a las imágenes TEM y HR-TEM. Como se mencionó inicialmente, las NPM presentan geometría esferooidal y facetada (Figuras 4-1 a 4-4). Más aún, en el análisis de las imágenes HR-TEM se observan NPM con geometría cúbica además de la esferooidal. Para detallar el análisis, en la Figura 4-7 se señalan algunas de las geometrías de las NPM observadas en el composito PEDOT:DBS-Fe₃O₄ con $r_{\text{EDOT}} = 2$.

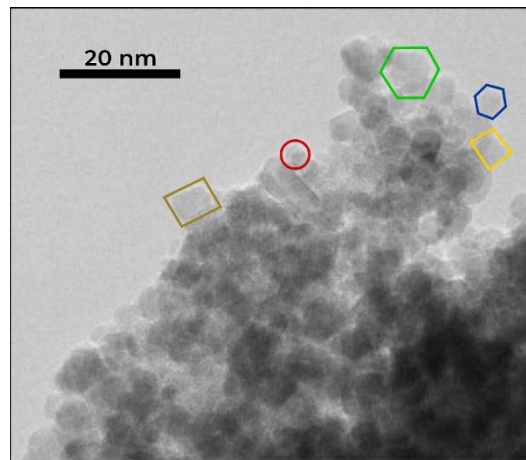


Figura 4-7: Imagen HR-TEM del composito PEDOT:DBS-Fe₃O₄ con $r_{\text{EDOT}} = 2$. En la imagen se señalaron NPM con geometría esferooidal (rojo), y cúbica (otros colores).

En la Figura 4-7 el área proyectada circular (en rojo) se corresponde con una geometría esferooidal, y las áreas proyectadas hexagonales, cuadradas y rectangulares (en otros colores) se corresponden con la geometría cúbica. La relación entre las áreas proyectadas observadas en HR-TEM y las geometrías tridimensionales se ilustra de forma pictórica en la Figura 4-8.

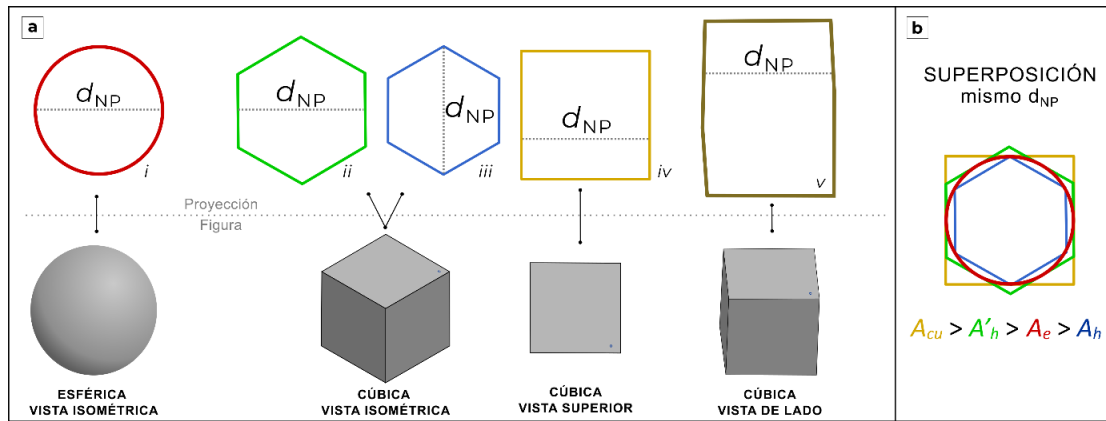


Figura 4-8: Representación esquemática de áreas proyectadas: (i) circular para la geometría esférica y (ii)-(iii) hexagonales, (iv) cuadrada y (v) rectangular distorsionada para la geometría cúbica según la perspectiva desde el observador.

Para profundizar el análisis de la distribución de geometrías, se evaluó la desviación de las geometrías reales de las NPM respecto de una geometría esférica perfecta. Para ello, se empleó el *software ImageJ* y se cuantificó el área proyectada de las NPM (tal y como se observa en las de HR-TEM) del compuesto PEDOT:DBS-Fe₃O₄ preparado con $r_{\text{EDOT}} = 2$. Las áreas observadas de las NPM se graficaron *versus* el área circular equivalente, (A_e),

$$A_e = \pi \left(\frac{d_{\text{NP}}}{2} \right)^2 \quad (4-2)$$

correspondiente a la proyección de partículas perfectamente esféricas según los diámetros medios determinados para cada NPM, D_{TEM} . En la Figura 4-9 se presentan los resultados obtenidos para una muestra de 50 NPM. Para comparar, se incluyeron las curvas que relacionan la desviación de las áreas proyectadas de la geometría cúbica respecto del área circular equivalente para una partícula del mismo diámetro, d_{NP} , como se representa en la Figura 4-8a. En el caso de la geometría esférica, el área proyectada circular coincide con el área circular equivalente y constituye la recta a 45 ° de la Figura 4-9. Para la geometría cúbica se consideraron las siguientes cuatro áreas proyectadas:

1) un área cuadrada (A_{cu}), tomando un lado como referencia:

$$A_{cu} = d_{\text{NP}}^2 \quad (4-3)$$

2) un área rectangular (A_{re}) tomando un lado como referencia:

$$A_v = 1,5A_{cu} \quad (4-4)$$

3) un área hexagonal (A_h) tomando como referencia la diagonal larga que equivale a dos veces el circunradio:

$$A_h = \frac{3 \cdot 3^{1/3}}{8} \cdot d_{\text{NPM}}^2 \quad (4-5)$$

4) otra área hexagonal (A'_h) tomando como referencia la diagonal corta del hexágono que equivale a dos veces el radio normal a los lados:

$$A'_h = \frac{3^{1/3}}{2} \cdot d_{\text{NPM}}^2 \quad (4-6)$$

Vale resaltar que para un dado d_{NPM} , la relación de áreas cumple: $A_{cu} > A'_h > A_e > A_h$, como se ilustra en la Figura 4-8b.

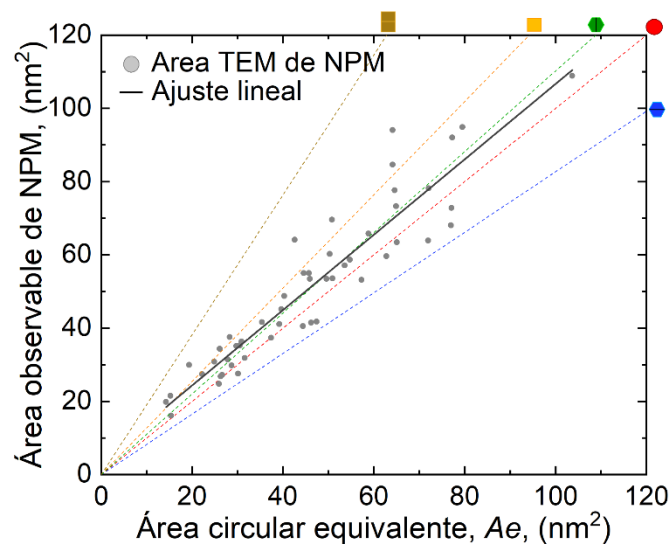


Figura 4-9: Área observada de las nanopartículas de Fe_3O_4 mediante HR-TEM vs. área circular equivalente, para el compuesto con $r_{\text{EDOT}} = 2$. Las rectas de colores representan la desviación esperada del área proyectada de las geometría cúbica y esférica respecto del área circular equivalente.

En base a los resultados presentados en la Figura 4-9, se corrobora que la geometría de las NPM se desvía de la geometría esférica, y que esta desviación cobra relevancia al incrementarse el tamaño (o el área TEM) de la NPM. Por comodidad, se continuará empelando el término “diámetro” al evaluar el tamaño de las NPM si bien esto es una simplificación de la realidad. Cabe mencionar que se obtuvieron resultados similares para las NPM de Fe_3O_4 precursoras y para los compósitos con $r_{\text{EDOT}} = 5$ y $r_{\text{EDOT}} = 10$. Por lo tanto, este análisis permitió, por un lado, obtener una mejor idea de la distribución de geometrías reales en la muestra a partir de lo observado en las microscopías electrónicas de transmisión.

Con el objetivo de profundizar el análisis morfológico se analizaron, además, las imágenes SEM de las nanopartículas de Fe_3O_4 (Figura 4-10a), de los compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 (Figura 4-10b y 4-10c) y de PEDOT:DBS sintetizado en ausencia de NPM (Figura 4-10d). La morfología de los compositos muestra una fuerte dependencia con r_{EDOT} , en concordancia con lo observado en las imágenes TEM y HR-TEM. Al comparar las Figuras 4-10a y 4-10b puede notarse que las NPM de Fe_3O_4 precursoras y el composito con $r_{\text{EDOT}} = 2$ presentan morfologías/topologías muy similares, observación que indica que, efectivamente y tal cual se dedujo a partir del análisis de las imágenes TEM y HR-TEM, dicho composito se encuentra dominado por NPM. Por otro lado, a medida que aumenta el contenido de PEDOT:DBS, los compositos con $r_{\text{EDOT}} = 5$ y $r_{\text{EDOT}} = 10$ (figuras 4-10c y 4-10d) muestran una topología menos rugosa. En particular, para $r_{\text{EDOT}} = 10$ la superficie se vuelve más regular, hecho que denota que este composito está efectivamente dominado por PEDOT:DBS.

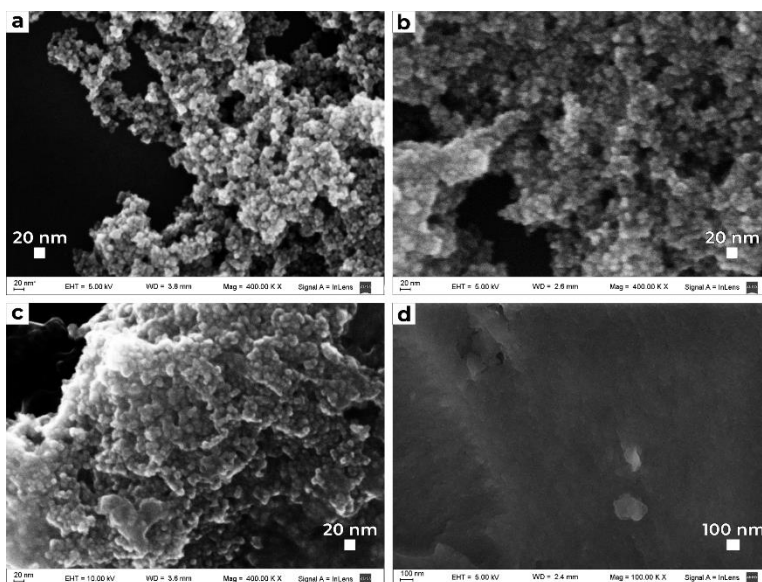


Figura 4-10: Micrografías SEM de (a) Fe_3O_4 sin polímero; y compositos de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 preparados con (b) $r_{\text{EDOT}} = 2$; (c) $r_{\text{EDOT}} = 5$; y (d) PEDOT:DBS sin NPM.

En resumen, la caracterización por microscopías electrónicas confirmó la presencia tanto de polímero como de NPM en todas las muestras de los compositos. Se encontró que PEDOT:DBS crece preferentemente alrededor de las NPM de Fe_3O_4 , dando como resultado materiales cuya morfología y topología dependen fuertemente de la r_{EDOT} empleada en la síntesis. Más aún, el tamaño de las NPM permanece prácticamente inalterado durante la preparación del material compuesto, gracias a la presencia de DBS que las protege del medio ácido empleado

para la polimerización de EDOT. Por otro lado, la r_{EDOT} empleada afecta la distribución de las NPM en la matriz polimérica en todos los compositos sintetizados. En particular, se obtuvo que la distribución de las NPM en los compositos no es uniforme, sino que las mismas aparecen agregadas en *clusters*, cuyos tamaños y distribuciones dependen fuertemente de r_{EDOT} . Las distancias entre NPM dentro de un mismo cluster no variaron significativamente con r_{EDOT} , a diferencia de la distancia inter-*cluster* que aumentó considerablemente al incrementarse dicha relación molar.

4.2.2. Composición y estructura

4.2.2.1. Estudio de la composición

Con el objetivo de determinar la proporción polímero : NPM en los materiales compuestos obtenidos, se determinó la composición de Fe total mediante espectroscopía de absorción atómica siguiendo el procedimiento indicado en la Sección 3.2.6. Conocido Fe total en cada caso se estimó el contenido de ferrita y polímero. Para realizar el análisis composicional se asumió que el material resultante se encuentra constituido principalmente por Fe_3O_4 y PEDOT:DBS, considerando un DBS cada 11 monómeros de EDOT (esta suposición se revisará en la Sección 5.4), y asumiendo que todo exceso de reactivos y productos de la síntesis se elimina en los lavados realizados luego de la preparación. En la Sección 5.4 se discutirá en profundidad esta suposición, puesto que se evaluó el contenido final del DBSA en el material compuesto. En la Tabla 4-3 se presentan los resultados de composición obtenidos, donde puede verse que el contenido de polímero en los materiales compuestos aumenta con r_{EDOT} .

Tabla 4-3: Composición de los compositos de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 en base al análisis del contenido de Fe mediante espectroscopía de absorción atómica donde se informa la fracción másica de Fe_3O_4 : $f_{Fe_3O_4} = m_{Fe_3O_4}/m_{TOTAL}$; y la proporción molar EDOT: $f_{EDOT} = n_{EDOT}/n_{Fe_3O_4}$.

r_{EDOT}	Composición de los compositos de PEDOT:DBS- Fe_3O_4		
	% m/m, Fe	Fracción másica de Fe_3O_4 , $f_{Fe_3O_4}$	Proporción molar EDOT, f_{EDOT}
2	$41,7 \pm 5,2$	$0,58 \pm 0,07$	$1,2 \pm 0,3$
5	$27,2 \pm 3,4$	$0,38 \pm 0,04$	$2,7 \pm 0,6$
10	$13,7 \pm 1,7$	$0,19 \pm 0,02$	7 ± 1

En primer lugar, el estudio de composición confirmó la presencia de polímero en todos los compositos preparados. En particular, en el caso de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenido con $r_{EDOT} = 2$, el polímero es responsable de

casi la mitad de la masa del material compuesto obtenido, mientras que para mayores r_{EDOT} la proporción es aún mayor.

Siguiendo con el análisis, la fracción molar de EDOT, f_{EDOT} , obtenida en base a la espectroscopía de absorción atómica fue menor que la r_{EDOT} original empleada en la síntesis para todos los compositos sintetizados. Que los valores de f_{EDOT} sean menores a los r_{EDOT} se debe principalmente a que en 3 hs de reacción la polimerización no llega a completarse, siendo lo común emplear tiempos de polimerización mayores [166]. El tiempo de reacción elegido surge de una optimización previa de la síntesis con el objetivo de balancear el contenido de polímero y NPM en el composito.

Entonces, los remanentes de monómero EDOT y también los oligómeros de cadena más corta del PEDOT permanecen en el sobrenadante al momento en el que se interrumpe la polimerización. Si bien en los lavados se pierde material (tanto NPM de Fe_3O_4 como materia orgánica), estos oligómeros de cadena corta pueden quedar suspendidos incluso después de la ultracentrifugación, lo cual se evidencia en el ligero tono azulado de los primeros sobrenadantes en la etapa de lavados. Por lo tanto, se estaría eliminando una mayor cantidad de moles de materia orgánica, en particular EDOT y oligómeros de PEDOT, respecto de los de Fe_3O_4 , dando como resultado que $f_{\text{EDOT}} < r_{\text{EDOT}}$ en todos los casos. Más aún, las reacciones de polimerización que emplearon un menor r_{EDOT} ($r_{\text{EDOT}} = 2$ y 5) mostraron mayor coloración en el sobrenadante obtenido luego de la ultracentrifugación en comparación al sobrenadante de la polimerización realizada con $r_{\text{EDOT}} = 10$. A su vez, al aumentar r_{EDOT} , se observó un incremento en el rendimiento de la polimerización indicando una reducción del excedente de EDOT y de oligómeros. Estas observaciones son consistentes con las fracciones molares de EDOT obtenidas: a menor r_{EDOT} , mayor es el remanente de oligómeros que se pierde y menor la fracción molar de EDOT en el material final, en comparación a la esperada en base al r_{EDOT} empleado en cada caso.

A partir de este análisis fue posible determinar la composición de los materiales compuestos encontrando que es posible controlar la composición final obtenida variando la r_{EDOT} empleada en la síntesis.

4.2.2.2. Difracción de rayos X

Los patrones de DRX de las NPM de Fe_3O_4 y de los compuestos estudiados se presentan en la Figura 4-11. En primer lugar, es importante destacar la alta cristalinidad de las NPM obtenidas por coprecipitación. También, puede verse que el carácter cristalino de las NPM se mantiene en los compositos. Para el caso del composito PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenido con $r_{\text{EDOT}} = 5$ se observa también una banda ancha a bajo ángulo ($2\theta \sim 20\text{-}25^\circ$), la

cual es característica de un material amorfo y, por lo tanto, puede asignarse al PEDOT:DBS presente en mayor proporción para este composito en comparación al preparado con $r_{\text{EDOT}} = 2$. En todos los casos, se observó un patrón típico de espinela correspondiente al grupo de simetría Fd3m, coincidente con la estructura cristalina reportada para Fe_3O_4 (JCPDS 19-0629) [167].

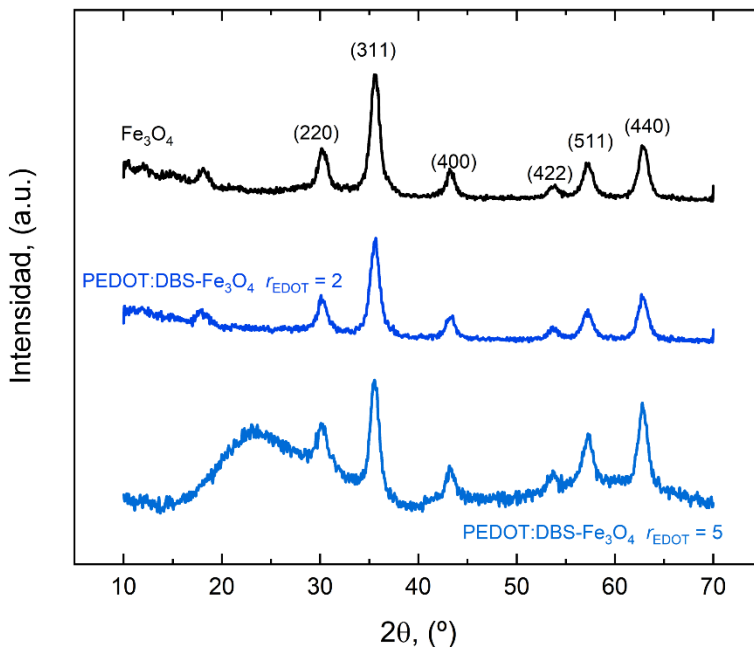


Figura 4-11: Patrones de DRX de Fe_3O_4 y de compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 2$ y 5.

Siguiendo con el análisis, se determinó el parámetro de red de las ferritas sin polímero y en los compositos. Para ello, los picos (311) de los difractogramas se ajustaron empleando distribuciones *lorentzianas*. A partir de esto, se encontró el parámetro de red de las NPM de Fe_3O_4 $a = b = c = 8.357 \text{ \AA}$, en estrecha relación con varios valores reportados para NPM de Fe_3O_4 [167], [168] pero menores que los valores reportados para Fe_3O_4 *bulk* ($a = 8.396 \text{ \AA}$) [167]. Esto último indica que en las nanopartículas de Fe_3O_4 hay más sitios de defectos en comparación con el Fe_3O_4 *bulk*, hecho que puede explicarse teniendo en cuenta la alta relación área / volumen en los sistemas nanoestructurados. Este valor del parámetro de red se obtuvo al emplear otros picos del difractograma. Además, en el caso de los compositos con $r_{\text{EDOT}} = 2$ y $r_{\text{EDOT}} = 5$ se obtuvieron parámetros de red similares al de las NPM precursoras, hecho que indica que se mantiene aproximadamente constante cuando estas nanopartículas se

incluyen en los materiales compuestos. Los parámetros estructurales de todos los materiales sintetizados se muestran en la Tabla 4-4.

Tabla 4-4: Parámetros estructurales en base al DRX de las NPM de Fe₃O₄ y de los compósitos de PEDOT:DBS-Fe₃O₄ obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 2$ y 5. Con fines comparativos, se incluyó el diámetro obtenido por TEM.

Material		Parámetros estructurales						h k l
		2θ (°)	d _{hkl} (Å)	β _{hkl} (2tita, rad)	a, (Å)	d _c (nm)	D _{TEM} (nm)	
Fe ₃ O ₄		35,594	2,25	0,01847	8,357	7,7 ± 0,3	7,7	311
PEDOT:DBS-Fe ₃ O ₄	$r_{\text{EDOT}} = 2$	35,571	2,52	0,01947	8,363	7,6 ± 0,2	7,8	
	$r_{\text{EDOT}} = 5$	35,517	2,52	0,01880	8,370	7,6 ± 0,2	7,5	

Para continuar con el análisis, se determinaron los diámetros de cristalita, d_c , mediante la Ecuación (3-1) para las NPM de Fe₃O₄ y los compósitos de PEDOT:DBS-Fe₃O₄ ajustando el pico (311), el de mayor intensidad del difractograma, de Fe₃O₄ de la Figura 4-11. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4-4. Los promedios de d_c de cada material son: $d_c = (7,7 \pm 0,3)$ nm para Fe₃O₄ MNP; $d_c = (7,6 \pm 0,2)$ nm para $r_{\text{EDOT}} = 2$; $d_c = (7,6 \pm 0,2)$ nm para $r_{\text{EDOT}} = 5$. Por lo tanto, el diámetro de cristalita de Fe₃O₄ MNP permanece invariable en los compósitos y, además, los valores obtenidos están de acuerdo con los diámetros de partículas estimados a partir de la observación TEM y SEM.

En resumen, a partir del análisis de DRX, se encontró que las NPM presentan buena cristalinidad y que esta no se ve afectada por la polimerización al preparar los materiales compuestos. A su vez, se encontró que el tamaño de cristalita no se ve afectado por el proceso de polimerización, lo cual indicaría que las NPM mantienen su tamaño original como pudo verse también en base a la caracterización por microscopías electrónicas.

4.2.2.3. Espectroscopía infrarroja

Los espectros IR de los compuestos PEDOT, DBSA, PEDOT:DBS, Fe_3O_4 y PEDOT:DBS- Fe_3O_4 se muestran en las Figuras 4-12a y 4-12b. En el caso de PEDOT (espectro inferior de la Figura 4-12a) las bandas más relevantes aparecen en 1514, 1476, 1359, 1207, 1142, 1054, 980, 920, 844 y 694 cm^{-1} , en buena concordancia con resultados reportados en la literatura [155], [169]. Es importante señalar que estas bandas también están presentes en el espectro PEDOT:DBS (espectro del medio de la Figura 4-12a), con dos diferencias principales debido a la presencia de DBS: hay un ensanchamiento de la banda ubicada en 1359 cm^{-1} , con un desplazamiento en su máximo a 1330 cm^{-1} , mientras que la de 844 cm^{-1} se desplaza a 835 cm^{-1} y también aparece ensanchada. Como se puede ver en la Figura 4-12a, las bandas principales de DBSA están ubicadas en 1345, 1166, 894, 832 y 569 cm^{-1} [170], [171]. En particular, la banda de 832 cm^{-1} es característica de los bencenos sustituidos en *para* [170], y también se encuentra en el espectro PEDOT:DBS, junto con la banda ubicada en 1345 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento SO del grupo SO_3 del DBS. Además, estas bandas también están presentes en los espectros IR de los compuestos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 (Figura 4-12b). Por lo tanto, estos resultados indican que el DBS permanece en los materiales después de los procesos de síntesis, como contracción del PEDOT obtenido. Es importante señalar que en todos los composites la relación de intensidad entre la banda del DBS (a 1345 cm^{-1}) y las bandas del PEDOT fue similar, hecho que indicaría que la proporción PEDOT / DBS es similar en todos los materiales sintetizados.

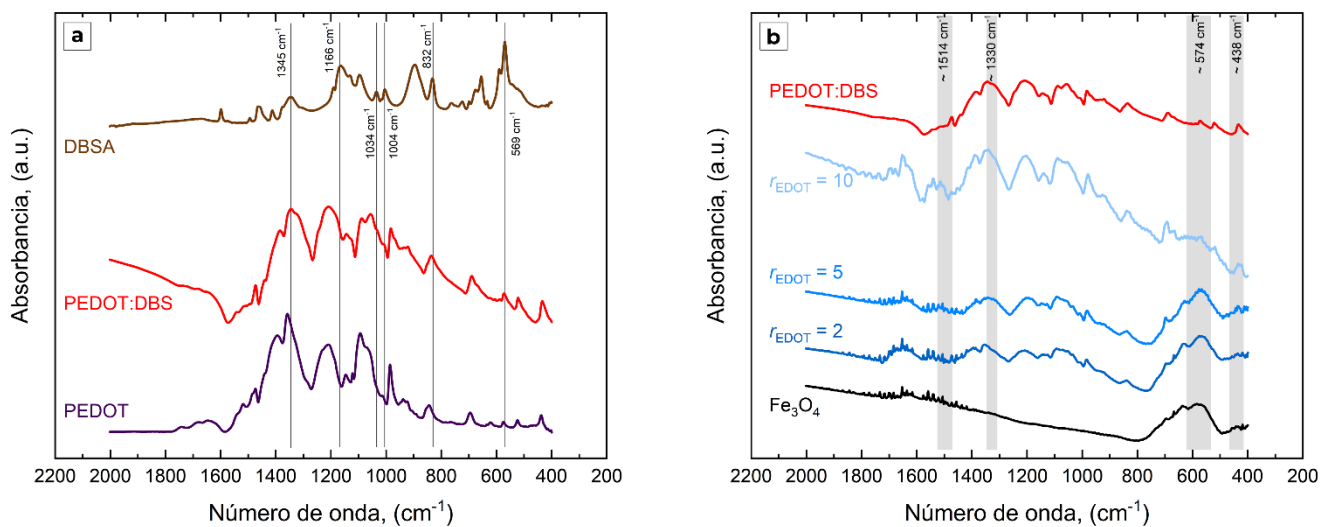


Figura 4-12: Espectros FTIR de (a) PEDOT:DBS, PEDOT; y (b) Fe_3O_4 , PEDOT:DBS y composites PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 2, 5$ y 10. En (a) se incluyó el ATR del DBSA.

Continuando, puede verse en el espectro FTIR de NPM de Fe_3O_4 (parte inferior de la Figura 4-12b) aparece una banda intensa y ancha ubicada en 574 cm^{-1} , y una menos intensa en 438 cm^{-1} , ambas atribuidas al estiramiento de Fe-O [9], [37]. Todas estas bandas de absorción (PEDOT:DBS y Fe_3O_4) están presentes en los composites PEDOT:DBS- Fe_3O_4 , pero con cambios destacados en sus intensidades relativas. En particular, la relación de absorción A_{574}/A_{1359} , que está relacionada con el contenido de MNP en los compuestos, disminuye a medida que aumenta la r_{EDOT} como se esperaba, porque estas condiciones dan lugar a materiales con mayor f_{EDOT} y, por lo tanto, con una menor cantidad de NPM. En el caso de la relación de absorción A_{1514}/A_{1330} , también se encontró una variación interesante con r_{EDOT} . La banda ubicada en 1514 cm^{-1} se atribuye a la estructura aromática del anillo tiofeno, mientras que la de 1330 cm^{-1} corresponde a la forma quinoidea [110]. Se encontró que esta relación tiene un valor pequeño y mínimo para PEDOT:DBS, que aumenta significativamente a medida que aumenta el contenido de Fe_3O_4 (Figura 4-12b). Estos resultados sugieren que en el PEDOT:DBS prevalece la estructura quinoidea de PEDOT, y que la incorporación de NPM de Fe_3O_4 estabiliza la forma aromática del polímero. Por lo tanto, la caracterización por FTIR muestra que existe cierta interacción entre las NPM de Fe_3O_4 y las cadenas poliméricas de PEDOT, que podría dar lugar a un proceso de transferencia de carga entre ellos, modificando estructuralmente al PEDOT, como también se observó para los compuestos PPY- Fe_3O_4 [172].

4.2.3. Propiedades eléctricas

Los valores de conductividad eléctrica de los compuestos PEDOT:DBS y PEDOT:DBS- Fe_3O_4 se presentan en la Tabla 4-5. Al obtener las conductividades se consideró la posible presencia de resistencias de contacto por lo que se realizaron medidas a 4 terminales (Sección 3.2.8). Se encontró que las resistencias de contacto son influyentes solo en los materiales con mayor conductividad eléctrica (es decir, menor resistencia). De esta manera, en las mediciones con 2 terminales, la contribución de las resistencias de contacto es realmente pequeña, y no da cambios en los órdenes de magnitud de las conductividades eléctricas ni modifica las tendencias halladas con r_{EDOT} . La conductividad eléctrica de PEDOT:DBS es de $3,0 \times 10^{-1}\text{ S cm}^{-1}$, mientras que las nanopartículas de Fe_3O_4 son esencialmente no conductoras ya que la resistividad eléctrica obtenida resultó superior a $4 \times 10^7\ \Omega\text{ cm}$, en concordancia con los valores reportados para NPM de Fe_3O_4 también sintetizadas por coprecipitación.[173] El valor hallado para la conductividad eléctrica de PEDOT es similar al reportado en varios trabajos previos, para PEDOT obtenido utilizando tanto persulfato de amonio (APS) como Fe(III) como agentes oxidantes en la polimerización de EDOT. Por ejemplo, Choi et al. [169], informaron, para PEDOT sintetizado con APS y DBSA, una conductividad eléctrica en el rango $1\text{-}10\text{ S cm}^{-1}$. Morvant et al. [174], prepararon *films* gruesos de PEDOT,

obteniendo conductividades en el rango 0,2-13,0 S cm⁻¹, dependiendo de las condiciones de crecimiento de los *films*. Corradi et al. [166], sintetizaron PEDOT a distintas temperaturas, utilizando Fe(III) como agente oxidante, siendo la máxima conductividad eléctrica alcanzada de aproximadamente 5 S cm⁻¹.

Es evidente que la relación molar r_{PEDOT} tiene un fuerte efecto en las conductividades eléctricas obtenidas, ya que los valores alcanzados en los compositos resultaron de 1 a 3 órdenes de magnitud inferiores a $3,0 \times 10^{-1}$ S cm⁻¹. Además, los resultados obtenidos muestran que la conductividad eléctrica disminuye monótonamente a medida que también disminuye r_{PEDOT} . Esta observación puede atribuirse a que a medida que disminuye r_{PEDOT} aumenta la cantidad de nanopartículas de Fe₃O₄ en los compositos. Dado que estas NPM presentan elevada resistencia eléctrica, tal cual se mencionó más arriba, su presencia afecta notablemente la percolación del PEDOT, en concordancia con trabajos previos [175]. Sin embargo, el valor mínimo de conductividad eléctrica obtenido es $\sim 10^{-3}$ S cm⁻¹ para $r_{\text{PEDOT}} = 2$, lo que sugiere que el polímero conductor es capaz de percolar a través del material hasta esta relación molar, conservando un camino de conductividad eléctrica.

Tabla 4-5: Conductividades eléctricas del PEDOT:DBS y de los compositos PEDOT:DBS-Fe₃O₄.

Material		Conductividad, (S cm ⁻¹)
Composito	r_{PEDOT}	
PEDOT:DBS-Fe ₃ O ₄	2	$9,8 \times 10^{-4}$
	5	$4,6 \times 10^{-3}$
	10	$8,6 \times 10^{-3}$
PEDOT:DBS		$3,0 \times 10^{-1}$

La Teoría General del Medio Efectivo (GEM, por sus siglas en inglés) describe a la conductividad eléctrica, σ_{GEM} , de materiales compuestos basados en partículas que no sean conductoras eléctricas y que se encuentran embebidas en una matriz conductora, a partir de la siguiente expresión [176], [177]:

$$\sigma_{\text{GEM}} = \left(1 - \frac{3}{2} \phi\right) \sigma_{\text{m}} \quad (4-7)$$

donde ϕ es la fracción de volumen del relleno (NPM en este caso) y σ_{m} es la conductividad de la matriz (PEDOT:DBS en este caso). A partir de las imágenes HR-TEM del composito sintetizado con $r_{\text{PEDOT}} = 10$ (Figura 4-3), es posible estimar un valor límite superior para la fracción de volumen de las NPM en la matriz PEDOT:DBS, obteniendo que $\phi \leq 0,41$. Usando $\sigma_{\text{m}} = 3,0 \times 10^{-1}$ S cm⁻¹ como se obtuvo para PEDOT:DBS, la Ecuación (4-7) da

$\sigma_{GEM} \geq 1,2 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ (solo 2,5 veces menor que σ_m), valor que representaría la conductividad mínima esperada para el compuesto con $r_{EDOT} = 10$. Sin embargo, se encontró que la conductividad eléctrica medida de este compuesto es 35 veces menor que la obtenida para PEDOT:DBS (σ_m), y 14 veces menor que la conductividad eléctrica predicha por la teoría GEM (σ_{GEM}). Además, el compuesto con $r_{EDOT} = 2$ presenta el valor de conductividad eléctrica más bajo, resultando ~ 300 veces menor que σ_m . Estos resultados sugieren que la incorporación de NPM en la matriz PEDOT:DBS afecta fuertemente las propiedades de transporte eléctrico del polímero más allá de lo esperado por la simple inclusión de partículas en una matriz conductora. Esta reducción adicional observada en la conductividad de los compuestos, en comparación a lo esperado por GEM, podría haberse originado durante el crecimiento de PEDOT, ya que la presencia de NPM afecta fuertemente la cinética de polimerización de EDOT. Esto último se puede asegurar ya que la presencia de NPM en el medio de polimerización aumenta notablemente el rendimiento de dicha reacción, es decir, la favorece. Además, dado que el PEDOT se encuentra recubriendo a las nanopartículas, puede darse una interacción entre la superficie de NPM y el PEDOT, la cual podría afectar la ruta de conductividad eléctrica de las cadenas PEDOT:DBS, por ejemplo, mediante el dopaje local del polímero conductor. Teniendo en cuenta, además, los resultados de la caracterización por FTIR, al disminuir r_{EDOT} la conductividad eléctrica también podría verse reducida por el aumento de la proporción de la forma aromática de PEDOT por sobre la estructura quinoidea. A medida que la estructura aromática se convierte en la predominante (al disminuir r_{EDOT}), se espera una conjugación electrónica menos extendida en el polímero conductor, en comparación con el PEDOT que es más rico en estructuras quinoideas, lo que resulta en una disminución de la movilidad electrónica en el polímero conductor en los compositos.

Sin embargo, es importante destacar que el principal factor que gobierna la conductividad eléctrica de estos materiales es su contenido de PEDOT. Por lo tanto, la conductividad eléctrica de los compuestos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 disminuye a medida que disminuye también el contenido de PEDOT, debido al aumento en la cantidad de Fe_3O_4 , material que afecta la percolación del polímero debido a su alta resistencia eléctrica. La disminución adicional de los valores de conductividad eléctrica en comparación a lo esperado considerando la GEM, podría explicarse considerando que, cuando se incorporan NPM de Fe_3O_4 en una matriz PEDOT, las partículas podrían modificar el dopaje local del polímero, así como afectar su conjugación electrónica. Entonces, al igual que las mediciones de FTIR, los valores de conductividad eléctrica de los compositos en comparación al observado para PEDOT:DBS sin NPM, sugieren la presencia de cierta interacción NPM-PEDOT:DBS.

4.2.4. Propiedades magnéticas

Las curvas $M(H)$ fueron determinadas tanto a temperatura ambiente (Figura 4-13 y 4-14) como a 10 K (Figura 4-15). La respuesta de magnetización a temperatura ambiente de las NPM de Fe_3O_4 y de los compuestos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 se estudió en la región de ± 1 T. Puede verse en la Figura 4-13 que las nanopartículas de Fe_3O_4 presentan a temperatura ambiente un comportamiento superparamagnético típico, sin coercitividad. Los materiales compuestos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 también muestran un comportamiento superparamagnético como se esperaba, pero con valores de magnetización máxima (M_{max}) más bajos que en el caso de las nanopartículas de Fe_3O_4 puras. El comportamiento superparamagnético en los materiales compuestos es consistente con la presencia de NPM de Fe_3O_4 , tal como se esperaba, como se discutió en la Sección 4.2.1, mientras que la disminución en la M_{max} se explica por la incorporación de PEDOT:DBS que es esencialmente un material no magnético y contribuye a la masa total de los compositos. Más aún, la M_{max} disminuye conforme aumenta la r_{EDOT} , debido a que a mayor r_{EDOT} mayor es el contenido de polímero en el composito.

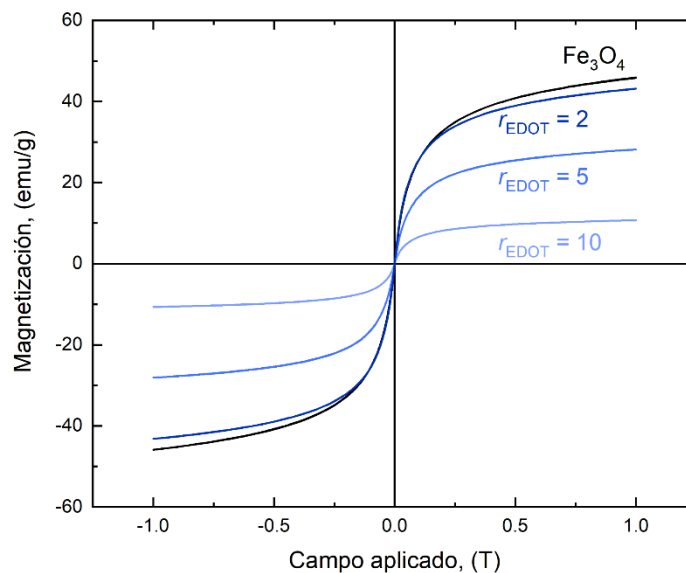


Figura 4-13: Curvas $M(H)$ determinadas a temperatura ambiente para las NPM de Fe_3O_4 y para los compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 2, 5$ y 10 .

Para profundizar el análisis, en la Figura 4-14 se presentan las curvas $M(H)$ normalizadas por la M_{max} a temperatura ambiente. Para obtener estas últimas, se dividieron, en todos los casos, los valores de magnetización por las M_{max} correspondientes (las medidas a 1 T). Es sumamente llamativo el hecho de que al superponer las

curvas $M(H)$ se observa que la curvatura de las mismas aumenta al aumentar el r_{EDOT} empleado en la síntesis. Este resultado contrasta con lo esperado por un simple efecto de dilución de las NPM al dispersarlas en una matriz que no interactúa con las mismas puesto que, en ese caso, al normalizar las curvas es esperable que la magnetización coincida para todos los valores de campo magnético aplicado. Entonces, dado que en el caso de los compositos de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 las curvas normalizadas no se superponen, se deduce que esto podría deberse a una posible interacción entre el polímero conductor y las NPM. Esta interacción, desde el punto de vista del polímero, favorece la formación de estructuras aromáticas en el PEDOT, como se mencionó en la sección anterior, y desde el punto de vista de las NPM genera, a igual campo magnético aplicado, una mayor magnetización relativa en las NPM embebidas en la matriz polimérica respecto de lo hallado en las NPM precursoras.

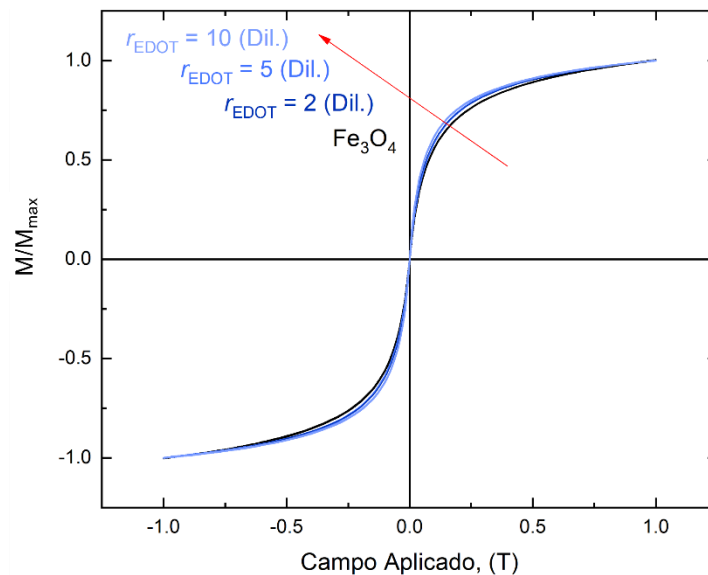


Figura 4-14: Curvas $M(H)$ normalizadas por M_{max} , determinadas a temperatura ambiente, para las NPM de Fe_3O_4 y para los compositos de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 2, 5, \text{ y } 10$.

En las Figuras 4-13 y 4-14 es posible observar, además, que a 1 T la magnetización no alcanza un *plateau*, y el valor de M_{max} no se corresponde con el verdadero valor de saturación de la magnetización, M_s . Con el objetivo de estimar el valor de magnetización de saturación (M_s) de todos los materiales, se ajustaron las curvas $M(H)$ en la región de campo alto, utilizando la Ley Simplificada de Aproximación a la Saturación [134],

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) \quad (4-8)$$

Los ajustes realizados en las zonas de campos magnéticos aplicados altos se presentan en la Figura 4-15, mientras que los parámetros obtenidos se recopilan en la Tabla 4-6. Cabe mencionar que en dicha tabla también se muestran los parámetros magnéticos obtenidos a partir de las curvas $M(H)$ medidas a $T = 10$ K, las cuales se presentan y discuten más abajo.

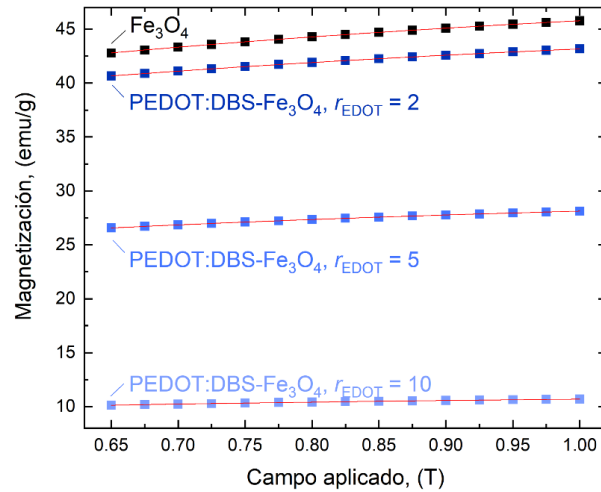


Figura 4-15: Ajustes de las curvas de magnetización a temperatura ambiente en la región de campos magnéticos altos ($> 0,65$ T) utilizando la Ley Simplificada de la Aproximación a la Saturación, para las NPM de Fe_3O_4 y para los composites de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 2, 5$ y 10 .

Tabla 4-6: Parámetros magnéticos a temperatura ambiente (T. amb.) y a 10 K, obtenidos a partir de las curvas $M(H)$ de las NPM de Fe_3O_4 y de los composites de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 preparados con $r_{\text{EDOT}} = 2, 5$, y 10 . N/A: no aplica ya que no pudieron determinarse experimentalmente.

Temperatura	PEDOT:DBS- Fe_3O_4					Fe_3O_4	
	$r_{\text{EDOT}} = 10$	$r_{\text{EDOT}} = 5$		$r_{\text{EDOT}} = 2$		T. amb.	10 K
	T. amb.	T. amb.	10 K	T. amb.	10 K		
M_{max} (emu/g)	10,7	28,1	33,0	43,2	50,3	45,9	71,0
M_s (emu/g)	12	32	35	50	56	54	76
H_c (10^{-4} T)	N/A	N/A	111	N/A	228	N/A	247
M_r (emu/g)	N/A	N/A	5,02	N/A	10,84	N/A	14,55
M_r/M_{max}	N/A	N/A	0,152	N/A	0,216	N/A	0,205
M_r/M_s	N/A	N/A	0,143	N/A	0,194	N/A	0,191
$M_s/f_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	63 ± 7	85 ± 11	93 ± 13	86 ± 13	97 ± 15	54	76

Para las NPM de Fe_3O_4 precursoras, el valor de M_s obtenido a temperatura ambiente está de acuerdo con los valores de M_s publicados para NPM de Fe_3O_4 con diámetro de partícula similar [177]–[179], mientras que resulta más bajo que el valor *bulk* ($\sim 82 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$) y, también, que el valor teórico ($92 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$) [178]. Respecto de los materiales compuestos, son sumamente llamativos los valores de M_s hallados, también a temperatura ambiente: los mismos resultan bastante más altos que los esperados por simple dilución de NPM en una matriz de PEDOT esencialmente no magnética (teniendo en cuenta la composición hallada por absorción atómica), si bien en trabajos previos se observó el mismo efecto en otros composites de NPM y polímeros conductores [142]. Esto último se reafirma en que los valores de $M_s/f_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ (última fila de la Tabla 4-6), es decir, los valores de la magnetización de saturación dividido el valor de la masa magnética correspondiente, resultan mayores que los obtenidos para el caso de las NPM puras. Todo esto parecería indicar que los parámetros magnéticos de estos materiales se pueden modular variando el r_{PEDOT} empleando en la síntesis de los mismos. Más aún, que los composites presenten una M_s mayor a la esperada en base a su contenido de NPM parece indicar una modificación en las interacciones magnéticas entre NPM en presencia de PEDOT. Más adelante, en esta misma sección, se abordará en más detalle este tema.

También se determinaron las curvas $M(H)$ a 10 K (Figura 4-16), en este caso hasta $\pm 5 \text{ T}$. Adicionalmente, se midieron las curvas de primera magnetización, CPM, a 10 K partiendo de las muestras desmagnetizadas (Figura 4-17). La forma sigmoidea de las curvas CPM sugiere la presencia de interacciones dipolares en los materiales [180]. A esta temperatura también se estimaron los valores de M_s , mediante la Ley Simplificada de Aproximación a la Saturación, empleando la Ecuación (4-8) (los ajustes se presentan en la Figura 4-18), de la misma manera que para las curvas $M(H)$ obtenidas a temperatura ambiente. Los resultados se incluyeron en la Tabla 4-6.

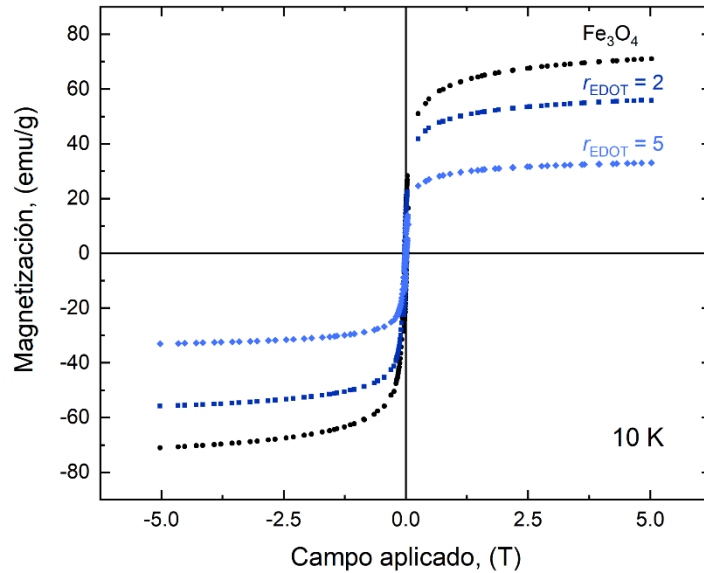


Figura 4-16: Curvas $M(H)$ determinadas a 10 K para las NPM de Fe_3O_4 y para los composites PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 2$ y 5.

Como puede verse en la tabla 4-6, los valores de M_s obtenidos para las curvas medidas a 10 K fueron mayores a los obtenidos a temperatura ambiente. Esto podría atribuirse a la ganancia en el orden de espín que se produce en la superficie de las NPM de Fe_3O_4 al disminuir la energía térmica del sistema [181], [182]. Por otro lado, las curvas $M(H)$ obtenidas a temperatura ambiente se determinaron solo hasta 1 T, es decir, hasta campos magnéticos donde las muestras están lejos de alcanzar la saturación. Esto último podría contribuir a la subestimación de los valores de M_s a temperatura ambiente, estimados a partir de la Ley Simplificada de Aproximación a la Saturación.

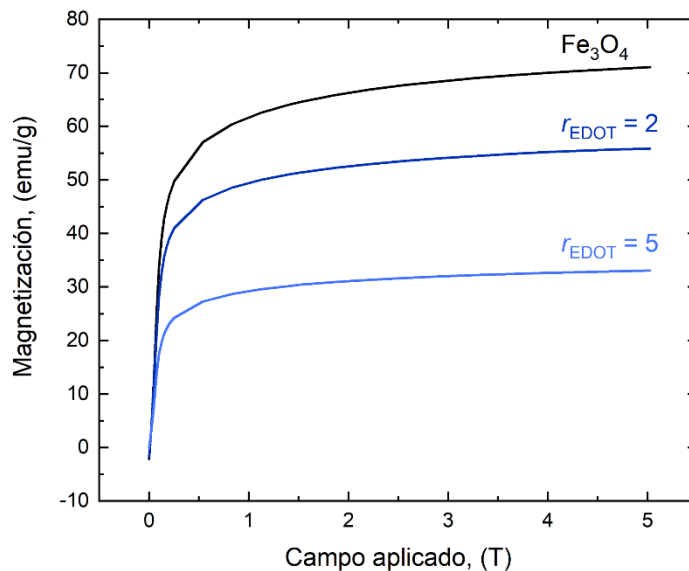


Figura 4-17: Curvas de primera magnetización (CPM) determinadas a 10 K para las NPM de Fe_3O_4 y para los compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 2$ y 5.

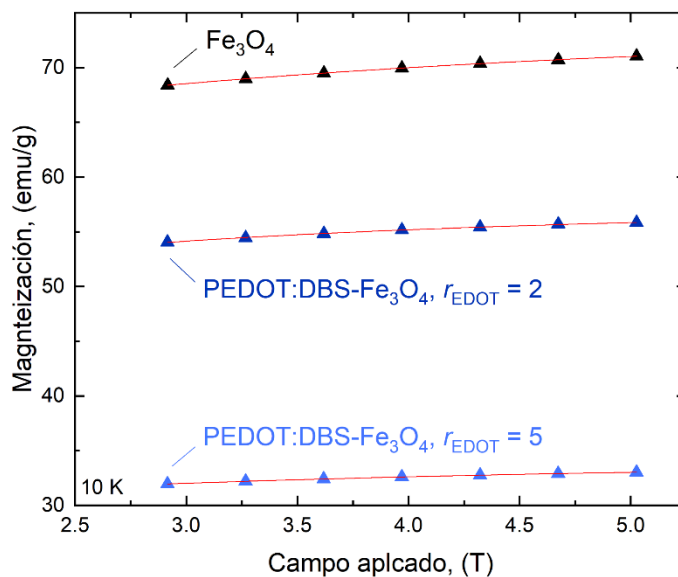


Figura 4-18: Ajustes de las curvas de la magnetización a 10 K a campos altos ($> 2,75$ T) mediante la Ley Simplificada de Aproximación a la Saturación para las NPM de Fe_3O_4 y para los compositos de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 2$ y 5.

La Figura 4-19 muestra una vista ampliada de las curvas $M(H)$ obtenidas a $T = 10$ K presentadas en la Figura 4-16, en la región de campo bajo ($\pm 0,3$ T). Es evidente que a esta temperatura una población importante de las

NPM se encuentra en el régimen bloqueado, dando lugar a la histéresis magnética observada. Además, a 10 K, el campo coercitivo, la remanencia y la magnetización de saturación muestran una fuerte dependencia con la composición de los materiales compuestos (ver Tabla 4-6). En primer lugar, se observa una reducción de H_c , M_r y M_s a medida que aumenta r_{EDOT} , es decir, el contenido de PEDOT. En particular, la reducción en H_c conforme aumenta r_{EDOT} puede explicarse considerando los análisis efectuados a partir de las microscopías TEM y HR-TEM. Al aumentar el contenido de PEDOT en los materiales compuestos, también aumenta la distancia entre *clusters* de NPM, con la consecuente reducción de la magnitud de las interacciones dipolares entre ellas, dando lugar a una disminución en H_c [183]. Adicionalmente, los valores de M_r/M_s a 10 K disminuyen con r_{EDOT} , hecho que indica que a esta temperatura las curvas $M(H)$ normalizadas no se superponen. Siguiendo, y como se observó también en las medidas de $M(H)$ realizadas a temperatura ambiente, la dilución de las NPM en la matriz de PEDOT:DBS (al incrementar r_{EDOT} , con la consecuente reducción de $f_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$) no se refleja en una reducción proporcional en la M_s . Por lo tanto, también a bajas temperaturas, es posible modular los parámetros magnéticos de estos materiales con el contenido de PEDOT y, al igual que a temperatura ambiente, los valores de M_s hallados para los compositos (mayores que los esperados de acuerdo al contenido de NPM) parecerían indicar una modificación de las interacciones magnéticas entre las NPM dada la presencia de PEDOT.

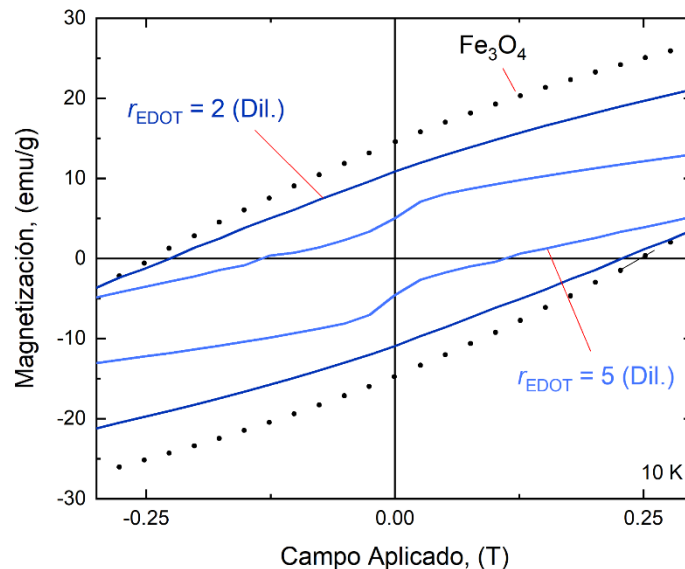


Figura 4-19: Ampliación en la región $\pm 0,3$ T de las curvas $M(H)$ determinadas a 10 K para las NPM de Fe_3O_4 y para los compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 2$ y 5.

Continuando con el análisis de las $M(H)$ obtenidas a 10 K, las NPM de Fe_3O_4 y el composito PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenido con $r_{EDOT} = 2$ presentan curvas suaves a medida que varía el campo magnético externo (Figura 4-19). Es sumamente llamativo que la curva de histéresis del composito PEDOT:DBS- Fe_3O_4 preparado con $r_{EDOT} = 5$ presenta una constricción abrupta a valores de campo bajos. Cabe adelantar que este resultado se encontró también para compositos preparados con alto contenido de polímero que serán abordados en la Sección 4.3.4. Esta constricción de la curva de histéresis ha sido ampliamente reportada en numerosos trabajos concernientes a ferritas [18], [183], [184], y generalmente se lo denomina *efecto de cintura de avispa*. El efecto cintura de avispa ha atraído una gran atención científica a lo largo de los años y puede producirse por diferentes acoplamientos entre NPM. Para materiales ferromagnéticos nanoparticulados [185], [186] se mostró que el efecto cintura de avispa puede ocurrir como resultado de dos mecanismos principales: (i) el acoplamiento AFM entre poblaciones de NPM que presentan diferentes valores de H_c y/o (ii) cuando dos materiales superparamagnéticos se acoplan AFM y también se acoplan FM a un tercer material magnéticamente más duro (con $H_c \neq 0$). Ya sea que ocurra un mecanismo o el otro, el acoplamiento AFM es fundamental. Las interacciones de intercambio (mecanismo (ii)) podrían originarse por la interacción Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY, introducida en la Sección 2.4.8) puesto que en los materiales compuestos bajo estudio las NPM se encuentran embebidas en PEDOT:DBS, un material que presenta conductividad eléctrica (como se discutió en la Sección 4.2.3) [142], [187]. El mecanismo de interacción RKKY implica un acoplamiento indirecto de los momentos magnéticos de las NPM mediado por los portadores de carga del PEDOT. La interacción RKKY es de carácter oscilatorio, variando entre un carácter ferromagnético y antiferromagnético. La interacción ferromagnética es la más intensa a distancias más cortas, seguido del acople antiferromagnético (AFM) menos intenso (ver Figura 2-18). El carácter y la intensidad del acoplamiento varía con la distancia: se alterna entre FM y AFM conforme aumenta la separación entre las NPM que se acoplan, a la vez que decae su intensidad, con d^3 . En RKKY, el carácter ferromagnético es predominante para distancias cortas, del orden de la separación de las NPM *intra-cluster*. A estas distancias es posible proponer que existe, en primer lugar, un acoplamiento de tipo ferromagnético (FM) de gran intensidad y, a la vez, un acoplamiento AFM menos intenso. Es decir, las interacciones de intercambio podrían originarse por la interacción RKKY, antes mencionada, con la introducción de subpoblaciones que, dependiendo de la separación entre las NPM, se encuentren fuertemente acopladas FM y/o AFM. Entonces, con los resultados presentados hasta acá, el efecto cintura de avispa encontrado en el composito con $r_{EDOT} = 5$ sugiere que, además de las interacciones dipolares (que explicarían la disminución de H_c conforme aumenta el contenido de PEDOT), también las de intercambio podrían estar presentes en este tipo de materiales. En particular estas últimas se pueden deber a las interacciones RKKY dada la presencia de PEDOT. Dependiendo de la distancia entre NPM,

tanto los acoplamientos FM como AFM juegan un rol importante, y podrían explicar el efecto cintura de avispa a través del mecanismo (ii). La presencia de estas interacciones RKKY no solo podría explicar el efecto cintura de avispa, sino también el hecho de que los valores de M_s de los compositos sean bastante mayores al esperado teniendo en cuenta su contenido de NPM, tal cual se vio en la Tabla 4-6. En este sentido, y respecto de la interacción RKKY, el principal acoplamiento entre NPM podría asumirse que es FM (dada la distancia entre partículas en los compositos). Entonces, se puede considerar en términos cualitativos que, bajo estas condiciones, la superficie magnéticamente desordenada de las NPM podría acoplarse al momento magnético de NPM vecinas, sumando una contribución a la magnetización total. Como esta capa superficial representa un 15% del tamaño de las NPM, este acoplamiento del tipo RKKY podría producir un marcado aumento de la magnetización esperada para los compositos. Es decir, la presencia de interacciones RKKY no solamente podría explicar el efecto cintura de avispa observado a 10 K, sino también los altos valores de M_s hallados a ambas temperaturas. Como se mencionó más arriba, el efecto cintura de avispa también se puede dar al combinar subpoblaciones de NPM con distinta dureza magnética: con y sin coercitivo o con campos coercitivos de distinta magnitud en el mismo sistema. Para poder responder sobre esta cuestión se realizaron los estudios de las distribuciones de temperaturas de bloqueo, T_B , para estos sistemas.

En la Figura 4-20 se presenta la dependencia de la magnetización con la temperatura, $M(T)$, para las NPM de Fe_3O_4 y para los compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 . Se determinaron las respuestas $M(T)$ entre 10 K y 320 K, tanto en condiciones ZFC como FC, esta última aplicando un pequeño campo externo de 0,01 T.

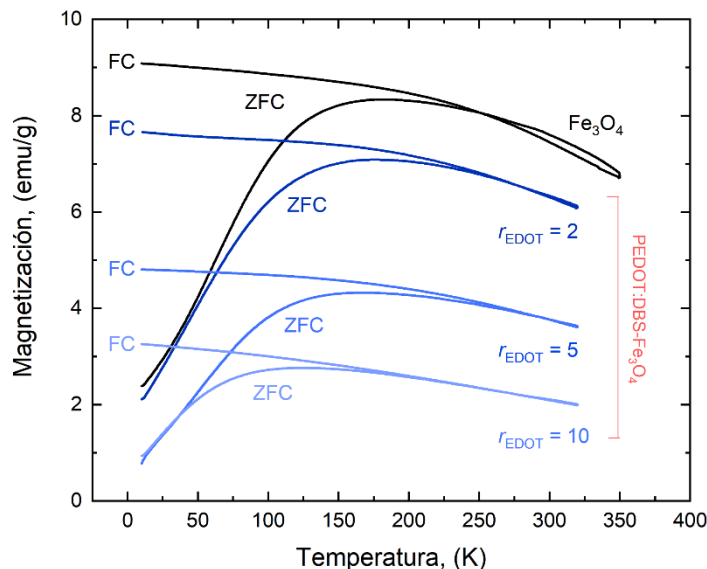


Figura 4-20: Curvas ZFC/FC de las NPM de Fe_3O_4 precursoras (sin polímero) y de los composites PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 2, 5$ y 10 .

En las curvas FC de la Figura 4-20, si bien resultan particularmente chatas, la magnetización aumenta progresivamente a medida que desciende la temperatura, mientras que en las curvas ZFC la magnetización presenta un máximo local. La respuesta ZFC/FC observada es característica del proceso de bloqueo magnético que ocurre en nanopartículas superparamagnéticas al variar la temperatura, el cual consta de: un régimen bloqueado en la región de bajas temperaturas, seguido de un régimen desbloqueado a temperaturas más altas donde el sistema presenta un comportamiento superparamagnético. Finalmente, cuando el conjunto de nanopartículas entra en el régimen de equilibrio termodinámico, las curvas ZFC y FC se superponen.

Además, como puede verse en la Figura 4-20, las curvas ZFC/FC muestran una fuerte dependencia con la composición de los materiales compuestos. En particular, al incrementar r_{EDOT} se obtienen valores de magnetización más bajos, junto con un régimen bloqueado más estrecho, y también las curvas ZFC/FC se superponen a temperaturas más bajas. Para intentar explicar estos cambios en las curvas ZFC/FC conforme aumenta el contenido de PEDOT en los materiales, se consideró, en primer lugar, un modelo clásico para partículas superparamagnéticas monodominio no interactuantes propuesto por S-W [137]. Mediante este modelo no fue posible describir satisfactoriamente las curvas ZFC/FC experimentales aún para el sistema más diluido ($r_{\text{EDOT}} = 5$), hecho que indica que, efectivamente, las interacciones magnéticas juegan un rol importante en este tipo de materiales, determinando las propiedades magnéticas globales de los composites PEDOT:DBS- Fe_3O_4 , como ya se viene observando en este trabajo de tesis. Entonces, para continuar con el análisis incluyendo

los efectos de estas interacciones magnéticas, se consideró un modelo reciente propuesto por Fabris et al., [188]. En dicho modelo, se propone que las interacciones magnéticas pueden dar lugar a un campo magnético efectivo constante (H_{ef}), diferente al aplicado para llevar a cabo las medidas magnéticas experimentales, donde el valor de H_{ef} depende de la distancia entre las NPM en los materiales. Como se vio más arriba, en los composites las NPM se encuentran agrupadas en *clusters*, donde las distancias entre dichos *clusters* dependen fuertemente de r_{EDOT} . Aún bajo estas consideraciones, no se obtuvieron buenos resultados para los ajustes de las curvas ZFC/FC experimentales. Nuevamente, estos análisis indican que, efectivamente, existe una fuerte y compleja influencia de diferentes tipos de interacciones entre partículas (RKKY, dipolares, y tal vez otras) en los composites de PEDOT:DBS-Fe₃O₄ sintetizados en esta tesis.

Entonces, la complejidad de los sistemas estudiados no permite realizar un estudio cuantitativo detallado de las curvas ZFC/FC utilizando modelos para sistemas no interactuantes, como así tampoco modelos modificados que intentan incluir las interacciones. Es por ello que se realizó un análisis semicuantitativo de los resultados obtenidos, el cual se presenta a continuación. En primer lugar se obtuvieron las distribuciones de las temperaturas de bloqueo, T_B , a partir de las curvas ZFC/FC experimentales, siguiendo los procedimientos descritos en literatura [189]–[191]. Las mismas se presentan en la Figura 4-21 para las nanopartículas de Fe₃O₄ y para los composites PEDOT:DBS-Fe₃O₄ preparados con $r_{EDOT} = 2, 5$ y 10 .

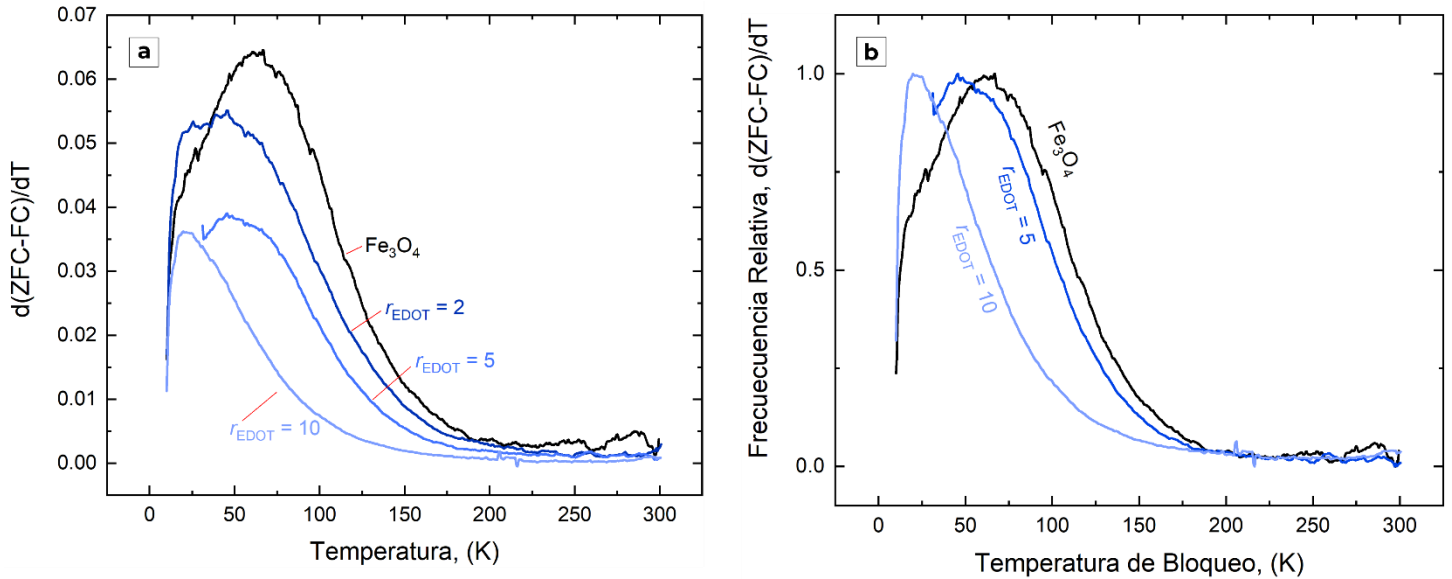


Figura 4-21: (a) Distribuciones de las T_B obtenidas a partir de las curvas ZFC/FC medidas para las NPM de Fe_3O_4 y los composites PEDOT:DBS- Fe_3O_4 preparados con $r_{\text{EDOT}} = 2, 5$ y 10 . (b) Distribuciones normalizadas de las T_B para las NPM de Fe_3O_4 y los composites PEDOT:DBS- Fe_3O_4 preparados con $r_{\text{EDOT}} = 5$ y 10 .

Como puede verse en la Figura 4-21, tanto el máximo como el ancho de la distribución de las T_B varían fuertemente con r_{EDOT} . Específicamente, a medida que disminuye el contenido de PEDOT (menor r_{EDOT}), las distribuciones se vuelven más anchas y se desplazan a valores de T_B más altos. Las modas estimadas para cada una de las distribuciones de las temperaturas de bloqueo ($T_{B,M}$) se presentan en la Tabla 4-7. Es importante señalar que, en todos los casos, la forma de la distribución de las T_B se desvía de la función *lognormal* que se espera para ensamblados de NMP no interactuantes, monodominio y uniaxiales [190]. Nuevamente, y como ya se viene discutiendo en esta sección de resultados, esta observación indica la importancia de las interacciones magnéticas en las propiedades de nuestros compuestos.

Entonces, para profundizar en el análisis, y para intentar entender el efecto de las interacciones magnéticas en los cambios observados en las curvas ZFC/FC, se decidió realizar una estimación grosera de la constante anisotrópica efectiva, K_{eff} , utilizando modelos no interactuantes, con el objetivo de evaluar únicamente la influencia de PEDOT en la anisotropía magnética de las NPM en los materiales compuestos. Teniendo en cuenta la dependencia del tiempo de relajación (τ) con la temperatura en el caso de NPM uniaxiales, la $T_{B,M}$ se puede definir como la temperatura cuando el tiempo de inversión es igual al tiempo de medición (τ_m):

$$T_{B,M} = \frac{K_{eff} V_M}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad (4-9)$$

donde V_M corresponde a la moda del volumen de la NPM (el cual puede ser estimado asumiendo NPM esféricas $V_M = \frac{4}{3}\pi D_m^3$, k_B es la constante de Boltzmann y τ_0 es el tiempo de relajación característico del material. Suponiendo que $\ln(\tau_m/\tau_0) \sim 25$, valor que resulta válido para la mayoría de los experimentos cuasiestáticos [192], es posible estimar la constante anisotrópica efectiva, a partir de la siguiente expresión [189], [192]:

$$K_{eff} = \frac{25 T_{B,M} k_B}{V_M} \quad (4-10)$$

Es posible, además, mejorar la estimación de la K_{eff} obtenida, considerando la polidispersión de las NPM, considerando la GSD, a partir de la siguiente expresión [193]:

$$K'_{eff} = \frac{25 T_{B,M} k_B}{V_M e^{\frac{9}{2} \ln^2(GSD)}} \quad (4-11)$$

Los valores obtenidos de K_{eff} y K'_{eff} se incluyeron en la Tabla 4-7.

Tabla 4-7: Moda de las temperaturas de bloqueo ($T_{B,M}$) y constantes de anisotropía efectivas para las NPM de Fe_3O_4 y para los compositos de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 .

Material	$T_{B,M}$ (K)	Constantes efectivas de anisotropía		
		K_{eff} (KJ/m ³)	K'_{eff} (KJ/m ³)	
PEDOT:DBS- Fe_3O_4	$r_{EDOT} = 10$	21 ± 1	35 ± 3	30 ± 8
	$r_{EDOT} = 5$	45 ± 1	76 ± 3	65 ± 17
	$r_{EDOT} = 2$	48 ± 2	78 ± 3	67 ± 18
Fe_3O_4	62 ± 1	100 ± 3	86 ± 20	

Si bien se trata de K_{eff} estimadas sin considerar apropiadamente las interacciones, puede observarse una clara tendencia: las constantes de anisotropía efectiva aumentan a medida que disminuye el contenido de PEDOT:DBS en los compositos (es decir, con la disminución de r_{EDOT}). Además, ambas constantes presentan su valor máximo en el caso de las NPM de Fe_3O_4 sin polímero.

Los valores de la constante de anisotropía reportados en la literatura para dispersiones de NPM de Fe_3O_4 son cercanos a los valores estimados para el composito preparado con $r_{EDOT} = 10$. Por ejemplo, en el caso de NPM de Fe_3O_4 de 7 nm de diámetro y $GSD = 1,28$, dispersadas en una matriz de poli(estiren-divinilbenceno), se reportó una constante de anisotropía, K , de 35 KJ/m³ [193]. Más recientemente, Fabris et al. reportaron para NPM de

Fe_3O_4 de 8,5 nm de diámetro, altamente diluidas en una resina epoxi (0,2 % en peso), una $K = 30,0 \text{ kJ/m}^3$ [179]. Estos valores resultan más altos que el correspondiente a la constante de anisotropía del material ($13,5 \text{ kJ/m}^3$) [192], como era de esperarse para un material nanoparticulado, donde la anisotropía de superficie contribuye notablemente. Siguiendo con el análisis, se encuentra bien establecido [194], [195] que para sistemas basados en NPM de ferritas dispersas en matrices no conductoras, las T_B disminuyen al aumentar su separación. En particular, para las muestras más concentradas se observa una disminución leve, pero al aumentar la dilución de las NPM en la matriz, la T_B disminuye abruptamente para finalmente permanecer invariable al aumentar notablemente la separación entre las nanopartículas, es decir, para sistemas altamente diluidos. Por otro lado, Vargas et al. [140] reportaron que la dispersión de nanopartículas de ferrita con comportamiento superparamagnético en matrices parafínicas no magnéticas, resulta en una disminución de su T_B . Se desprende que, entonces, en todos estos casos reportados, los cambios observados en el comportamiento magnético (en particular en las T_B) pueden atribuirse a los cambios en las distancias entre NPM con la dilución. En particular, conforme aumenta la separación entre las NPM disminuye la magnitud de las interacciones magnéticas dipolares, lo que da lugar a la disminución de la T_B y, también, de la constante de anisotropía efectiva [196].

En el caso de los materiales compuestos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 sintetizados, la dispersión de las NPM resulta no uniforme, como se vio y discutió en el análisis de las imágenes TEM y HR-TEM. Es decir, dada la formación de *clusters* de NPM, existe una distribución para las distancias entre nanopartículas en los composites. Por otro lado, debido a la naturaleza conductora del PEDOT:DBS, existen varios tipos de interacciones que compiten (RKKY, dipolar, entre otras) y que, de esta manera, contribuyen al comportamiento magnético global observado. A pesar de la complejidad de estos sistemas en cuanto a distancias entre NPM y, también, en cuanto a la magnitud y al tipo de interacciones, tanto T_B como K_{eff} disminuyen monótonamente al aumentar el contenido de PEDOT:DBS en los materiales compuestos (es decir, con el aumento de r_{PEDOT}). Dado que al aumentar el contenido de PEDOT:DBS se observa un aumento monótono únicamente en la separación inter-cluster (Tabla 4-1), es posible atribuir que dicho parámetro es el que determina la disminución de T_B y de K_{eff} con el aumento de r_{PEDOT} , a través de la disminución de la magnitud de las interacciones dipolares.

A partir de este análisis semicuantitativo sobre la dependencia de las T_B con r_{PEDOT} , es posible retomar con la discusión del efecto cintura de avispa mostrado en la Figura 4-19. A $T = 10 \text{ K}$ los materiales compuestos con alto contenido de PEDOT:DBS presentan valores bajos de T_B , como se mostró recién, hecho que puede deberse a la presencia de dos subpoblaciones de NPM con diferentes valores de H_c . Es decir, el acoplamiento FM entre estas

dos subpoblaciones de NPM con diferente H_c , (mecanismo (i)), que también estaría contribuyendo al efecto cintura de avispa observado.

En conclusión, todos los estudios magnéticos encarados, junto con el análisis exhaustivo llevado a cabo, indican que el comportamiento magnético complejo observado en este tipo de compositos es debido a la presencia de diferentes tipos de interacciones magnéticas, cuya magnitud depende fuertemente del r_{EDOT} empleado en la síntesis de estos materiales. En la siguiente sección se reevaluará el rol del r_{EDOT} bajo condiciones tres veces más concentradas que las empeladas en la presente sección.

4.3. Efecto de la concentración total de reactivos

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al estudiar la influencia del aumento de la concentración total de reactivos en la preparación de los compositos PEDOT:DBS-Fe₃O₄ en las propiedades finales obtenidas. La concentración total de todos los reactivos se incrementó 3 veces respecto de la concentración empleada en la sección anterior. En este caso se exploraron dos relaciones molares EDOT : Fe₃O₄, denotadas como $r_{\text{EDOT},c}$ para diferenciarlas del caso diluido. Los materiales compuestos obtenidos en condiciones concentradas se sintetizaron empleado $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y 10. La notación principalmente empleada para denominar cada material enfatiza la $r_{\text{EDOT},c}$ empleada en la síntesis de los compositos:

- PEDOT:DBS-Fe₃O₄, $r_{\text{EDOT},c} = 5$
- PEDOT:DBS-Fe₃O₄, $r_{\text{EDOT},c} = 10$

Para realizar las comparaciones con los compositos estudiados en la sección anterior (en condiciones diluidas), dichos materiales se denotarán incluyendo un subíndice “d” al indicar la r_{EDOT} empleada: “ $r_{\text{EDOT},d}$ ”.

4.3.1. Caracterización de la morfología

En la Figura 4-22 se presentan las imágenes SEM de las nanopartículas de Fe₃O₄ y de los materiales compuestos PEDOT:DBS-Fe₃O₄. A partir de un primer análisis rápido, es posible observar que la morfología de los compositos obtenidos en condiciones concentradas depende fuertemente de la r_{EDOT} empleada, al igual que se observó para el caso diluido. Continuando, la morfología del composito preparado con $r_{\text{EDOT},c} = 10$ presenta una superficie lisa, similar a la observada para el PEDOT:DBS sin NPM (Figura 4-22). Comparando con los compositos preparados con $r_{\text{EDOT},d} = r_{\text{EDOT},c} = 5$, si bien las topología en ambos casos es similar, el composito con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ presenta una superficie relativamente más lisa respecto de lo hallado para el composito obtenido con $r_{\text{EDOT},d} = 5$ (Figura 4-10). Esta primera observación sugiere que, en el caso de las síntesis concentradas, aparentemente aumenta la cantidad de PEDOT:DBS con respecto al caso de las síntesis llevadas a cabo en condiciones diluidas a r_{EDOT} constante.

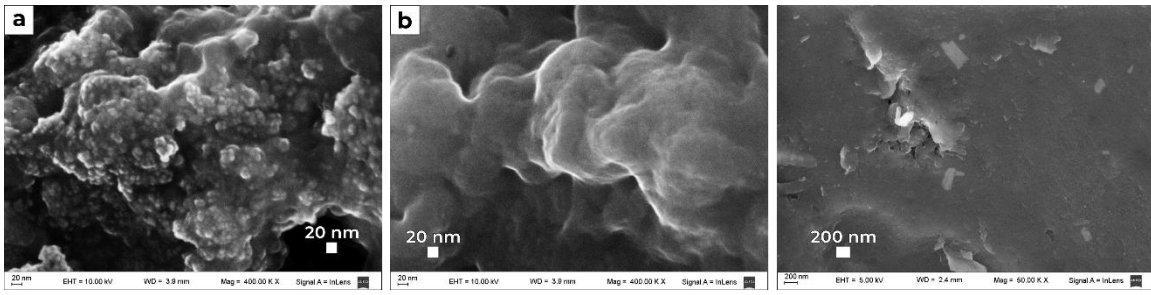


Figura 4-22: Imágenes SEM de los composites PEDOT:DBS-Fe₃O₄ obtenidos con (a) $r_{\text{EDOT},c} = 5$; (b) $r_{\text{EDOT},c} = 10$; y (c) del polímero PEDOT:DBS sin NPM.

Continuando con el análisis, es posible observar que en los sistemas preparados con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y 10 el polímero crece preferencialmente sobre la superficie de las NPM. Además, las NPM se distribuyen de forma heterogénea en la matriz polimérica. Estas características, también fueron observadas en los composites preparados en las condiciones diluidas. En el caso concentrado se observa mayor segregación de NPM y de polímero, dando lugar a regiones definidas dominadas por PEDOT:DBS o NPM definidas, a diferencia de lo observado en las preparaciones bajo condiciones diluidas.

Como puede observarse en la Figura 4-22, en el composite obtenido con $r_{\text{EDOT},c} = 10$, la dispersión de las NPM en la matriz polimérica es mucho mayor respecto a lo observado en el caso de los composites preparados con $r_{\text{EDOT},d} = 10$ (y menores), y $r_{\text{EDOT},c} = 5$. Para este composite, también se observó la formación de *clusters*, pero en este caso de pocas NPM, y también se hallaron NPM aisladas embebidas en la matriz de PEDOT:DBS. Para profundizar el análisis de la morfología y de las separaciones entre NPM, se estimaron las distancias entre las nanopartículas en los composites. En el caso de PEDOT:DBS-Fe₃O₄ preparado con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ la separación *inter-cluster* fue de (20 ± 10) nm. Por otro lado, para el composite obtenido con $r_{\text{EDOT},c} = 10$ la dispersión de NPM fue mayor y las distancias medias entre *clusters* y partículas aisladas, entre partículas aisladas, y entre *clusters* de NPM, fue (100 ± 30) nm. Es importante aclarar que la estimación de estos valores es poco precisa en gran parte debido a la heterogeneidad misma de la distribución de NPM en la matriz. Sin embargo, es sumamente interesante notar que las distancias medidas son sustancialmente mayores a las observadas en el caso de los composites preparados en condiciones diluidas. Esta observación indica que el empleo de condiciones concentradas en la preparación de los materiales compuestos da lugar a la formación de una mayor cantidad de PEDOT:DBS. Otro resultado sumamente llamativo fue que las distancias *intra-cluster* se mantienen prácticamente constantes (en el orden de los 2 nm) para todos los composites PEDOT:DBS-Fe₃O₄ independientemente de la concentración total y del r_{EDOT} empleados en la polimerización.

En base a las imágenes SEM de la Figura 4-22 se midieron los diámetros de las NPM empleando el *software ImageJ*. Los histogramas y las distribuciones obtenidas se presentan en la Figura 4-23, mientras que los parámetros asociados a dichas distribuciones se muestran en la Tabla 4-8.

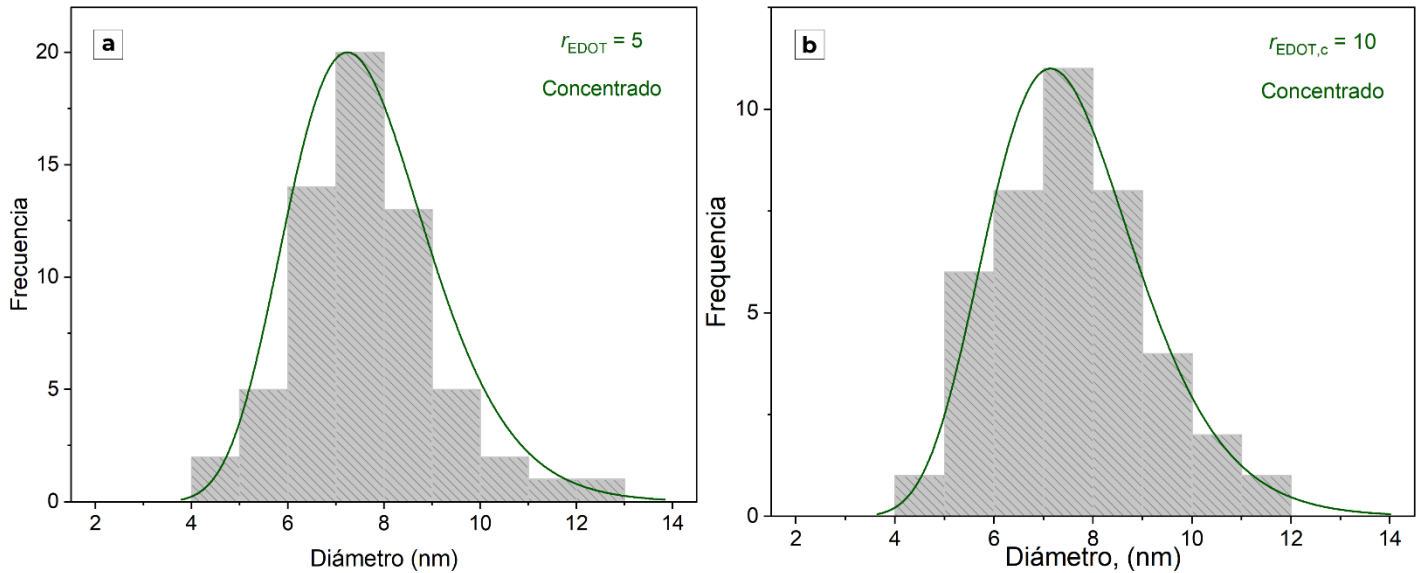


Figura 4-23: Histogramas y distribuciones de diámetros de las NPM de Fe_3O_4 en los materiales compuestos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con (a) $r_{EDOT,c} = 5$, (c) $r_{EDOT,c} = 10$.

En la Tabla 4-8 puede observarse que el diámetro medio y la moda del diámetro son similares a los obtenidos en el caso de las NPM precursoras. Al comparar los valores obtenidos para los composites preparados en las condiciones concentradas y diluidas, no se observó una variación importante de los parámetros estadísticos, dentro del error de la medición. Más aún, en el caso concentrado se obtuvo una $GSD = 1,2$, siendo este valor el mismo al hallado para la distribución de tamaños de las NPM en los composites obtenidos en las síntesis en condiciones diluidas.

En la Figura 4-24a se comparan las distribuciones de tamaño normalizadas obtenidas para los composites preparados con $r_{EDOT,c} = r_{EDOT,d} = 5$. Es posible observar que la distribución de tamaños en el caso del composite obtenido en condiciones concentradas presentó un ligero ensanchamiento en comparación al caso diluido: se obtuvo un $FWHM = 3,4$ para el composite obtenido con $r_{EDOT,c} = 5$, en comparación al $FWHM = 3,0$ obtenido para el composite preparado con $r_{EDOT,d} = 5$. Contrariamente, comparando los composites preparados con $r_{EDOT,c} = r_{EDOT,d} = 10$ (Figura 4-24b), la distribución de tamaños obtenida para el composite preparado con condiciones

concentradas resulta más estrecha que la del material preparado con condiciones diluidas: un $FWHM = 3,4$ para el caso concentrado en comparación al $FWHM = 3,7$ del caso diluido. Estos resultados muestran que no hay una tendencia clara del efecto de la concentración total y del r_{EDOT} en las variaciones observadas en las distribuciones de tamaños de las NPM en los materiales compuestos.

Tabla 4-8: Parámetros estadísticos de la distribución de diámetros de las NPM de Fe_3O_4 precursoras y en los composites PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{EDOT,c} = 5$ y 10 : diámetro medio (D_{TEM}), diámetro moda (D_m), desviación estándar (SD), ancho a media altura ($FWHM$), desviación estándar geométrica (GSD) e índice de polidispersión (IPD) obtenidos a partir de las imágenes de microscopía electrónica empleando el *software ImageJ*. Tamaños de muestreo $N \geq 50$ NPM.

Material	D_{NP} (nm)						
	D_{TEM}	D_m	SD	$FWHM$	GSD	IPD	
Fe_3O_4	7,7	7,4	1,2	3,0	1,2	0,025	
PEDOT:DBS- Fe_3O_4	$r_{EDOT,c} = 5$	7,7	7,3	1,5	3,4	1,2	0,038
	$r_{EDOT,c} = 10$	7,6	7,2	1,6	3,4	1,2	0,044

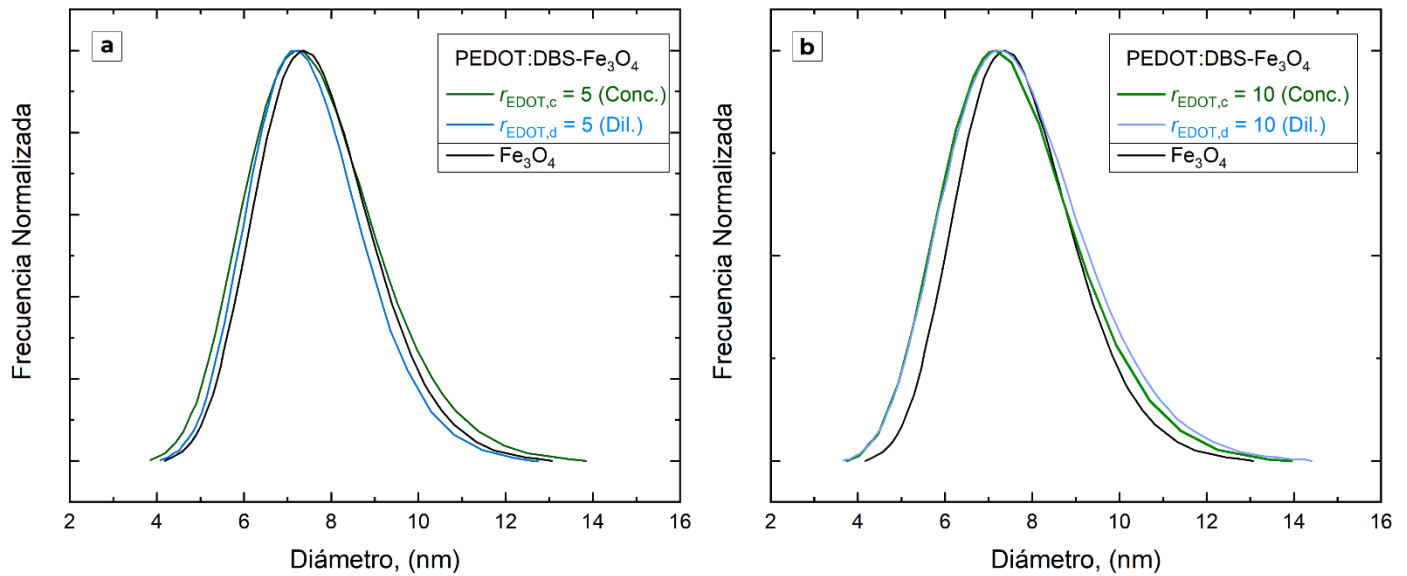


Figura 4-24: Distribuciones de diámetros normalizadas de las NPM de Fe_3O_4 precursoras y las que forman parte de los materiales compuestos preparados con condiciones diluidas y concentradas. Tamaños de muestreo $N \geq 50$ NPM.

La presencia de polímero, que crece preferencialmente en la superficie de las NPM, dificulta la determinación del diámetro de partícula, especialmente en las imágenes SEM. Entonces, la determinación del diámetro de las NPM presenta mayor error al medir las NPM en los compositos respecto de medir las NPM sin polímero. Este hecho contribuye al incremento observado en la *SD* de los diámetros de las NPM en los compositos. Por ende, independientemente de la concentración total y del r_{EDOT} empleados en la síntesis, las variaciones de tamaño estimadas son pequeñas, dentro del error de la medición (ver Tablas 4-2 y 4-7). Esto último sustenta fuertemente que, en la preparación de los materiales compuestos, dónde compiten la disolución de las NPM, debido al medio ácido, y la protección de las NPM, por parte del surfactante DBSA, se impone la protección de las NPM, con la consecuente conservación del tamaño de partícula.

4.3.2. Estructura y composición

4.3.2.1. Estudio de la composición

La composición de los materiales compuestos se determinó empleando espectroscopía de absorción atómica, bajo los mismos supuestos detallados en la Sección 4.2.2.1. En la Tabla 4-9 se presentan los resultados de composición obtenidos.

Tabla 4-9: Composición de los compositos PEDOT:DBS-Fe₃O₄, preparados en condiciones concentradas, en base al análisis del contenido de Fe llevado a cabo mediante espectroscopía de absorción atómica.

$r_{\text{EDOT},c}$	Composición de los compositos de PEDOT:DBS-Fe ₃ O ₄		
	% m/m, Fe	Fracción másica Fe ₃ O ₄ , $f_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	Proporción molar EDOT, \bar{f}_{EDOT}
5	10.1 ± 2.3	0.140 ± 0.036	10 ± 3
10	3.2 ± 0.4	0.044 ± 0.005	35 ± 4

En primer lugar se observa que el contenido de polímero en los materiales compuestos aumenta con $r_{\text{EDOT},c}$ según evidencia el incremento en la proporción molar \bar{f}_{EDOT} y la reducción de la fracción másica $f_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ obtenidos. Del mismo modo, se observó un incremento en estos dos factores con el aumento de la $r_{\text{EDOT},d}$ en el caso de las síntesis realizadas en las condiciones diluidas (Tabla 4-3). Sin embargo, hay dos aspectos sumamente llamativos: el primero es que para los compositos preparados con condiciones concentradas, la \bar{f}_{EDOT} obtenida fue significativamente mayor que la $r_{\text{EDOT},c}$ original empleada en la síntesis, contrario a lo observado para los compositos preparados en condiciones diluidas. En particular, para el composito PEDOT:DBS-Fe₃O₄ preparado con $r_{\text{EDOT},c} = 5$, la \bar{f}_{EDOT} obtenida duplicó a la $r_{\text{EDOT},c}$ original, y en el caso del composito obtenido con $r_{\text{EDOT},c} = 10$ la

\bar{r}_{EDOT} obtenida fue 3,5 veces mayor que la respectiva $r_{\text{EDOT},c}$. Esta relación de valores ($\bar{r}_{\text{EDOT}} / r_{\text{EDOT},c}$) debe analizarse teniendo en cuenta tres factores relevantes de la polimerización de EDOT:

1. La polimerización del EDOT no finaliza luego de las 3 hs empleadas en las síntesis,
2. Como se mencionó en la Sección 4.2.2.1, en los lavados se pierde material, tanto NPM de Fe_3O_4 como monómeros de EDOT sin reaccionar y oligómeros de PEDOT de cadena corta, y
3. Al aumentar la concentración de los reactivos se alcanza un mayor grado de avance de la polimerización a igual tiempo de síntesis.

Teniendo en cuenta estos factores, las relaciones $\bar{r}_{\text{EDOT}}/r_{\text{EDOT},c}$ observadas podrían explicarse considerando que en el caso de los compositos preparados con mayor concentración total de reactivos, la proporción de EDOT y oligómeros remanentes en suspensión luego de las 3 hs de reacción es significativamente bajo, y en particular mucho menor que en el caso de los compositos preparados en condiciones diluidas. Entonces, durante los lavados posteriores a las síntesis realizadas en condiciones más concentradas se perdería un menor número de moles de material orgánico (EDOT y oligómeros) respecto de los moles de Fe_3O_4 , en comparación a la síntesis realizada en condiciones diluidas. Esto es consistente con la menor coloración de los sobrenadantes que se observó durante los lavados de los compositos obtenidos en condiciones más concentradas.

En este punto es importante señalar cómo la r_{EDOT} y la concentración total de reactivos en la síntesis, si bien incrementan el contenido total de polímero en los compositos, ambas influyen de manera distinta en la composición final de los materiales obtenidos. En conclusión, a igual r_{EDOT} , el empleo de condiciones concentradas para la preparación de compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 da lugar a materiales con mayor contenido de polímero en comparación a los materiales preparados en condiciones diluidas, hecho que podría explicarse como debido a la formación de cadenas poliméricas más largas e insolubles.

4.3.2.2. Difracción de rayos X

Los patrones de DRX de los compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 preparados con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y 10 se presentan en la Figura 4-25. Para comparar, se incluyeron también los DRX de las NPM de Fe_3O_4 solas y del composito PEDOT:DBS- Fe_3O_4 preparado con $r_{\text{EDOT},d} = 5$. Para el composito obtenido con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ puede observarse el mismo patrón de DRX de las NPM de Fe_3O_4 precursoras, con el agregado de la banda ancha a bajo ángulo ($2\theta \sim 20$ - 25°).

Esta banda ancha también está presente en el compuesto obtenido con $r_{\text{EDOT},d} = 5$ y se atribuye al PEDOT:DBS poco cristalino. Por otro lado, la banda ancha a bajo ángulo es mucho más significativa para el compuesto preparado con $r_{\text{EDOT},c} = 10$, hecho que puede atribuirse a una mayor proporción de PEDOT:DBS en este material, en concordancia con lo observado en las imágenes SEM y en los estudios composicionales. Sin embargo, a pesar de que el pico de PEDOT:DBS domina el difractograma del compuesto obtenido con $r_{\text{EDOT},c} = 10$, es posible observar el pico (311) correspondiente al Fe_3O_4 . La presencia de este pico, que, si bien es mucho menos intenso que la banda amorfa, confirma la presencia de NPM cristalinas en este material.

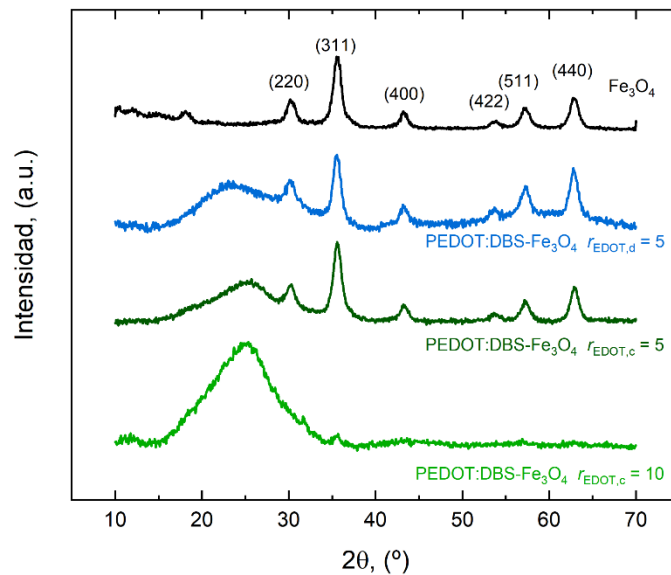


Figura 4-25: Patrones de DRX de las NPM de Fe_3O_4 y de los composites PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y 10 , y $r_{\text{EDOT},d} = 5$.

Se determinó el parámetro de red para las NPM en los composites, ajustando los picos (311) de los difractogramas empleando distribuciones *lorentzianas*. A partir de esto, se encontró el parámetro de red $a = b = c = 8.345 \text{ \AA}$, siendo ligeramente menor al encontrado en las condiciones diluidas ($a = 8.370 \text{ \AA}$).

Continuando con el análisis, se determinaron los diámetros de cristalita (d_c) para los composites de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 preparados con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y 10 , empleando la Ecuación (3-1) según se indicó en la Sección 3.2.2, ajustando mediante una distribución *lorentziana* el pico (311). Es importante señalar que debido a la gran proporción de polímero en los composites preparados en condiciones concentradas, los ajustes *lorentzianos* son de menor calidad que los ajustes realizados en el caso de los composites preparados con condiciones diluidas,

en especial para el composito obtenido con $r_{\text{EDOT},c} = 10$. Sin embargo, en ambos casos fue posible determinar los d_c , siendo los valores promedio obtenidos los siguientes: $d_c = (7.7 \pm 0.4)$ nm para $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y $d_c = (7.9 \pm 0.6)$ nm para $r_{\text{EDOT},c} = 10$. Como puede verse, ambos valores medios son cercanos a los diámetros de partícula obtenidos por SEM para estos materiales. A su vez, los valores son similares a los hallados para las NPM de Fe_3O_4 precursoras.

El análisis de DRX permitió determinar que los compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos en condiciones concentradas conservan la cristalinidad y el tamaño de cristalita en el proceso de polimerización. También indica que, efectivamente, el empleo de condiciones concentradas en la preparación de los compositos da lugar a la formación de una mayor cantidad de PEDOT:DBS en los materiales obtenidos.

4.3.2.3. Espectroscopía infrarroja

Los espectros de FTIR de los compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 preparados con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y 10 se muestran en la Figura 4-26. En la misma figura se incluyeron, a modo de comparación, los espectros de DBSA, PEDOT:DBS y Fe_3O_4 . En primer lugar, puede verse en los compositos tanto las bandas correspondientes al PEDOT:DBS (en la región $1400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$) como las bandas de las NPM de Fe_3O_4 (región $800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$). En todos los casos se observa una alta intensidad las bandas correspondientes al PEDOT:DBS respecto de la intensidad de los modos Fe-O, consistente con la elevada f_{EDOT} de estos materiales. Siguiendo con el análisis, es importante señalar que en los compositos preparados con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y 10 la intensidad relativa entre las bandas correspondientes al PEDOT y las bandas del DBSA, por ejemplo, la relación A_{1345}/A_{1359} , es constante entre los compositos. Esto indicaría que la relación EDOT/DBS es independiente de la $r_{\text{EDOT},c}$ empleada. Este resultado es similar a lo hallado para los compositos de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 preparados en condiciones diluidas (Figura 4-12).

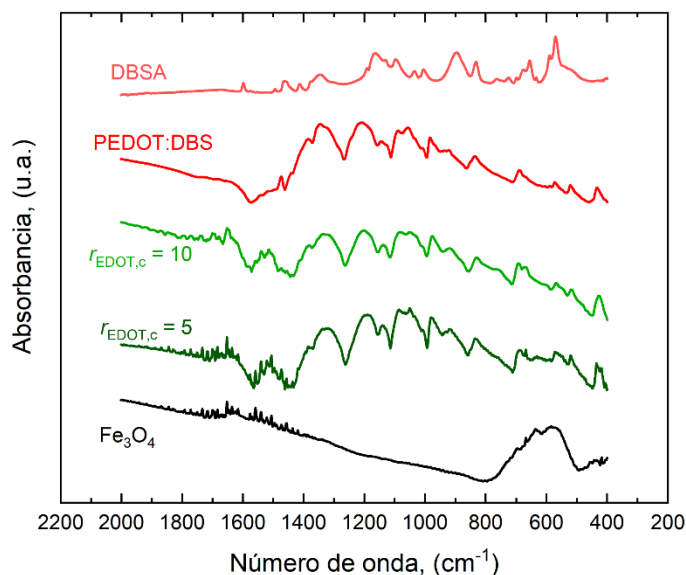


Figura 4-26: Espectros FTIR de DBSA, de PEDOT:DBS, de Fe_3O_4 , y de los compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{EDOT,c} = 5$ y 10.

Para profundizar el análisis del efecto de la concentración de los reactivos empleada en las preparaciones, se presentan en la Figura 4-27 los espectros FTIR de los compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 preparados con $r_{EDOT,c} = r_{EDOT,d} = 5$. Un resultado sumamente llamativo se asocia a la relación de absorbancias A_{1512}/A_{1330} . Como fue mencionado en la Sección 4.2.2.3, la banda ubicada en $\sim 1512\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a la estructura aromática del anillo tiofeno, mientras que la de 1330 cm^{-1} corresponde a la forma quinoidea. Esta relación presenta un valor mínimo para el PEDOT:DBS, lo cual indica que se encuentra favorecida la forma quinoidea en este caso. Conforme disminuye r_{EDOT} , la relación A_{1512}/A_{1330} se incrementa indicando que la forma aromática es más estable en los materiales compuestos. Sin embargo, esta relación se mantiene prácticamente constante al variar la concentración total de reactivos empleada en la preparación de los compositos. Esto muestra que, en las condiciones exploradas, la relación entre la estructura quinoidea/aromática depende del r_{EDOT} , independientemente de la concentración total de reactivos empleada en la síntesis.

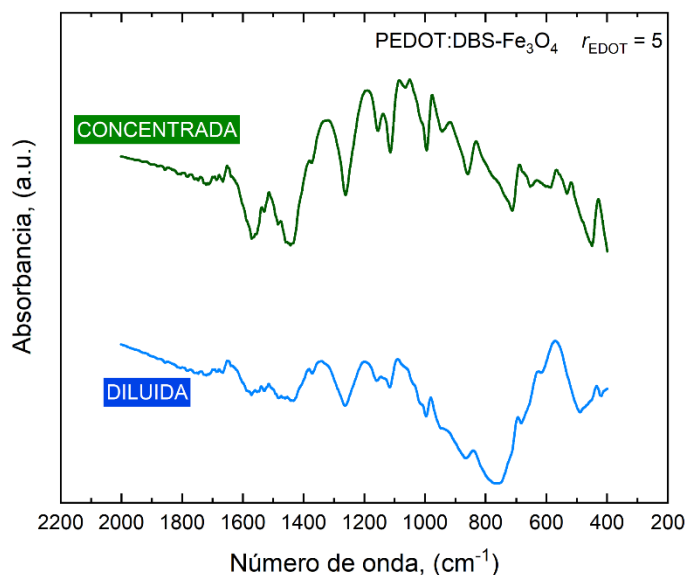


Figura 4-27: Espectros FTIR de los compositos PEDOT:DBS-Fe₃O₄ obtenidos con $r_{EDOT,c} = r_{EDOT,d} = 5$.

4.3.3. Propiedades eléctricas

En la Tabla 4-10 se presentan los valores de conductividad eléctrica obtenidos para los compositos PEDOT:DBS-Fe₃O₄ preparados con $r_{EDOT,c} = 5$ y 10, junto con los valores para $r_{EDOT,d} = 5$ y 10 incluidos a modo de comparación. Como puede verse, existe una gran influencia de la concentración total empleada en las síntesis en los valores de conductividad eléctrica obtenidos. Específicamente, en el caso del composito preparado con $r_{EDOT,c} = 5$, la conductividad eléctrica resulta aproximadamente diez veces mayor que en $r_{EDOT,d} = 5$. Para el caso del composito preparado con $r_{EDOT,c} = 10$, la conductividad aumenta incluso más de diez veces respecto de la conductividad del composito obtenido con $r_{EDOT,d} = 10$. Es importante señalar que para los compositos preparados en condiciones más concentradas también hay un marcado efecto de la r_{EDOT} en la conductividad obtenida: nuevamente se comprueba que al incrementar el r_{EDOT} , aumenta la conductividad eléctrica del material compuesto.

Tabla 4-10: Conductividades eléctricas del PEDOT:DBS y de los compositos PEDOT:DBS-Fe₃O₄.

Composito	Material		Conductividad, (S cm ⁻¹)
	Condiciones de síntesis	r_{EDOT}	
PEDOT:DBS-Fe ₃ O ₄	Concentradas	10	$1,2 \times 10^{-1}$
		5	$5,2 \times 10^{-2}$
	Diluidas	10	$8,6 \times 10^{-3}$
		5	$4,6 \times 10^{-3}$

Puesto que a mayor r_{EDOT} y/o concentración total empleados en la síntesis, mayor es la f_{EDOT} en el material resultante, en base a los resultados obtenidos por espectroscopía de absorción atómica, el incremento de la conductividad al incrementar r_{EDOT} , y/o la concentración total de reactivos, se debe principalmente al aumento en el contenido total de polímero. Además, que con una mayor concentración inicial de EDOT en la síntesis podrían formarse de cadenas poliméricas más largas, lo cual podría resultar en un mejor empaquetamiento de las cadenas en el material sólido con la consecuente mejora en la *hopping* intercatenario de los portadores de carga. De hecho, como se mencionó anteriormente en la Sección 4.3.2.1, el uso de soluciones concentradas para la polimerización de EDOT da lugar a la formación de un PEDOT altamente insoluble, observación que resulta compatible con la obtención de cadenas poliméricas de mayor peso molecular. Por lo tanto, el incremento en la conductividad eléctrica de los compuestos $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y 10 en comparación con los obtenidos en con $r_{\text{EDOT},d} = 5$ y 10 puede atribuirse a una mayor proporción de PEDOT y también a la obtención de cadenas poliméricas más largas.

4.3.4. Propiedades magnéticas

Las curvas $M(H)$ de los compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y 10 fueron determinadas a temperatura ambiente (Figuras 4-28 y 4-29) en la región ± 1 T, mientras que a 10 K (Figuras 4-30 a 4-34) en la región $\pm 5,0$ T. Como puede observarse en la Figura 4-28, los compositos muestran comportamiento superparamagnético al igual que las NPM precursoras empleadas en la preparación. En la Tabla 4-11 se presentan los valores de las magnetizaciones máximas obtenidos, y los valores de M_s estimados empleando la Ecuación (4-8) de la Ley Simplificada de Aproximación a la Saturación. Los ajustes obtenidos se presentan en la Figura 4-29. También, a partir de las composiciones determinadas por espectrometría de absorción atómica se determinaron los valores de M_{max} y M_s por gramo de NPM (Tabla 4-11).

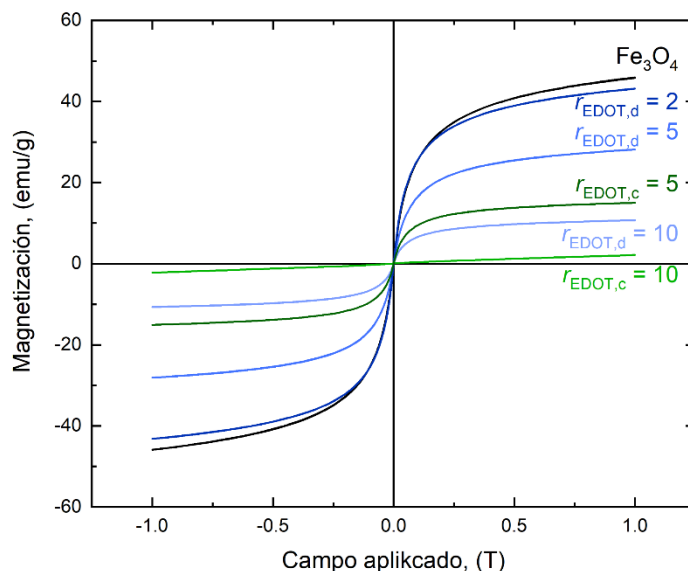


Figura 4-28: Curvas $M(H)$ determinadas a temperatura ambiente para las NPM de Fe_3O_4 y los composites PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y 10 ; y curvas $M(H)$ para $r_{\text{EDOT},d} = 2, 5$ y 10 incluidas con fines comparativos.

Tabla 4-11: Parámetros magnéticos obtenidos a partir de las curvas $M(H)$ medidas a temperatura ambiente (T. amb.) y a 10 K para las NPM de Fe_3O_4 y para los composites de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 preparados con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y 10 . N/A = no aplica.

Material	PEDOT:DBS- Fe_3O_4				Fe_3O_4	
	$r_{\text{EDOT},c} = 10$		$r_{\text{EDOT},c} = 5$		R.T.	10 K
Temperature	R.T.	10 K	R.T.	10 K	R.T.	10 K
M_{max} (emu/g)	2,2	4,0	15,0	24,0	45,9	71,0
M_s (emu/g)	4	5	17	25	54	76
H_c (10^{-4} T)	N/A	111	N/A	89	N/A	247
M_r (emu/g)	N/A	1,36	N/A	3,68	N/A	14,55
M_r/M_{max}	N/A	0,340	N/A	0,153	N/A	0,205
M_r/M_s	N/A	0,272	N/A	0,147	N/A	0,91
$M_s/f_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	90 ± 10	112 ± 12	118 ± 10	178 ± 52	45,9	71,0

Es importante señalar que, a igual r_{EDOT} , los composites obtenidos en condiciones concentradas presentaron menor M_{max} que los composites preparados en condiciones diluidas (Tabla 4-6). Esta disminución en la M_{max} es

esperable teniendo en cuenta la gran diferencia en el contenido de polímero en los materiales preparados en condiciones concentradas respecto de los obtenidos en condiciones diluidas. La misma tendencia se halló al comparar las M_s . La tendencia en la M_s (y M_{max}) refleja el efecto de dilución de las NPM en la matriz polimérica no magnética. Sin embargo, al calcular las M_s por unidad de masa magnética ($M_s/f_{Fe_3O_4}$), la saturación por gramo de NPM es mayor a la encontrada para las NPM solas, lo que muestra que la respuesta magnética no es la que resulta de la simple dilución de las NPM en la matriz polimérica. La diferencia entre lo que se esperaba por simple dilución y la respuesta medida puede deberse a la presencia de distinto tipo de interacciones (RKKY, dipolares, intercambio), tal cual se discutió en el caso de los compositos obtenidos con condiciones diluidas.

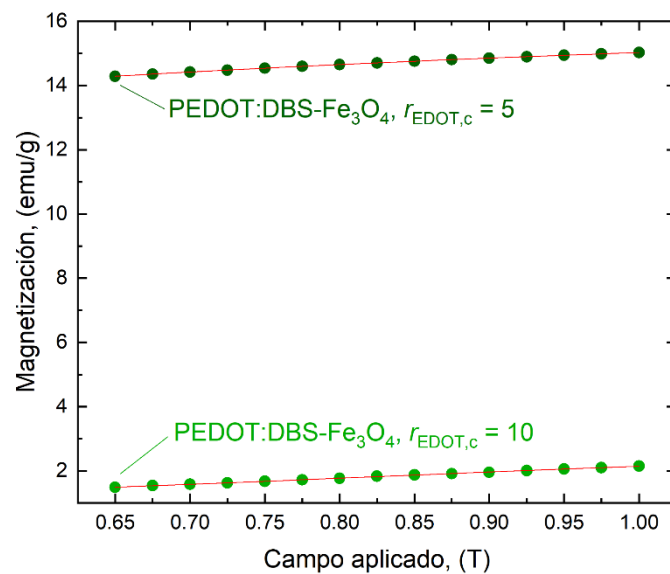


Figura 4-29: Ajustes de las curvas de magnetización a temperatura ambiente en la región de campos altos (> 0,65 T) utilizando la Ley Simplificada de la Aproximación a la Saturación, para las NPM de los compositos de PEDOT:DBS-Fe₃O₄ obtenidos con $r_{EDOT,c} = 5$ y 10.

Para los compositos PEDOT:DBS-Fe₃O₄ preparados en condiciones concentradas se determinaron las curvas $M(H)$ a 10 K (Figura 4-29) y las curvas de primera magnetización, CPM, a 10 K determinadas a partir de la muestra desmagnetizada (Figura 4-30). También, se estimó la M_s para las curvas medidas a 10 K, mediante la Ley Simplificada de Aproximación a la Saturación empleando la Ecuación (4-8). Los ajustes se presentan en la Figura 4-31. Los resultados se incluyeron en la Tabla 4-11.

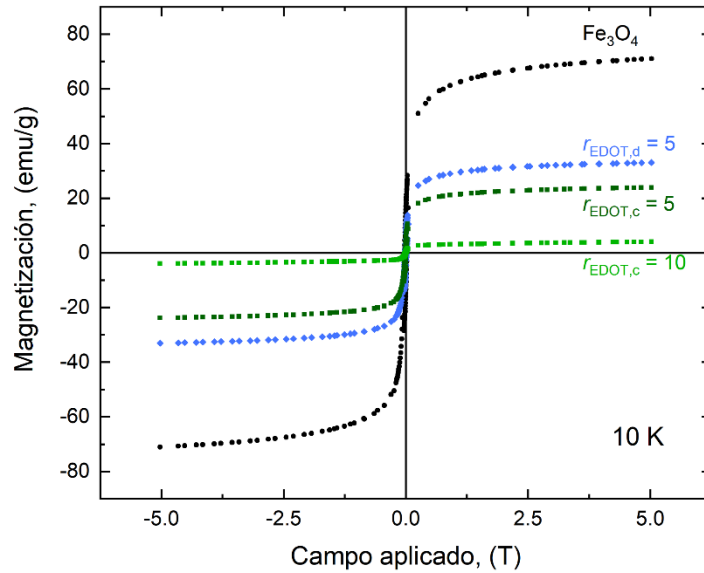


Figura 4-30: Curvas $M(H)$ determinadas a 10 K para las NPM de Fe_3O_4 y para los compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y 10; y $r_{\text{EDOT},d} = 5$ incluida con fines comparativos.

Continuando con el análisis, los valores de M_s obtenidos de las curvas medidas a 10 K para los compositos de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 sintetizados en condiciones concentradas fueron mayores que los valores de M_s de los compositos obtenidos a temperatura ambiente. Como se mencionó en la Sección anterior, el incremento del M_s al disminuir la temperatura podría atribuirse a la ganancia en el orden de espín en la superficie del Fe_3O_4 MNP con la reducción de la energía térmica del sistema [18], [184]. Además, a temperatura ambiente, las curvas $M(H)$ se determinaron solo hasta 1 T, donde las muestras están lejos de alcanzar la saturación. Esto podría contribuir a la subestimación de la M_s por Ley Simplificada de Aproximación a la Saturación, tal cual se comentó en la sección anterior.

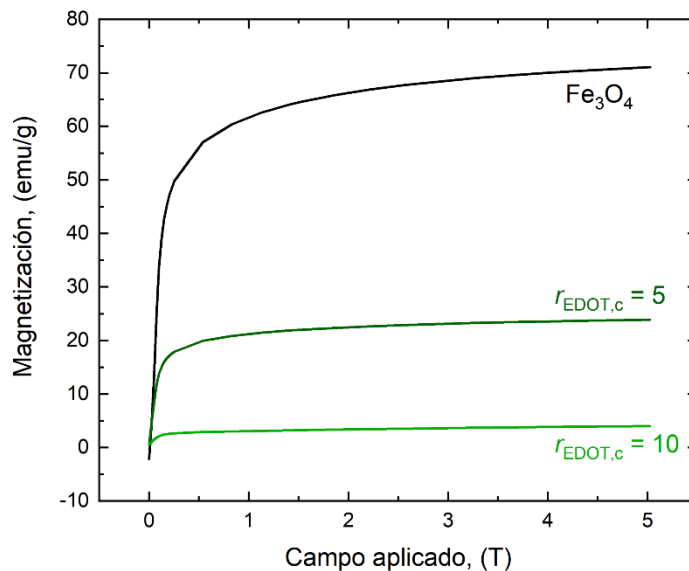


Figura 4-31: Curvas CPM determinadas a 10 K para las NPM de Fe₃O₄ y los composites PEDOT:DBS-Fe₃O₄ obtenidos con $r_{EDOT,c} = 5$ y 10.

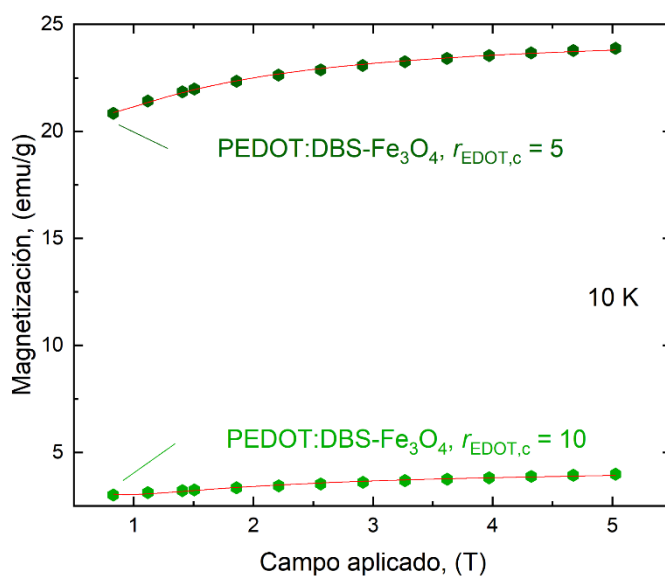


Figura 4-32: Ajustes de las curvas de magnetización a 10 K en la región de campos altos ($> 2,75$ T) utilizando la Ley Simplificada de la Aproximación a la Saturación, para los composites de PEDOT:DBS-Fe₃O₄ obtenidos con $r_{EDOT,c} = 5$ y 10.

En las Figuras 4-33 y 4-34 se presentan las vistas ampliadas de las curvas M(H) obtenidas a 10 K, en las regiones de campo $\pm 0,3$ T y $\pm 0,5$ T, respectivamente, para los composites PEDOT:DBS-Fe₃O₄ sintetizados en condiciones concentradas (en la Figura 4-34 se incluyó también la curva M(H) del compuesto PEDOT:DBS-Fe₃O₄ $r_{EDOT,d} = 5$ a modo comparativo, y también un *inset* de la M(H) del compuesto obtenido con $r_{EDOT,c} = 10$ en la región $\pm 0,2$ T).

En primer lugar, se observa que las curvas de $M(H)$ presentan coercitividad a 10 K, por lo que es evidente que a esta temperatura una población importante de las NPM en las muestras se encuentra en el régimen bloqueado. Los valores H_c y M_r obtenidos a 10 K se incluyeron en la Tabla 4-11. Además, el H_c , la M_r y la M_s obtenidas a 10 K muestran una fuerte dependencia con la r_{EDOT} y con la concentración total empleada en la síntesis. Recordando los resultados presentados en la Sección 4.2, los compuestos preparados en condiciones diluidas mostraron una reducción de H_c , M_r y M_s a medida que aumenta r_{EDOT} . Para los compositos preparados con condiciones concentradas también se observó una reducción de M_r y M_s al aumentar $r_{\text{EDOT},c}$. Sin embargo, el composito PEDOT:DBS-Fe₃O₄ preparado con $r_{\text{EDOT},c} = 10$ presentó un campo coercitivo ($H_c = 0,0111$ T) mayor que el del composito preparado con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ ($H_c = 0,089$ T), oponiéndose a la tendencia en el H_c observada para los compositos obtenidos en condiciones diluidas. El valor anómalo de H_c para un composito con gran proporción de polímero respecto de NPM es un resultado sumamente llamativo. Si se considera únicamente el aumento en la separación partícula-partícula a medida que el contenido de polímero también aumenta, la magnitud de las interacciones dipolares disminuye, dando lugar a una reducción en H_c , tal cual se discutió cuando se presentaron los resultados para los compositos preparados en condiciones diluidas. Entonces, este aumento en H_c en el caso del composito preparado con $r_{\text{EDOT},c} = 10$ sugiere que otro tipo de interacciones están jugando un rol importante, determinando el comportamiento observado. En particular, como H_c depende de M_s , este punto anómalo pone de manifiesto la influencia de las interacciones de tipo RKKY en este material, ya que las mismas afectan el valor de M_s , tal como se discutió en la sección anterior. Es decir, los resultados obtenidos hasta acá siguen mostrando la presencia de distinto tipo de interacciones en estos materiales, las cuales pueden ser moduladas variando tanto r_{EDOT} como la concentración de reactivos empleada en la preparación de los compositos PEDOT:DBS-Fe₃O₄.

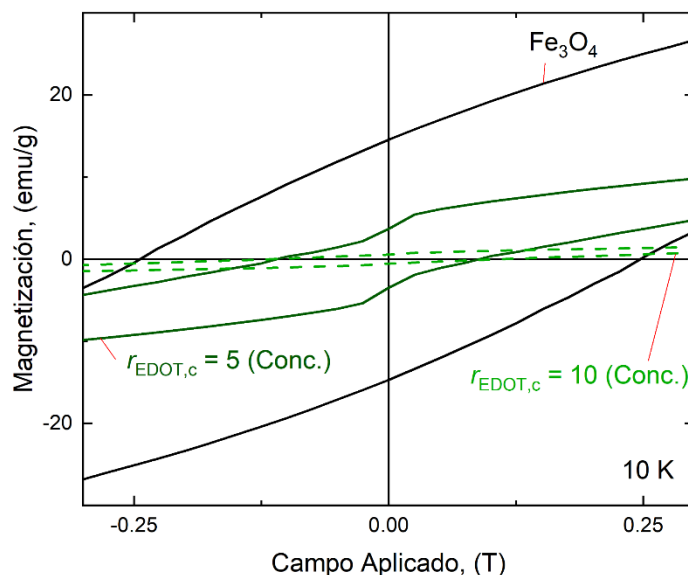


Figura 4-33: Ampliación en la región $\pm 0,3$ T de las curvas $M(H)$ determinadas a 10 K para las NPM de Fe_3O_4 y los composites PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y 10.

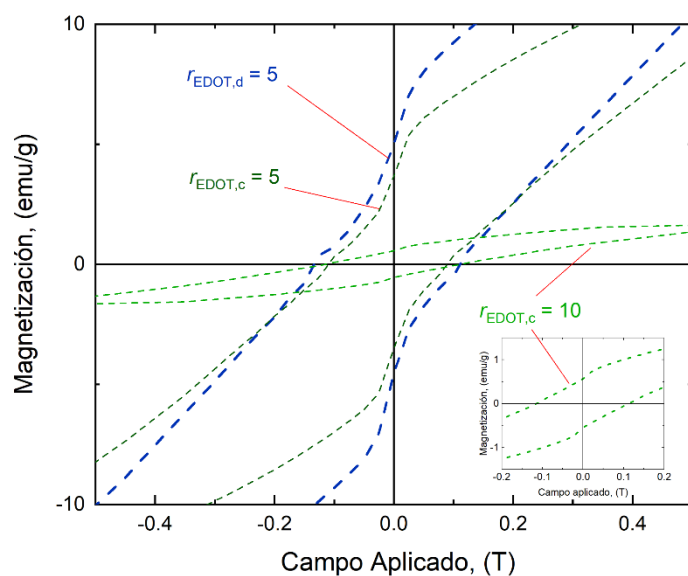


Figura 4-34: Ampliación en la región $\pm 0,45$ T de las curvas $M(H)$ determinadas a 10 K para las NPM de Fe_3O_4 y los composites PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y 10. Con fines comparativos se incluyó la curva del composite PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenido con $r_{\text{EDOT},d} = 5$. *Inset:* ampliación en la región $\pm 0,2$ T de las curvas $M(H)$ del composite PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenido con $r_{\text{EDOT},c} = 10$.

Continuando con el análisis de las Figuras 4-33 y 4-34 puede observarse que, al igual que en el caso de los composites preparados con condiciones diluidas (Sección 4.2.4), las curvas de histéresis a 10 K presentan el efecto cintura de avispa. Entonces, nuevamente se pone de manifiesto la presencia de interacciones dipolares y de

intercambio (posiblemente de tipo RKKY), y que las mismas deben ser consideradas a la hora de intentar explicar el comportamiento magnético observado en estos materiales, y en cómo varían con las condiciones de síntesis empleadas. Comparando las curvas de la Figura 4-33 para los composites con $r_{EDOT,d} = r_{EDOT,c} = 5$, no se observan diferencias significativas en la constricción de dichas curvas a campos magnéticos bajos. Este hecho indica que el efecto cintura de avispa se pone de manifiesto a partir de una dada proporción de PEDOT en los composites, a partir de la cual no parece tener un efecto influyente en la constricción de las curvas $M(H)$ a campos bajos.

Con el objetivo de profundizar la caracterización, se determinó la dependencia de la magnetización con la temperatura, $M(T)$, para las NPM de Fe_3O_4 y para los composites PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos en condiciones concentradas (Figura 4-35). Se midieron las curvas $M(T)$ entre 10 K y 320 K en condiciones ZFC y condiciones FC, esta última aplicando un pequeño campo externo (0,01 T).

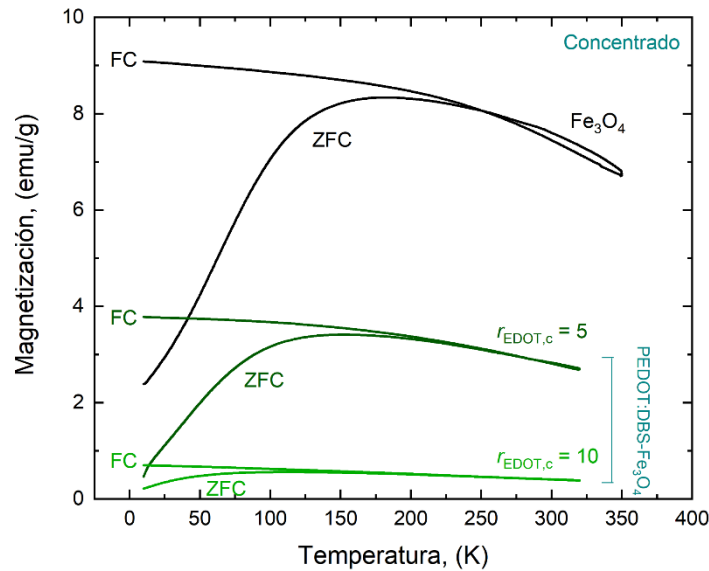


Figura 4-35: Curvas ZFC/FC de las NPM de Fe_3O_4 y de los composites PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{EDOT,c} = 5$ y 10.

Las curvas FC/ZFC de los composites obtenidos en las condiciones de síntesis concentradas son similares a las curvas FC/ZFC de los composites obtenidos en las condiciones diluidas (discutidas en la Sección 4.3.4, Figura 4-20). Como puede verse en la Figura 4-35 las FC de los composites obtenidos con $r_{EDOT,c} = 5$ y 10 crecen monótonamente al disminuir la temperatura, mientras que las curvas ZFC presentan un máximo local. La

respuesta ZFC/FC muestra, en todos los casos, el régimen bloqueado a temperaturas bajas por debajo del *splitting* de las curvas, y el régimen desbloqueado a temperaturas más altas, dónde las curvas ZFC, FC se superponen.

Aquí también se intentaron explicar los cambios en las curvas ZFC/FC mediante el uso del modelo clásico propuesto por S-W para partículas superparamagnéticas no interactuantes. Cabe mencionar, que ni siquiera para el caso del composito PEDOT:DBS-Fe₃O₄ preparado con $r_{\text{EDOT},c} = 10$, donde las imágenes SEM denotaron la presencia de NPM solitarias dentro de la matriz polimérica, se pudieron describir satisfactoriamente las curvas ZFC/FC experimentales. Es decir, aún en el caso de mayor dilución de las NPM en la matriz de PEDOT:DBS, la presencia de interacciones magnéticas sigue jugando un rol importante en los compositos PEDOT:DBS-Fe₃O₄ preparados. Por otro lado, el modelo propuesto por Fabris [188], que como se comentó en la sección anterior incluye a las interacciones magnéticas a través de un campo magnético efectivo constante, tampoco arrojó ajustes satisfactorios.

Nuevamente, estos análisis confirman una fuerte y compleja influencia de diferentes tipos de interacciones entre partículas (RKKY y dipolares, entre otras) en los compositos de PEDOT:DBS-Fe₃O₄ sintetizados en esta tesis. De esta manera, a continuación, se presenta un análisis semicuantitativo de los resultados, tal cual se realizó en el caso de los compositos preparados con condiciones diluidas (Tabla 4-7).

En la Figura 4-36 se presentan las distribuciones de las temperaturas de bloqueo obtenidas para nanopartículas de Fe₃O₄ y para los materiales compuestos PEDOT:DBS-Fe₃O₄ preparados con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y 10. A su vez, en la Figura 4-37 se comparan las curvas normalizadas para los compositos obtenidos con $r_{\text{EDOT},c} = r_{\text{EDOT},d} = 5$ (Figura 4-37a) y $r_{\text{EDOT},c} = r_{\text{EDOT},d} = 10$ (Figura 4-37b).

El ancho de las distribuciones de T_B y su posición muestra una fuerte dependencia con el $r_{\text{EDOT},c}$ empleado en la preparación de los compositos. Al igual que se observó para el caso diluido, las distribuciones de T_B se afinan y se desplazan a menores temperaturas al aumentar la r_{EDOT} (en este caso $r_{\text{EDOT},c}$) empleada en la síntesis, es decir, con el aumento en el contenido de polímero en el material. Esto puede deberse a que, con el incremento de polímero, las distancias entre las NPM aumentan considerablemente con la consecuente disminución en la intensidad de las interacciones magnéticas.

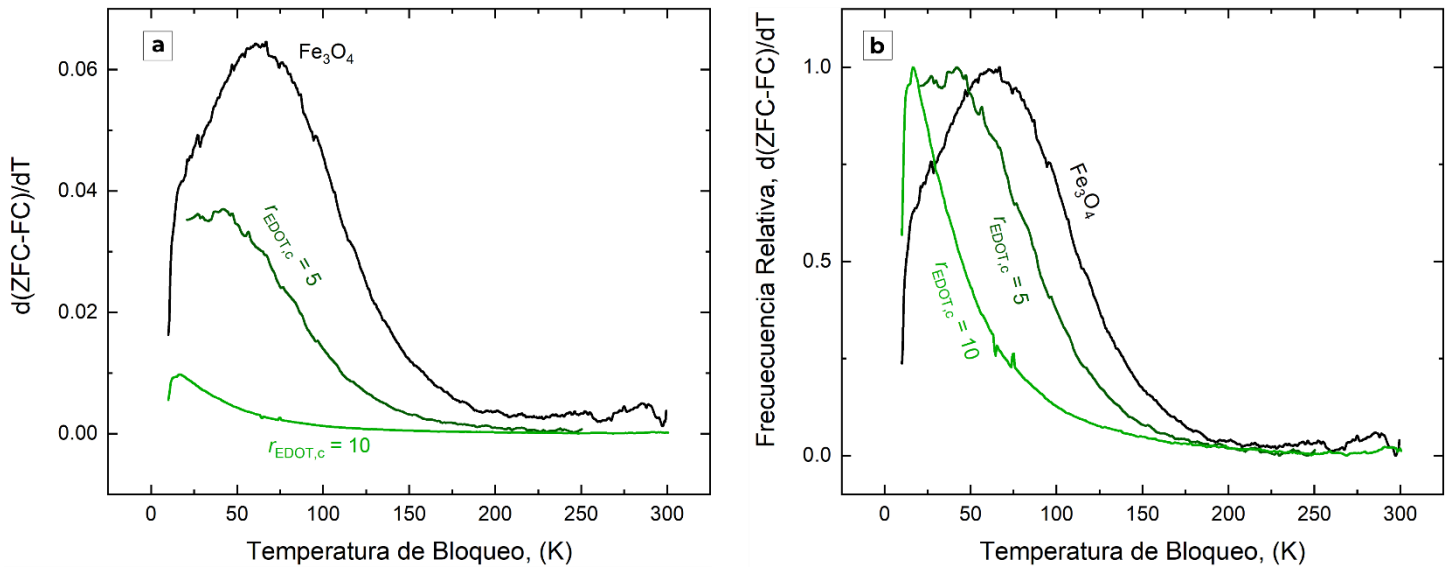


Figura 4-36: (a) Distribución de las T_B obtenidas a partir de las curvas ZFC/FC de las NPM de Fe_3O_4 y de los compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 preparados con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y 10. (b) Distribución de las T_B normalizadas para las NPM de Fe_3O_4 y los compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y 10.

Cabe señalar que la forma de distribución de T_B en todos los casos se desvía de la forma *lognormal* que se espera para un conjunto de NPM no interactuantes, uniaxiales y monodominio [190]. Para hacer énfasis en esta cuestión, se normalizó por su moda la distribución de T_B del compuesto preparado con $r_{\text{EDOT},c} = 10$ y se comparó con la distribución *lognormal* de la distribución de tamaño de NPM, también normalizada por su moda (ver *inset* en la Figura 4-37b). Mamiya et al. [190] reportaron que para NPM no interactuantes estas dos curvas normalizadas deberían superponerse. Sin embargo, en nuestro caso, esto no ocurre, incluso para el compuesto con mayor cantidad de polímero y mayor separación entre partículas para el cual, *a priori*, no se esperaba la presencia de interacciones. Este hecho resalta la importancia de considerar la presencia de interacciones magnéticas incluso en el compuesto con alta dilución de NPM en la matriz polimérica, puesto que las interacciones, además de presentes, tienen un rol en la definición de las propiedades de los materiales compuestos.

Para los compositos obtenidos en condiciones concentradas se determinaron K_{eff} y K'_{eff} a partir de las Ecuaciones (4-10) y (4-11). Los valores obtenidos se presentan Tabla 4-12. Es posible observar que las constantes K_{eff} y K'_{eff} aumentan a medida que disminuye el $r_{\text{EDOT},c}$, y por ende, con la disminución del contenido de PEDOT:DBS. Comparando los valores de K_{eff} y K'_{eff} para los compositos preparados con $r_{\text{EDOT},c} = r_{\text{EDOT},d} = 5$, puede observarse que las constantes son menores para el compuesto obtenido en condiciones concentradas (con mayor contenido de PEDOT:DBS). La misma tendencia se observa al comparar la pareja de compositos obtenidos con

$r_{EDOT,c} = r_{EDOT,d} = 10$. Al igual que se discutió en el análisis de las T_B , el cambio en las constantes anisotrópicas de los compositos está íntimamente ligada a la variación de la distancia entre las NPM: a mayor contenido de polímero, mayor es la distancia media entre partículas y menor es la constante de anisotropía del material.

La dependencia de la T_B y las constantes de anisotropía muestran que es posible sintonizar las interacciones magnéticas presentes en el material desde la síntesis modificando el r_{EDOT} o la concentración total de las especies en la reacción de polimerización.

Tabla 4-12: Moda de las temperaturas de bloqueo ($T_{B,M}$) y constantes efectivas de anisotropía para las NPM de Fe_3O_4 y compositos de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos en condiciones concentradas.

Material		$T_{B,M}$ (K)	Constantes efectivas de anisotropía	
			K_{eff} (KJ/m ³)	K'_{eff} (KJ/m ³)
PEDOT:DBS- Fe_3O_4	$r_{EDOT,c} = 10$	16 ± 1	24 ± 3	21 ± 4
	$r_{EDOT,c} = 5$	40 ± 1	67 ± 3	58 ± 13
Fe_3O_4		62 ± 1	100 ± 3	86 ± 20

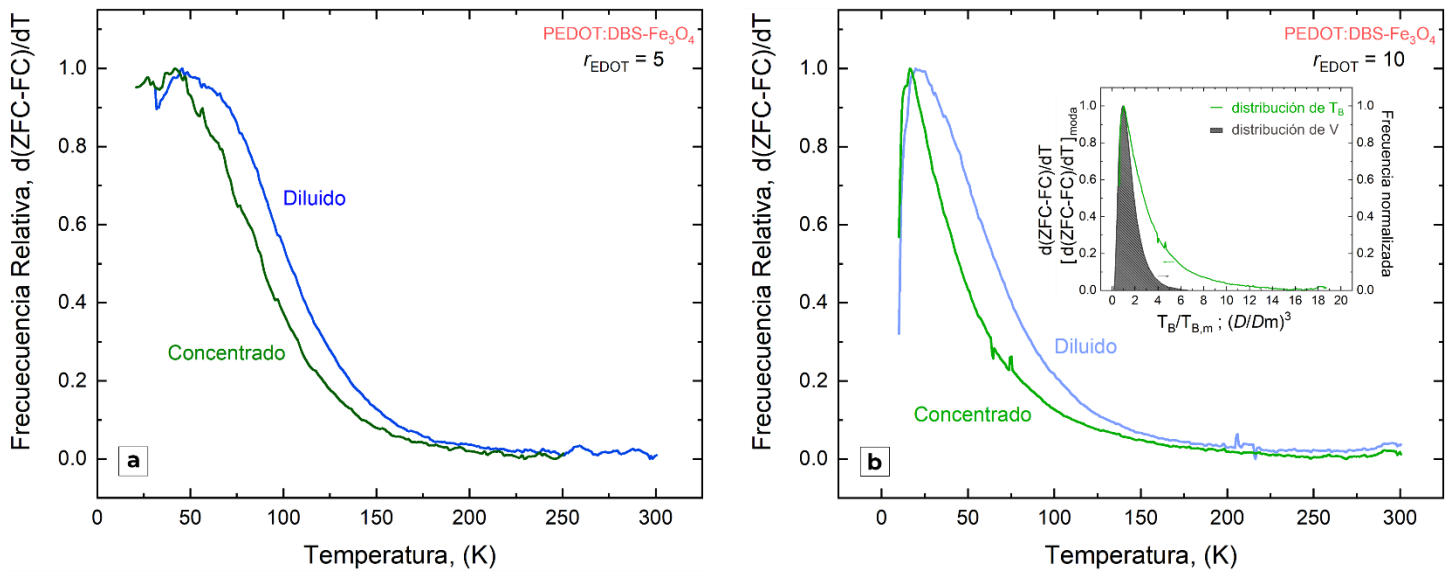


Figura 4-37: (a) Distribución de T_B normalizadas de las NPM de Fe_3O_4 y los compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{EDOT,c} = r_{EDOT,d} = 5$. (b) Distribución de T_B normalizadas de las NPM de Fe_3O_4 y los compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 obtenidos con $r_{EDOT,c} = r_{EDOT,d} = 10$.

En función de los estudios y discusiones realizadas en la presente sección es evidente el marcado efecto que la concentración total de los reactivos en la síntesis de los compositos tiene sobre las características y propiedades de los materiales estudiados. La familia de materiales presentados en esta sección se caracterizó por estar dominadas por material polimérico, sin embargo, se encontró una interesante respuesta magnética y una contribución no menor de las interacciones magnéticas. Estos resultados muestran que es posible modular el comportamiento de los compositos variando la concentración total de reactivos en la reacción de polimerización. Continuando con el estudio, la siguiente sección se centrará en los efectos de incluir NPM con propiedades magnéticas diferentes en los compositos.

4.4. Efecto de la composición subestequiométrica de las nanopartículas

En la presente sección se discutirá el efecto de incluir en la matriz polimérica de PEDOT:DBS ferritas nanoparticuladas de Fe(II) y Fe(III) con composición subestequiométrica, que denotaremos también NPM con “vacancias”. Para obtener las NPM con vacancias se empleó en la coprecipitación una cantidad de Fe(II) menor a la estequiométricamente requerida para la obtención de Fe_3O_4 . Los compositos estudiados en la presente sección se sintetizaron con $r_{\text{EDOT,d}} = 2$, en condiciones diluidas comparables a los compositos de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 descritos en la Sección 4.2. La notación general para las NPM preparadas es $\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, o de forma simplificada: $\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, con $x = 0,05; 0,15; 0,30$. Entonces, la notación empleada en general para denominar cada material enfatiza la estequiometría nominal de las NPM empleada en la síntesis de los compositos:

- PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$
- PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$
- PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$

4.4.1. Caracterización de la morfología

En la Figura 4-38 se presentan las imágenes SEM de las nanopartículas de $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (arriba) y de los compositos PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (abajo). En las micrografías de las NPM (Figura 4-38a, 4-38b y 4-38c) puede observarse agregados densos de NPM, y comparando entre las NPM preparadas no se pueden apreciar diferencias importantes, siendo las tres muestras similares entre sí, sin mayores diferencias en cuanto a la morfología. En la Figura 4-38d y 4-38e pueden observarse granos de composito con NPM embebidas en la matriz polimérica. En cuanto a la morfología, los granos de polímero son similares a los observados para el composito de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 preparados en condiciones diluidas con $r_{\text{EDOT}} = 2$ y presentado en la Sección 4.2.1. Comparando la morfología de los dos compositos con vacancias no es posible encontrar diferencias relevantes. Las micrografías SEM también son similares a las NPM precursoras sin polímero. Esto indica que los materiales compuestos tienen bajo contenido de polímero, tal cual se esperaba por la r_{EDOT} empleada.

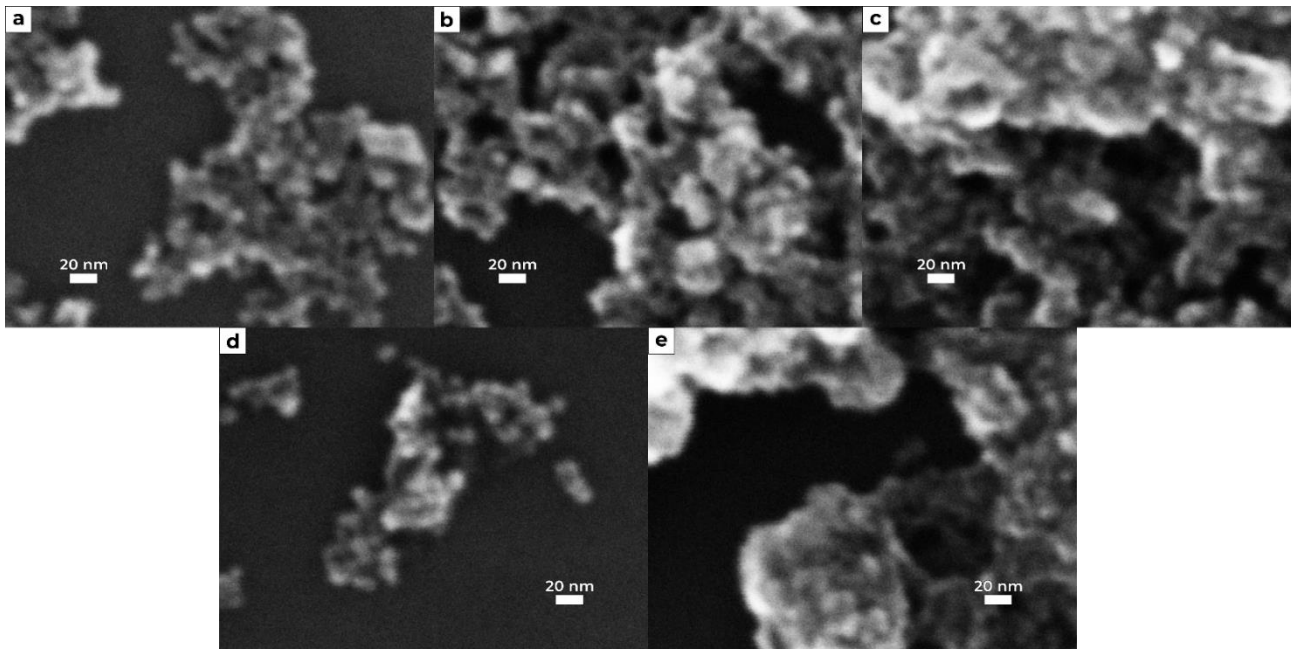


Figura 4-38: Arriba: imágenes SEM de las NPM $\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con (a) $x=0,05$; (b) $x=0,15$ y (c) $x=0,30$. Abajo: imágenes SEM de los composites PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con (d) $x=0,05$ y (e) $x=0,15$.

Continuando con el análisis morfológico, en la Figura 4-39 se presentan las imágenes TEM de los composites PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con $x=0,05$; $0,15$ y $0,30$, y sus respectivas NPM precursoras. En las imágenes es posible detectar NPM esféricas y facetadas con distribución de formas y tamaños. En el caso de los composites (Figura 4-39a, 4-39b y 4-39c) puede detectarse también un recubrimiento de polímero conductor.

A partir de las imágenes TEM se determinaron los diámetros de las NPM empleando el *software ImageJ* para tamaños de muestreo, $N \geq 100$ NPM. Las distribuciones obtenidas se presentan en la Figura 4-40, junto con la distribución de diámetros de las NPM de Fe_3O_4 obtenida en las condiciones equivalentes que las NPM con vacancias, incluida con fines comparativos. Comparando las distribuciones de la Figura 4-40a, puede notarse que los diámetros medios de las NPM son muy similares y que para las NPM con más vacancias se observa una reducción en la polidispersión. En este sentido, cabe recordar que en las distintas síntesis se redujo la proporción de Fe(II)/Fe(III) para introducir vacancias en las NPM. Este método implica afectar varios factores del medio de reacción como la sobresaturación alcanzada, la variación de pH durante la precipitación, la fuerza iónica, entre otros, por lo que las síntesis no resultan equivalentes, lo que podría explicar la variabilidad en dispersiones de tamaños observada.

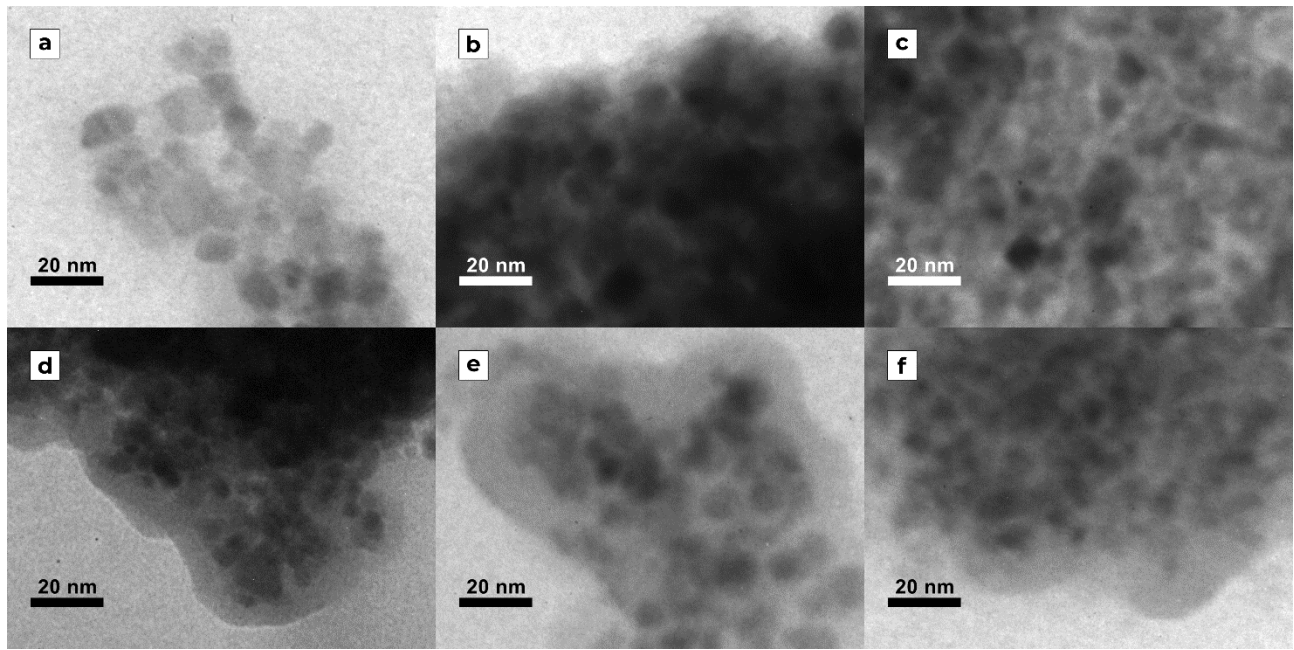


Figura 4-39: Arriba: imágenes TEM de NPM de $\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con (a) $x = 0,05$; (b) $x = 0,15$ y (c) $x = 0,30$. Abajo: imágenes TEM de los compositos PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con (d) $x = 0,05$; (e) $x = 0,15$ y (f) $x = 0,30$.

Las distribuciones de diámetros de las NPM en los compositos (Figura 4-40b a 4-40e) arroja que las NPM de $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$ no son afectadas por la reacción de polimerización en cuanto a su tamaño. Cabe aclarar que el mayor diámetro aparente que se observa en las distribuciones para las nanopartículas de $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ puede deberse a una sobreestimación dado que al recubrir las NPM su límite se vuelve menos definido dificultando la determinación de diámetros a partir de las imágenes TEM con *ImageJ*. En el caso del composito con $\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se observó una reducción del diámetro medio lo que implicaría que estas NPM con mayor número de defectos se disuelven parcialmente en el medio de reacción durante la preparación del composito.

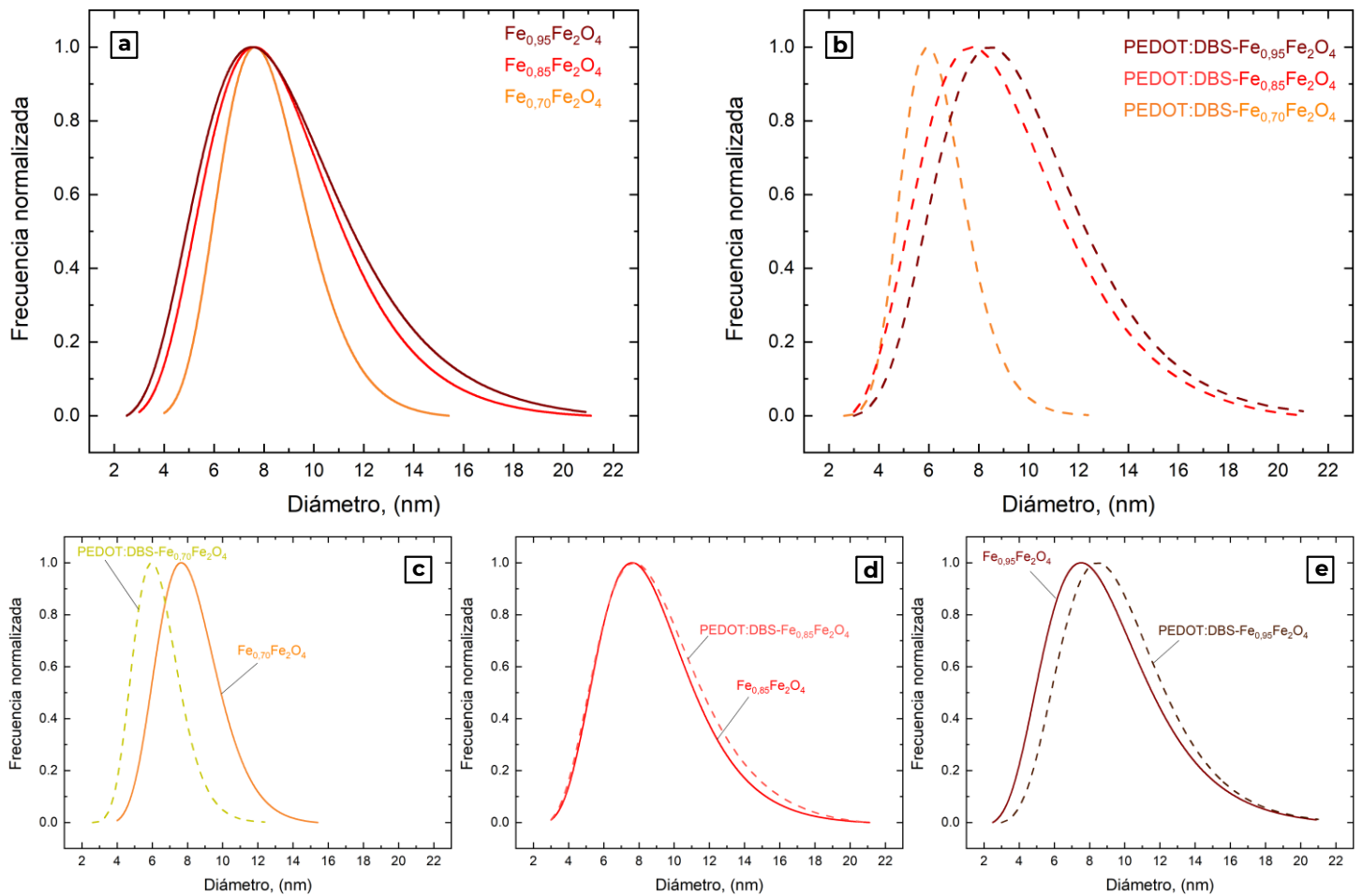


Figura 4-40: Distribuciones de diámetros normalizadas y superpuestas de (a) NPM de $\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sin polímero con $x = 0,05; 0,15; 0,30$. (b) Materiales compuestos $\text{PEDOT:DBS-Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con (c) $x = 0,05$; (d) $x = 0,15$. Tamaños de muestreo $N \geq 100$ NPM.

Tabla 4-13: Parámetros estadísticos de la distribución de diámetros de las NPM de $\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sin polímero y en los composites $\text{PEDOT:DBS-Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, con $x = 0,05; 0,15; 0,30$: diámetro medio (D_{TEM}), diámetro moda (D_m), desviación estándar (SD), ancho a media altura ($FWHM$), desviación estándar geométrica (GSD) e índice de polidispersión (IPD) obtenidos a partir de las imágenes de microscopía electrónica empleando *software ImageJ*. Tamaño de muestreo $N \geq 100$ NPM.

Material	D_{NP} (nm)					
	D_{TEM}	D_m	SD	$FWHM$	GSD	IPD
$\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,8	8,2	3	6,72	1,3	0,12
$\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$	9,1	7,7	3	5,95	1,3	0,11
$\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,2	8,1	2	4,30	1,3	0,06
$\text{PEDOT:DBS-Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$	9,2	8,0	3	6,78	1,3	0,12
$\text{PEDOT:DBS-Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$	9,1	7,8	3	6,43	1,3	0,12
$\text{PEDOT:DBS-Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$	6,5	5,9	2	3,05	1,3	0,06

4.4.2. Estructura y composición

4.4.2.1. Estudio de la composición

Con el objetivo de determinar la proporción de polímero y NPM en los materiales compuestos obtenidos, se determinó la composición de Fe total mediante espectroscopía de absorción atómica. Se determinaron la fracción másica de ferrita, $f_{ferrita}$, y la proporción molar de EDOT respecto de ferrita, \bar{f}_{EDOT} , para el cálculo de esta última se asumió un DBS cada 11 monómeros de EDOT, tal cual se deduce a partir del análisis elemental que se presentará en el capítulo 5. En la Tabla 4-14 se presentan los resultados de composición obtenidos.

Tabla 4-14: Composición compositos de PEDOT:DBS-Fe_{1-x}Fe₂O₄ en base al análisis del contenido de Fe mediante espectroscopía de absorción atómica.

<i>Material</i>	Composición de los compositos de PEDOT:DBS-Fe _{1-x} Fe ₂ O ₄		
	% m/m, Fe	Fracción másica de ferrita, $f_{ferrita}$	proporción molar EDOT, \bar{f}_{EDOT}
PEDOT:DBS-Fe _{0,95} Fe ₂ O ₄	44,4 ± 5,5	0,60	1,0 ± 0,4
PEDOT:DBS-Fe _{0,85} Fe ₂ O ₄	49,7 ± 6,2	0,66	0,8 ± 0,3
PEDOT:DBS-Fe _{0,70} Fe ₂ O ₄	49,4 ± 6,2	0,63	0,9 ± 0,4

En primer lugar, puede verse que la composición de los compositos es similar en todos los casos y presenta entre 60-66 % de ferrita en su composición masa. A su vez, estas composiciones son cercanas a las obtenidas para el composito PEDOT:DBS-Fe₃O₄ obtenido en condiciones diluidas y con $r_{EDOT} = 2$ presentada en la Sección 4.2 ($\bar{f}_{EDOT} = 1,2$, Tabla 4-3). Estos resultados indican que quienes gobiernan el contenido de PEDOT en los compositos son r_{EDOT} y la concentración total de reactivos empleada en la preparación de los mismos, independientemente de la naturaleza de las NPM empleadas.

4.4.2.2. Difracción de rayos X

Continuando con la caracterización, se determinaron los difractogramas de DRX de las NPM de Fe₃O₄ con y sin vacancias, y los mismos se presentan en la Figura 4-41. En todos los casos se observó el patrón característico de la espinelas. Conforme aumentan las vacancias es posible notar un aumento en el ancho de los picos. Se

determinó el parámetro de red y el tamaño de cristalita, d_c , empleando el método de Scherrer (Ecuación (3-1)).

En la Tabla 4-15 se presentan los parámetros obtenidos.

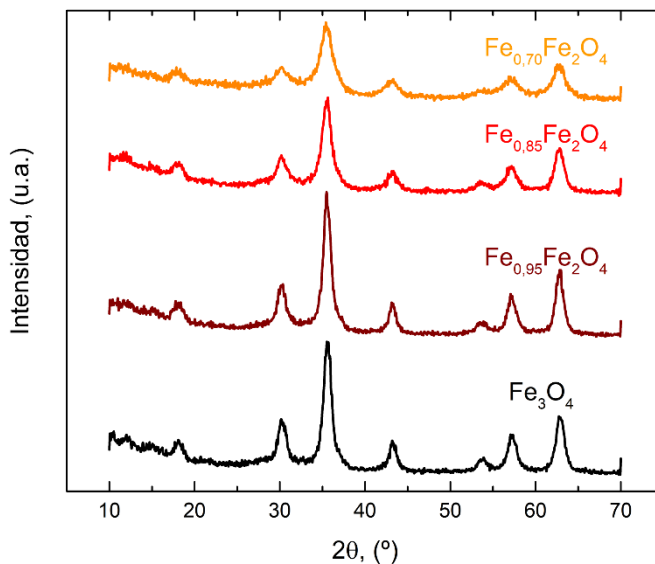


Figura 4-41: Patrones de DRX de las NPM de $Fe_{1-x}Fe_2O_4$ con $x = 0; 0,05; 0,15; 0,30$.

Tabla 4-15: Parámetros estructurales en base al DRX de las NPM de $Fe_{1-x}Fe_2O_4$ con $x = 0; 0,05; 0,15; 0,30$. Con fines comparativos se incluyó el diámetro obtenido por TEM.

Material	Parámetros estructurales						
	2θ (°)	d_{hkl} (Å)	β_{hkl} (2tita, rad)	Parámetro de red, (Å)	d_c (nm)	D_{TEM} (nm)	h k l
Fe_3O_4	35,594	2,52	0,01847	8,356	7,7	7,9	311
$Fe_{0,95}Fe_2O_4$	35,554	2,52	0,01832	8,370	7,9	8,8	
$Fe_{0,85}Fe_2O_4$	35,496	2,52	0,02269	8,376	6,4	9,1	
$Fe_{0,70}Fe_2O_4$	35,444	2,53	0,03264	8,393	4,5	8,2	

Para todas las magnetitas con vacancias, las líneas de difracción del pico (311) se exhibieron corrimiento a menores ángulos (segunda columna, Tabla 4-14) con el incremento de vacancias. Este corrimiento, asociado a un incremento en el parámetro de red (quinta columna, Tabla 4-14) puede estar asociado a una relajación de la red cristalina inducida por la presencia de vacancias [197], [198].

Respecto del tamaño de las cristalitas, las NPM de $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mostraron un tamaño de cristalita similar al de las NPM de Fe_3O_4 . Para las NPM de $\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con $x = 0,15$ y $0,30$ se redujo considerablemente el d_c . Para las NPM de $\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se observó que $d_c < D_{\text{TEM}}$ lo que indica que hay en estas NPM un mayor número de defectos o desorden en la red cristalina lo cual se puede atribuir a la subestequiometría de estos sistemas.

4.4.2.3. Espectroscopía infrarroja

Continuando con la caracterización los espectros de FTIR de las NPM de Fe_3O_4 con y sin vacancias se presentan en la Figura 4-42. Puede verse en el espectro FTIR de las NPM de Fe_3O_4 (parte inferior de la Figura 4-42a) una banda intensa y ancha ubicada en 574 cm^{-1} con un hombro a 634 cm^{-1} y una banda menos intensa en 438 cm^{-1} , atribuidas al estiramiento de Fe-O [9], [37]. Conforme aumentan las vacancias en las NPM, la intensidad relativa de la banda a 438 cm^{-1} aumenta (la relación de intensidades I_{438}/I_{574} es 0,84 para $\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$, 0,73 para $\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$, 0,71 para $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y 0,34 para Fe_3O_4) lo cual sugiere un cambio en la simetría de la red cristalina y un reordenamiento de cationes en la ferrita, posiblemente originado por la subestequiometría de las NPM [199]. A su vez, se observó un corrimiento del hombro a 634 cm^{-1} en la magnetita hacia mayor energía (ver flecha celeste en Figura 4-42b) que también podría atribuirse a la introducción de vacancias en la ferrita [199], [200]. Se observaron cambios en la forma de la banda a $\sim 575 \text{ cm}^{-1}$ para las distintas ferritas, estos cambios pueden apreciarse en detalle en las ampliaciones del modo Fe-O de las NPM de la Figura 4-42b. La Fe_3O_4 presentó una banda chata con dos máximos locales (a 584 cm^{-1} y 570 cm^{-1}), al aumentar el número de vacancias la banda se tornó más aguda y con un único máximo local a 574 cm^{-1} para $\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Esta banda puede atribuirse al modo vibracional $\nu_1(\text{F1u})$ de la magnetita y se ha propuesto que su posición depende de la estequiometría de la ferrita [201], [202].

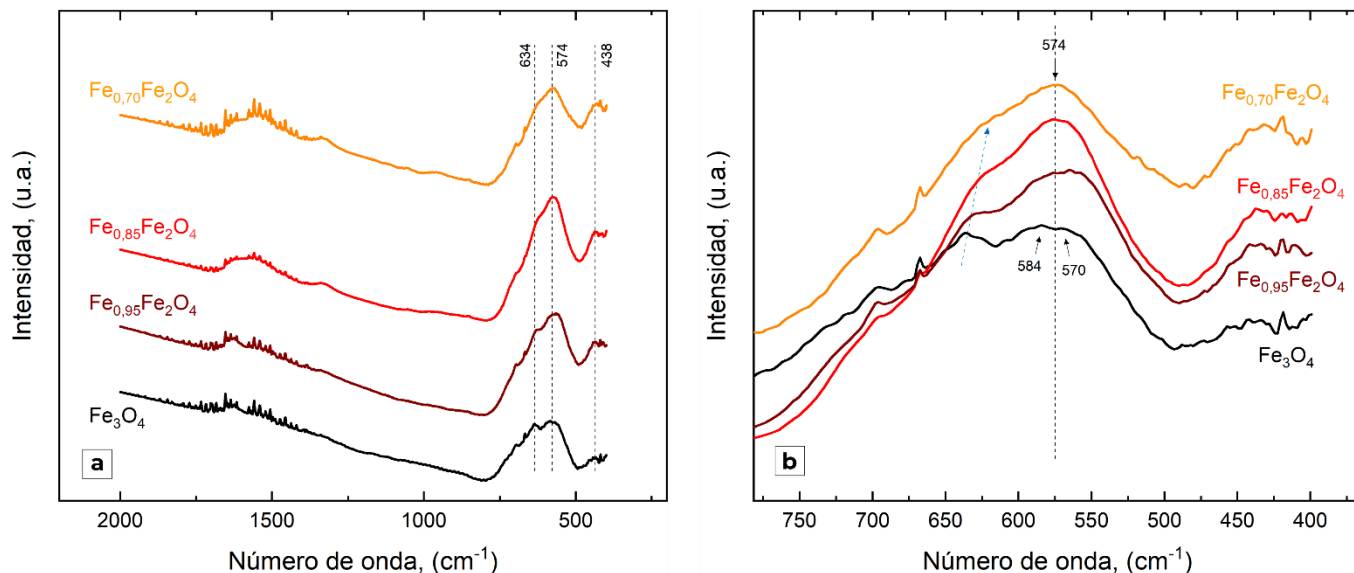


Figura 4-42: Espectros FTIR de (a) NPM de $\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con $x = 0; 0,05; 0,15; 0,30$. (b) ampliación del modo Fe-O de los espectros presentados en (a). La flecha celeste en (b) destaca el corrimiento del hombro de Fe_3O_4 a mayor energía al incrementar las vacancias.

Los espectros de FTIR del PEDOT:DBS, el compuesto PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y las NPM de $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se presentan en la Figura 4-43a. Además, los espectros de FTIR de los compósitos PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$, PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y PEDOT:DBS- Fe_3O_4 se presentan en la Figura 4-43b. Un primer análisis permite encontrar que el FTIR de los compósitos combinan las bandas correspondientes a los modos del PEDOT:DBS (en la región 1400-800 cm⁻¹) y al estiramiento Fe-O (región 800-500 cm⁻¹). Esto confirma la presencia de polímero y ferrita en los compósitos preparados, en concordancia con las observaciones de TEM, DRX y composición presentadas más arriba. La relación de intensidad entre las bandas del estiramiento Fe-O y las bandas del PEDOT:DBS es la esperada en función de las bajas f_{EDOT} de estos compósitos (ver Tabla 4-13) dado su bajo contenido de polímero al estar preparados con $r_{\text{EDOT,d}} = 2$, según los observado para los compósitos obtenidos con distintos $r_{\text{EDOT,d}}$ presentados en la Sección 4.2.2.3.

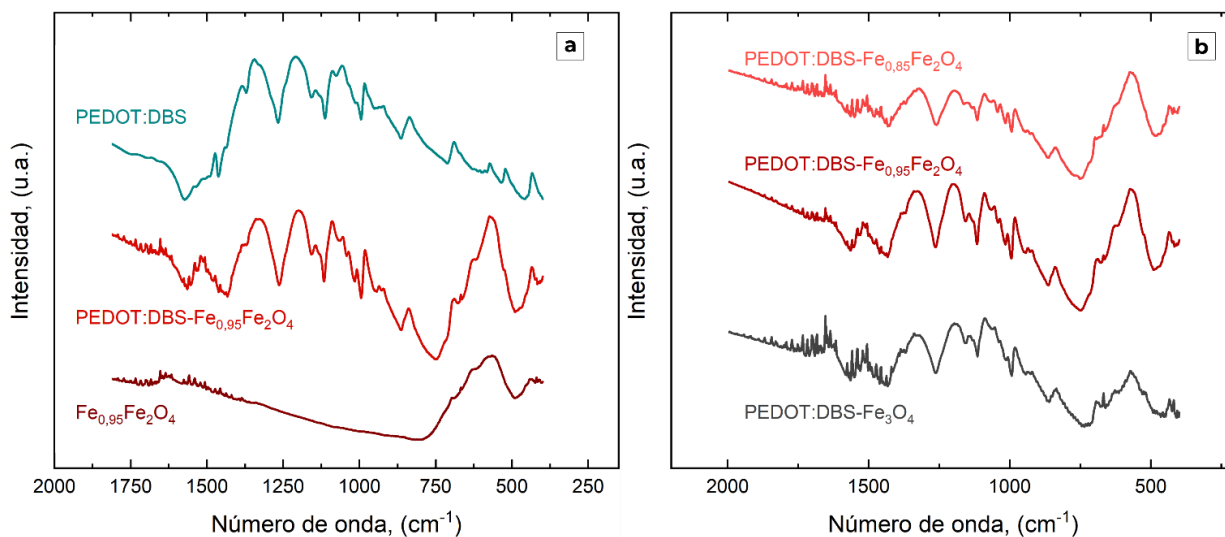


Figura 4-43: Espectros FTIR de: (a) Fe_{0.95}Fe₂O₄, PEDOT:DBS y PEDOT:DBS-Fe_{0.95}Fe₂O₄ y (b) PEDOT:DBS-Fe_{0.85}Fe₂O₄, PEDOT:DBS-Fe_{0.95}Fe₂O₄ y PEDOT:DBS-Fe₃O₄.

Hasta aquí se describió la morfología y estructura de los sistemas con vacancias. En el Capítulo 7 se retomará el estudio de la presencia de vacancias en las NPM en la caracterización Raman.

4.4.3. Propiedades eléctricas

Se determinó la conductividad eléctrica DC, medida con 4 terminales, de los composites preparados con NPM con vacancias. En la Tabla 4-16 se reportan los valores obtenidos. En principio, los composites preparados con NPM con vacancias, mostraron conductividades del orden del PEDOT:DBS-Fe₃O₄ obtenido a igual r_{PEDOT} y concentración total de reactivos empleada en la preparación de los mismos. Este resultado indica que, al igual que se comentó en las dos secciones anteriores, la conductividad de estos materiales compuestos está principalmente gobernada por el contenido de PEDOT en los composites.

Tabla 4-16: Conductividades eléctricas de los composites de PEDOT:DBS-Fe_{1-x}Fe₂O₄ con x = 0; 0,05; 0,15; 0,30.

Composito	Conductividad, (S.cm ⁻¹)
PEDOT:DBS-Fe ₃ O ₄	9,8 × 10 ⁻⁴
PEDOT:DBS-Fe _{0.95} Fe ₂ O ₄	5,0 × 10 ⁻⁴
PEDOT:DBS-Fe _{0.85} Fe ₂ O ₄	3,2 × 10 ⁻⁴
PEDOT:DBS-Fe _{0.70} Fe ₂ O ₄	2,8 × 10 ⁻⁴

4.4.4. Propiedades magnéticas

En la Figura 4-44 se presentan las curvas $M(H)$, medidas a temperatura ambiente, de las NPM de Fe_3O_4 con y sin vacancias y de los respectivos compositos con PEDOT:DBS obtenidos con $r_{\text{PEDOT}} = 2$. En primer lugar, todas las NPM sintetizadas mostraron comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. La magnetización másica de las NPM disminuye conforme se incrementan las vacancias en el material, lo cual puede explicarse considerando la pérdida de cristalinidad de las NPM, discutida en Sección 4.4.2.2: el d_c de las NPM de $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ es 7,9 nm se reduce a 6,4 nm para las NPM de $\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y a 4,5 nm para las NPM $\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$, siendo estos dos últimos valores significativamente menores que los D_{TEM} encontrados para cada sistema (ver Tabla 4-14). A menor d_c , menor es el diámetro magnético efectivo de las NPM y la K_{eff} , como ha sido observado para otras ferritas [203].

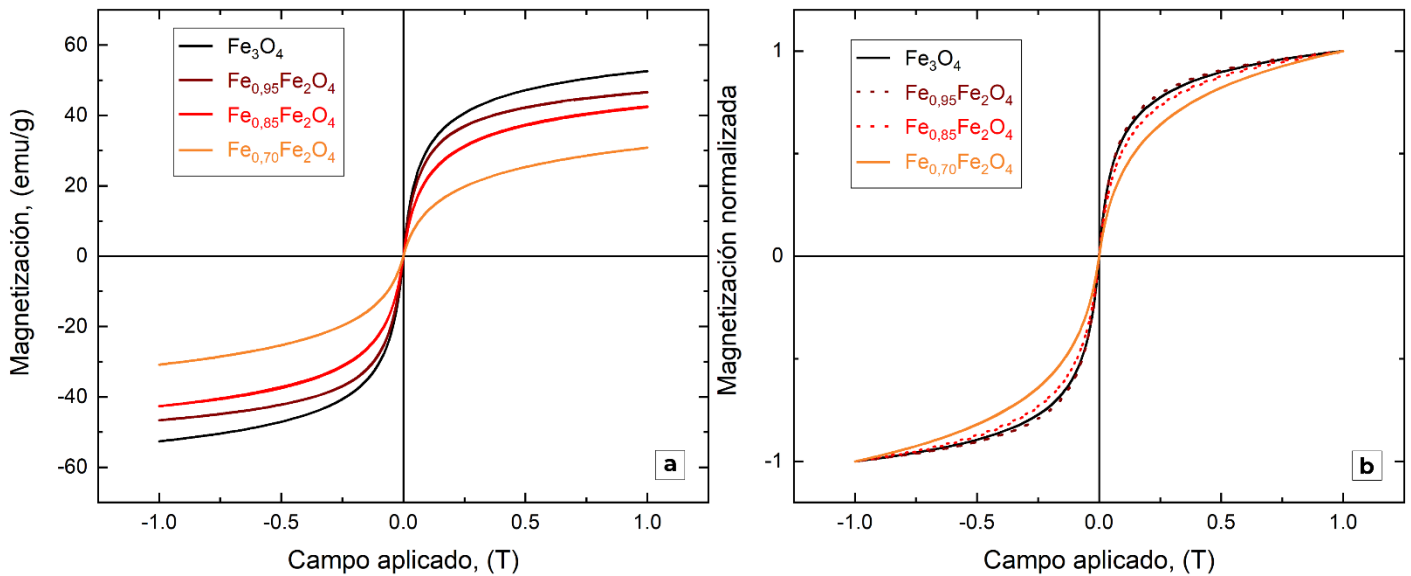


Figura 4-44: (a) Curvas $M(H)$ determinadas a temperatura ambiente para las NPM de $\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con $x = 0; 0,05; 0,15; 0,30$. (b) curvas $M(H)$ normalizadas determinadas a temperatura ambiente para las NPM de $\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con $x = 0; 0,05; 0,15; 0,30$.

Para profundizar el análisis, en la Figura 4-44b se presentan las curvas de $M(H)$ normalizadas. Es posible observar que las curvas no coinciden debido al cambio de la curvatura de estas. Respecto de la $M(H)$ de Fe_3O_4 , la curvatura es similar para las NPM con pocas vacancias ($\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$), y difiere notablemente con el incremento

de vacancias ($\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$). En particular para las NPM $\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se observa una menor curvatura que para las NPM de Fe_3O_4 . Un posible análisis para comprender la menor curvatura observada en las $M(H)$ normalizadas en el caso de las NPM con $x=0,15$ y $x=0,3$ puede realizarse considerando la reducción de las interacciones dipolares de las NPM que ocurre como consecuencia de la disminución del momento magnético total de las ferritas al incrementar las vacancias en la red cristalina. Esto último puede deducirse a partir de la reducción en la M_{max} conforme aumenta el número de vacancias, sobre todo evidente para $x=0,3$. La dependencia entre el momento magnético de una partícula y la energía de la interacción dipolar viene dada por:

$$E_i = -\mu_i(Hk' + \sum_{j \neq i} B_{ij}) \quad (4-12)$$

dónde μ_i es el vector de momento magnético de la partícula (cuya magnitud es proporcional al volumen de la partícula: $\mu_i = M_s V_i$, H es el campo externo aplicado en la dirección del vector unitario k' y B_{ij} se calcula como:

$$B_{ij} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\mu_j r' + r' - \mu_j)}{r_{ij}^3} \quad (4-13)$$

donde r_{ij} la distancia entre la i -ésima y la j -ésima partícula, y el vector unitario r' que apunta de j a i . Es posible asociar un menor momento magnético (como el observado en las Figura 4-47a) con una disminución de la intensidad de la interacción dipolar, considerando también que ferritas solas (sin polímero) presentan un nivel de empaquetamiento similar, y las distancias entre NPM no varían considerablemente [204], [205]. Por ejemplo, Nasser et al. [205], mostraron empleando un modelo de simulaciones de Monte Carlo que la reducción de la magnetización debida a las componentes longitudinales del campo dipolar es, en una aproximación de primer orden, directamente proporcional a la curvatura de la curva de magnetización. Más aún, su modelo describe el efecto del campo dipolar en las variaciones de la curvatura magnetización en función de la interacción y el empaquetamiento de ensambles de partículas superparamagnéticas. Luego, es posible que la depresión de las curvas normalizadas observada en la Figura 4-47b puede atribuirse entonces a la depresión de las interacciones dipolares como consecuencia de la pérdida del momento magnético total debido a la introducción de vacancias.

En la Figura 4-45 se presenta las curvas $M(H)$ a temperatura ambiente de los compositos obtenidos con las NPM con vacancias. Para comparar, se incluyeron las $M(H)$ de las NPM precursoras. Puede observarse, en todos los casos, que la incorporación de polímero implica una reducción de la magnetización másica dado que el PEDOT:DBS es esencialmente no magnético. Para las NPM y los compositos se determinaron las M_s empleando la Ley de Aproximación a la Saturación, las cuales se presentan en la Tabla 4-17. A partir de las M_s se calcularon las $M_{s,\text{mag}} = M_s/f_{\text{ferrita}}$ de los compositos, las cuales se presentan en la Tabla 4-18.

Tabla 4-17: M_s a temperatura ambiente de los compositos las NPM de $Fe_{1-x}Fe_2O_4$ con $x = 0,05; 0,15; 0,30$ y de sus respectivos compositos con PEDOT:DBS.

Material	M_s (emu/g)
$Fe_{0,95}Fe_2O_4$	53,90
$Fe_{0,85}Fe_2O_4$	51,60
$Fe_{0,70}Fe_2O_4$	40,23
PEDOT:DBS- $Fe_{0,95}Fe_2O_4$	48,87
PEDOT:DBS- $Fe_{0,85}Fe_2O_4$	41,42
PEDOT:DBS- $Fe_{0,70}Fe_2O_4$	26,94

Tabla 4-18: $M_{s,mag}$ y %m/m *ferrita* de los compositos PEDOT:DBS- $Fe_{1-x}Fe_2O_4$ con $x = 0,05; 0,15; 0,30$.

Material	%m/m <i>ferrita</i>	$M_{s,mag} = M_s/f_{ferrita}$
PEDOT:DBS- $Fe_{0,95}Fe_2O_4$	60,6	80,56
PEDOT:DBS- $Fe_{0,85}Fe_2O_4$	66,2	62,57
PEDOT:DBS- $Fe_{0,70}Fe_2O_4$	63,3	42,60

En la Tabla 4-17 puede observarse que las M_s se reducen con el agregado de polímero como ya fue discutido, sin embargo, al igual que se observó para los compositos de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 presentados en las secciones anteriores, estos valores resultan bastante más altos que los esperados por simple dilución de las NPM en la matriz polimérica. Al evaluar los valores de $M_{s,mag}$ es posible observar que los mismos son mayores que los valores de M_s de las NPM precursoras.

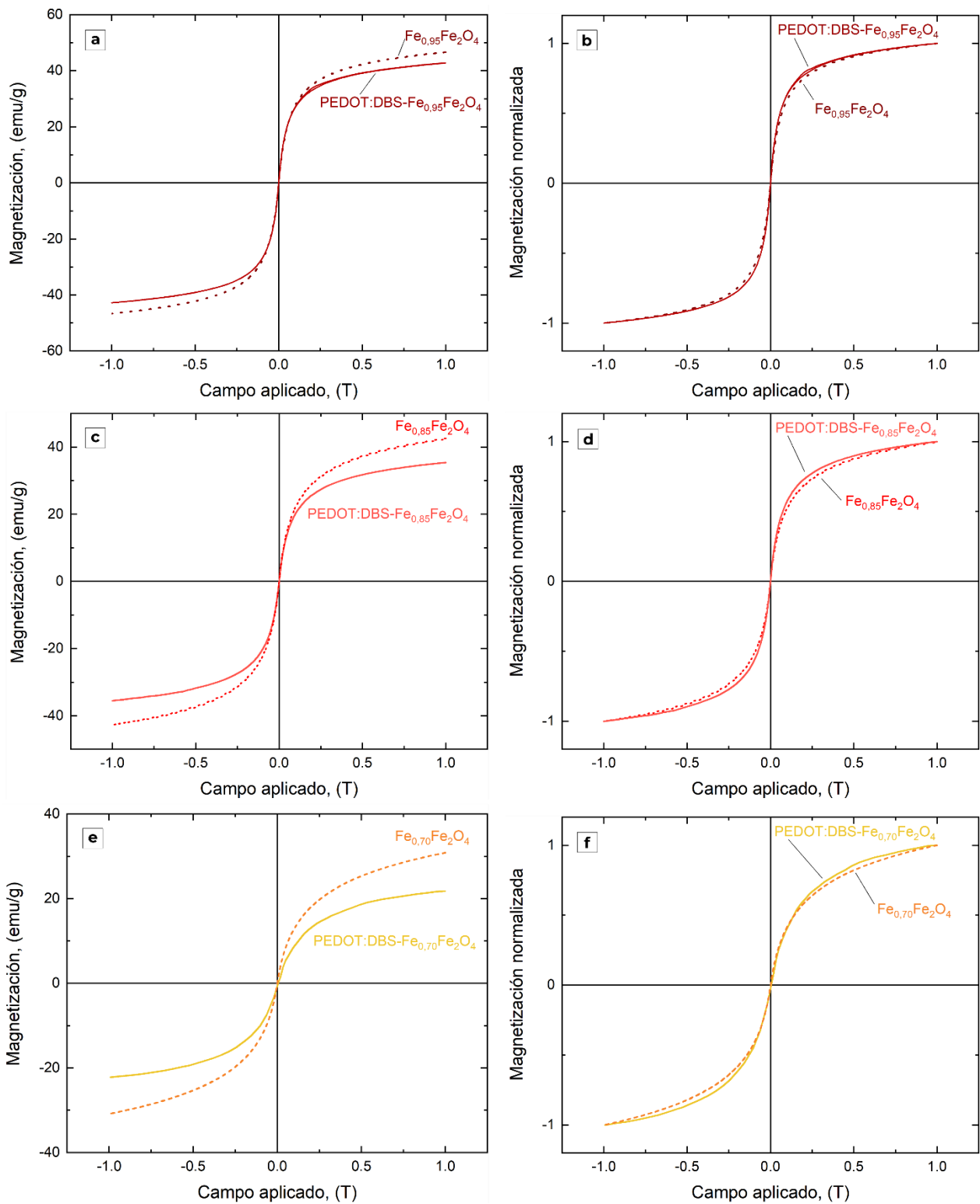


Figura 4-45: Izquierda: curvas $M(H)$ determinadas a temperatura ambiente de los composites PEDOT:DBS- $Fe_{1-x}Fe_2O_4$ y las NPM de $Fe_{1-x}Fe_2O_4$ con: (a) $x = 0,05$; (c) $x = 0,15$; y (e) $x = 0,30$. Derecha: curvas $M(H)$ normalizadas de los composites PEDOT:DBS- $Fe_{1-x}Fe_2O_4$ y las NPM de $Fe_{1-x}Fe_2O_4$ con: (b) $x = 0,05$; (d) $x = 0,15$; y (f) $x = 0,30$.

A partir del análisis y la discusión presentada hasta ahora en la sección, es evidente que es posible modular la respuesta magnética del material incluyendo NPM de magnetita con vacancias en la síntesis de obtención de los compositos. Considerando también los resultados obtenidos en secciones anteriores, se observó que la r_{EDOT} , la concentración total de reactivos empleada en la preparación de los compositos y la naturaleza de las NPM permiten modular las propiedades magnéticas del material.

4.5. Conclusiones del Capítulo 4

Es el presente capítulo se presentaron los resultados de la síntesis de compuestos basados en nanoestructuras estequiométricas y subestekiométricas de Fe_3O_4 y polímero conductor PEDOT:DBS. Se abordó la caracterización exhaustiva de la morfología, estructura, composición, y propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales.

Se logró evaluar la relación entre las variables de síntesis y las características y propiedades finales del material, con énfasis en la relación molar EDOT : ferrita (r_{EDOT}), la concentración total de reactivos y el uso de NPM con distinta cantidad de vacancias.

Se obtuvieron nanopartículas y materiales compuestos con comportamiento superparamagnético. Los compositos obtenidos mostraron una doble funcionalidad puesto que además de su comportamiento superparamagnético presentaron una interesante conductividad eléctrica. Se logró mantener la cristalinidad, el tamaño y la identidad magnética, y, por ende, las propiedades magnéticas de las ferritas usadas como precursoras de la síntesis de los compositos, aún en el caso de las partículas subestekiométricas, en general menos estables y más susceptibles a ser degradadas durante la preparación de los materiales.

Se encontró que a partir de una adecuada elección de las variables de síntesis es posible sintonizar la conductividad del material en un amplio rango de valores, a la vez que es posible controlar la saturación magnética de los materiales compuestos. Más aún, se estableció que la respuesta magnética y eléctrica de los compositos no obedece a un simple fenómeno de dilución si no que el material presenta interacciones complejas entre las NPM. Se determinó que las interacciones dipolares y de intercambio (posiblemente RKKY) tienen un rol preponderante en el comportamiento magnético de los materiales compuestos y que la magnitud y prevalencia de las mismas dependen fuertemente de la morfología de estos materiales, dada la dispersión heterogénea de las NPM en la matriz polimérica y la tendencia hacia la formación de *clusters* magnéticos.

Finalmente, la morfología y distribución de las NPM en la matriz resultó esencial para comprender el desempeño magnético de los materiales, siendo posible de controlar desde la síntesis, en particular modificando la proporción de monómero respecto de ferrita. Esta proporción mostró también ser esencial a la hora de ajustar las propiedades eléctricas y magnéticas en los materiales compuestos.

Capítulo 5

MATERIALES COMPUESTOS BASADOS EN PEDOT, DBSA y CoFe_2O_4

5.1. Presentación del Capítulo 5

En este capítulo se presenta la caracterización de los materiales compuestos basados en poli-(3,4-etilendioxitiofeno):dodecilsulfonato (PEDOT:DBS) y nanopartículas magnéticas (NPM) de CoFe_2O_4 con comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente, a diferencia de las NPM de Fe_3O_4 superparamagnéticas estudiadas en el capítulo anterior. El análisis de la Sección 5.2 se centra en el efecto de la r_{PEDOT} en la morfología, composición, estructura y propiedades eléctricas y magnéticas de los composites. La Sección 5.3 se centra en el efecto de emplear NPM de distinto tamaño, obtenidas por coprecipitación a distintas temperaturas (60, 70 y 80 °C), en las características y propiedades de los composites. Finalmente, en la Sección 5.4, se discute el efecto del surfactante DBSA empleado en la síntesis, y cómo al incluirlo o no, y/o al modificar su concentración, varían la morfología y las propiedades magnéticas de las NPM y los materiales compuestos.

5.2. Efecto de la relación de monómero en el PEDOT:DBS-CoFe₂O₄

En esta sección se presenta la síntesis y caracterización de los materiales compuestos basados en PEDOT:DBS y CoFe₂O₄. Como en la Sección 4.2 se abordará el análisis de las propiedades de estos materiales, con el objetivo de interpretar el efecto de la relación molar EDOT : CoFe₂O₄ ($r_{\text{EDOT,d}}$ o r_{EDOT}) en el desempeño de los materiales compuestos resultantes. Se sintetizaron tres compositos de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ por polimerización *in situ*, según la metodología descrita en la Sección 3.1. La notación empleada para denominar cada material enfatiza la r_{EDOT} (omitiendo por simplicidad el subíndice d referente a la concentración total de reactivos en la polimerización, puesto que todos los compositos del presente capítulo se prepararon en condiciones diluidas) empleada en la síntesis de los compositos:

- PEDOT:DBS-CoFe₂O₄, $r_{\text{EDOT}} = 2$
- PEDOT:DBS-CoFe₂O₄, $r_{\text{EDOT}} = 5$
- PEDOT:DBS-CoFe₂O₄, $r_{\text{EDOT}} = 10$

En la síntesis de los compositos se emplearon NPM de CoFe₂O₄ de ~ 14 nm que fueron preparadas previamente por el método de la coprecipitación en medio alcalino a pH = 12 (Sección 3.1). El mismo lote de NPM fue empleado en todas las síntesis de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄. Además, las síntesis de los tres compositos se realizaron en paralelo con el fin de minimizar la variabilidad entre síntesis. Los cambios en la r_{EDOT} fueron realizados variando la cantidad de CoFe₂O₄ y manteniendo fija la cantidad de EDOT en cada síntesis, y se emplearon los $r_{\text{EDOT}} = 2, 5$ y 10 . En el presente capítulo se describe el efecto de variar la r_{EDOT} en la morfología, estructura y composición de los materiales compuestos, y también como se ven afectadas sus propiedades eléctricas y magnéticas a temperatura ambiente. Al igual que en el Capítulo 4, se hizo énfasis en evaluar y racionalizar las interacciones magnéticas presentes en el material.

5.2.1. Caracterización de la morfología

En la Figura 5-1 se presentan las imágenes TEM de los las NPM de CoFe₂O₄ y de los materiales compuestos PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ preparados con $r_{\text{EDOT}} = 2, 5$ y 10 . En la Figura 5-1a se observa la micrografía TEM de las NPM de CoFe₂O₄ luego de ser sometidas a las mismas condiciones empleadas en la preparación de los compositos, pero sin el agregado de monómero. Como puede verse, las NPM de CoFe₂O₄ se encuentran agregadas y presentan una morfología del tipo esferoidal facetada. Las micrografías 5-1b a 5-1d corresponden a los materiales compuestos de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄, donde puede observarse que las NPM se encuentran

embebidas en la matriz polimérica, lo que sugiere que el polímero crece preferentemente en la superficie de las NPM, en concordancia con lo observado para los composites de Fe_3O_4 presentados en el Capítulo 4. En las imágenes TEM de los composites preparados con $r_{\text{EDOT}} = 2$ y 5 (Figuras 5-1b y 5-1c) puede observarse la formación de partículas de tipo *core-shell* donde una o más NPM conforman el *core*, y el polímero el *Shell*. En cambio, para $r_{\text{EDOT}} = 10$, la matriz polimérica alcanza mayor extensión y embebe varios conjuntos de una o más NPM (Figura 5-1d).

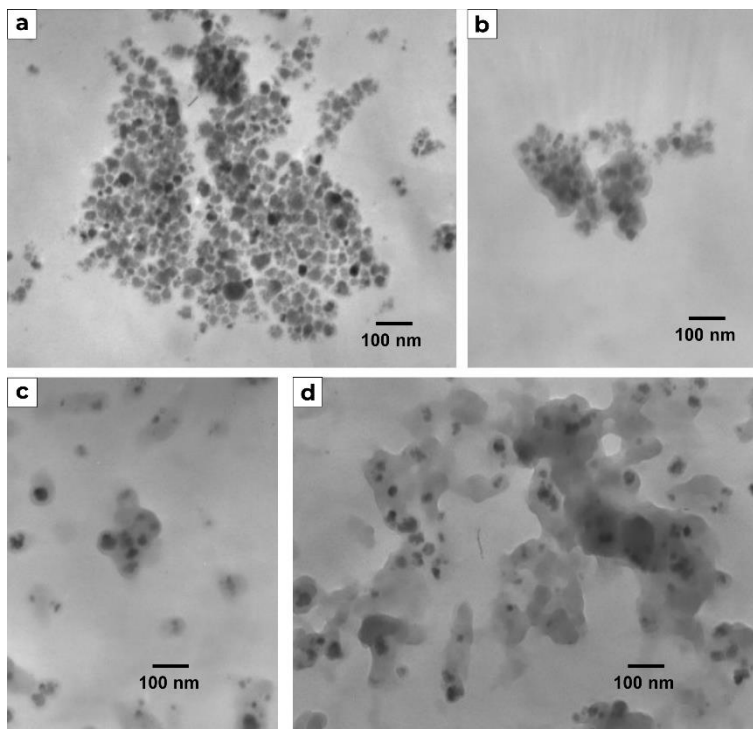


Figura 5-1: Imágenes TEM de (a) NPM de CoFe_2O_4 tratadas en el medio de reacción sin EDOT; Material compuesto de PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 con: (b) $r_{\text{EDOT}} = 2$; (c) $r_{\text{EDOT}} = 5$ y (d) $r_{\text{EDOT}} = 10$.

Al igual que se realizó en el Capítulo 4 (Sección 4.2), es posible definir *clusters* de NPM dentro de la matriz polimérica. En la Figura 5-2 se presenta, a modo de ejemplo, una imagen TEM del PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 preparado con $r_{\text{EDOT}} = 10$, en la cual los *clusters* son señalados con círculos rojos. Es posible notar a partir de las micrografías TEM de la Figura 5-1b a 5-1c que al aumentar r_{EDOT} , aumenta la dispersión de las NPM en la matriz polimérica.

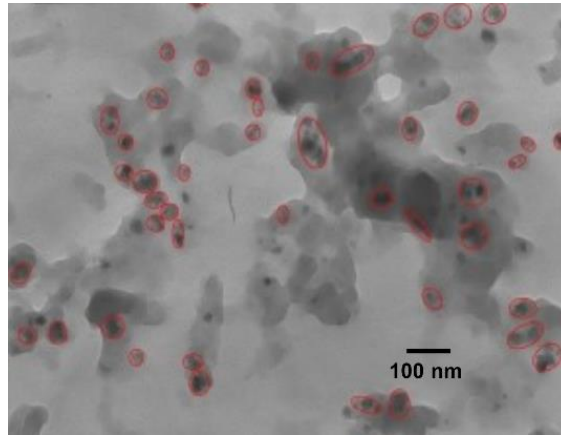


Figura 5-2: Micrografía TEM para el material compuesto PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ obtenido con $r_{\text{EDOT}} = 10$. En círculos rojos se resaltan los *clusters* de NPM dispersas en la matriz polimérica.

Continuando con el análisis, en la Figura 5-3a se presenta la imagen HR-TEM de una estructura *core-shell* del material compuesto preparado con $r_{\text{EDOT}} = 5$. Las nanopartículas (en gris oscuro, señaladas con flechas amarillas) aparecen rodeadas por la matriz polimérica de PEDOT (en gris claro, señalada por la flecha roja). La micrografía HR-TEM (Figura 5-3a) puede observarse la naturaleza cristalina de las NPM de CoFe₂O₄, en contraste con la naturaleza amorfa del polímero. A simple vista, en las partículas de la Figura 5-3a pueden notarse en las NPM los planos correspondientes a las reflexiones electrónicas, debido esto al orden cristalino. El análisis por FFT en el *inset* de la Figura 5-3a, muestra las reflexiones $d_{hkl} = 5$ nm de la familia de planos (111) correspondiente a la estructura cristalina de espinela de las NPM de CoFe₂O₄.

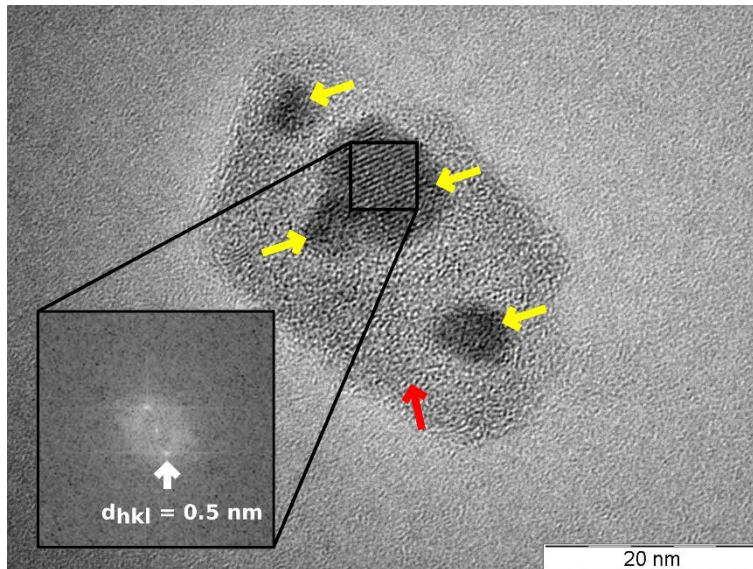


Figura 5-3: (a) Micrografía HR-TEM para material compuesto PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ obtenido con $r_{\text{EDOT}} = 5$. Flechas amarillas: NPM de CoFe₂O₄. Flecha roja: PEDOT:DBS.

En la Figura 5-4 se muestra la difracción de electrones realizada en el microscopio HR-TEM obtenida para el caso del composito preparado con $r_{\text{EDOT}} = 5$. Las reflexiones se observan como anillos concéntricos correspondientes a las familias de planos de la red cristalina de la espinela de las nanopartículas de CoFe₂O₄ [206].

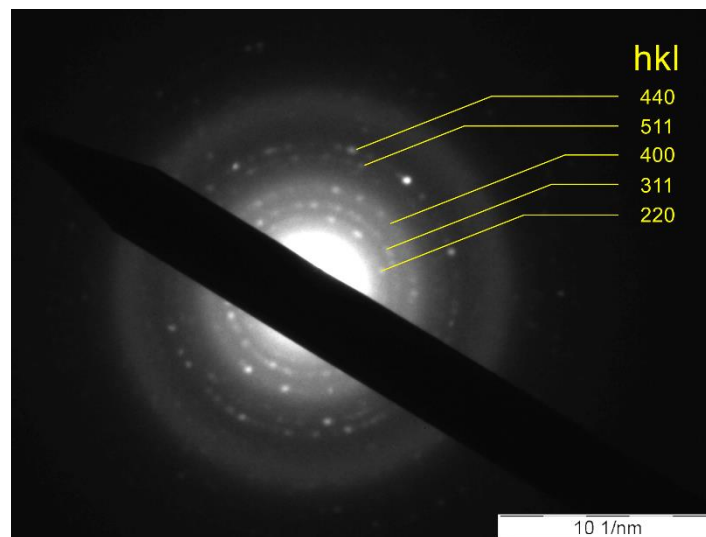


Figura 5-3: Patrón de difracción de electrones (SAED, *selected area electron diffraction*) para el material PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ con $r_{\text{EDOT}} = 5$. Flechas amarillas: NPM de CoFe₂O₄. Flecha roja: PEDOT:DBS.

Continuando con el análisis morfológico, se determinaron los diámetros de las NPM a partir de imágenes TEM empleando el *software ImageJ*, para un tamaño de muestreo, $N \geq 50$ NPM. En la Figura 5-4 se presentan los histogramas y las distribuciones de diámetros obtenidas. Los diámetros obtenidos fueron ajustados a una distribución *lognormal*. Los parámetros de las distribuciones se presentan en la Tabla 5-1, y para facilitar la comparación en la Figura 5-4b se presentan las distribuciones superpuestas.

Las nanopartículas de CoFe_2O_4 tienen un $D_{\text{TEM}} = (14 \pm 3)$ similar al observado para las NPM en los compositos. No se observa un efecto del r_{EDOT} en los tamaños de las NPM. Como se discutió en la Sección 4.2.1 para los compositos basados en Fe_3O_4 , la conservación del tamaño de las NPM puede atribuirse al rol del DBSA como agente protector.

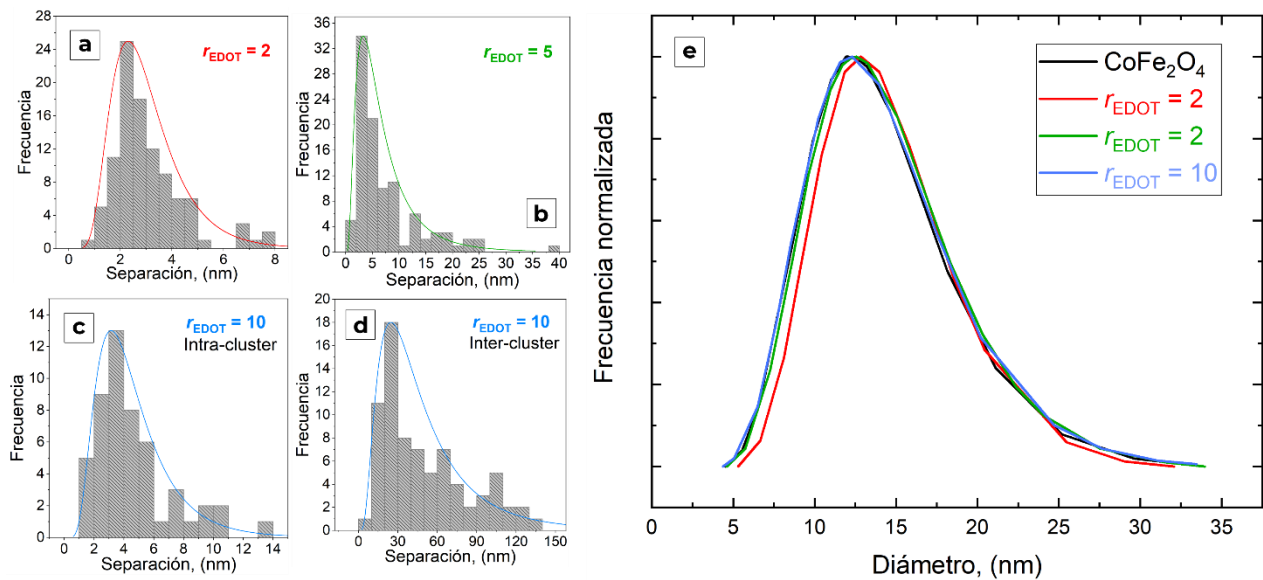


Figura 5-3: Distribución de tamaños de NPM de CoFe_2O_4 (a) sin polímero, pero sometidas al medio de reacción; y en los materiales compuestos PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 obtenidos con: (b) $r_{\text{EDOT}} = 2$; (c) $r_{\text{EDOT}} = 5$; (d) $r_{\text{EDOT}} = 10$.

Tabla 5-1: Parámetros estadísticos de la distribución de diámetros de las NPM de CoFe_2O_4 sin polímero (pero sometidas al medio de reacción) y en los compositos: media (D_{TEM}), moda (D_m), desviación estándar (SD), ancho a media altura ($FWHM$), desviación estándar geométrica (GSD) e índice de polidispersión (IPD), obtenidos a partir de las imágenes TEM empleando el *software ImageJ*. Tamaño de muestreo $N \geq 50$ NPM.

Material	D_{NP} (nm)					IPD
	D_{TEM}	D_m	SD	$FWHM$	GSD	
CoFe_2O_4	14,4	12	5	9,42	1,4	0,120
$r_{\text{EDOT}} = 2$	14,6	13	4	8,98	1,3	0,075
PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 $r_{\text{EDOT}} = 5$	14,6	13	4	9,70	1,4	0,075
$r_{\text{EDOT}} = 10$	14,4	12	5	9,95	1,4	0,120

Continuando con el análisis de la morfología de los materiales sintetizados, en la Figura 5-6 se presentan las micrografías SEM de los compositos de PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 . Similarmente a lo observado mediante TEM, las imágenes SEM confirman que las NPM quedan incluidas en la matriz polimérica. A su vez, se observó que la dispersión de NPM en la matriz depende del r_{EDOT} empleado en la polimerización.

Específicamente, los materiales compuestos con bajo contenido de polímero ($r_{\text{EDOT}} = 2$, Figura 5-6b) muestran una morfología similar a la hallada en las micrografías SEM de las partículas de CoFe_2O_4 sin polímero (Figura 5-6a). Al incrementar el contenido de polímero ($r_{\text{EDOT}} = 5$, Figura 5-6c) la topología hallada se vuelve más suave como consecuencia de la presencia de polímero. En el caso del material compuesto con mayor contenido de polímero ($r_{\text{EDOT}} = 10$, Figura 5-6d) la superficie se vuelve más regular, similar a lo hallado para el polímero solo sin NPM (Figura 5-6e).

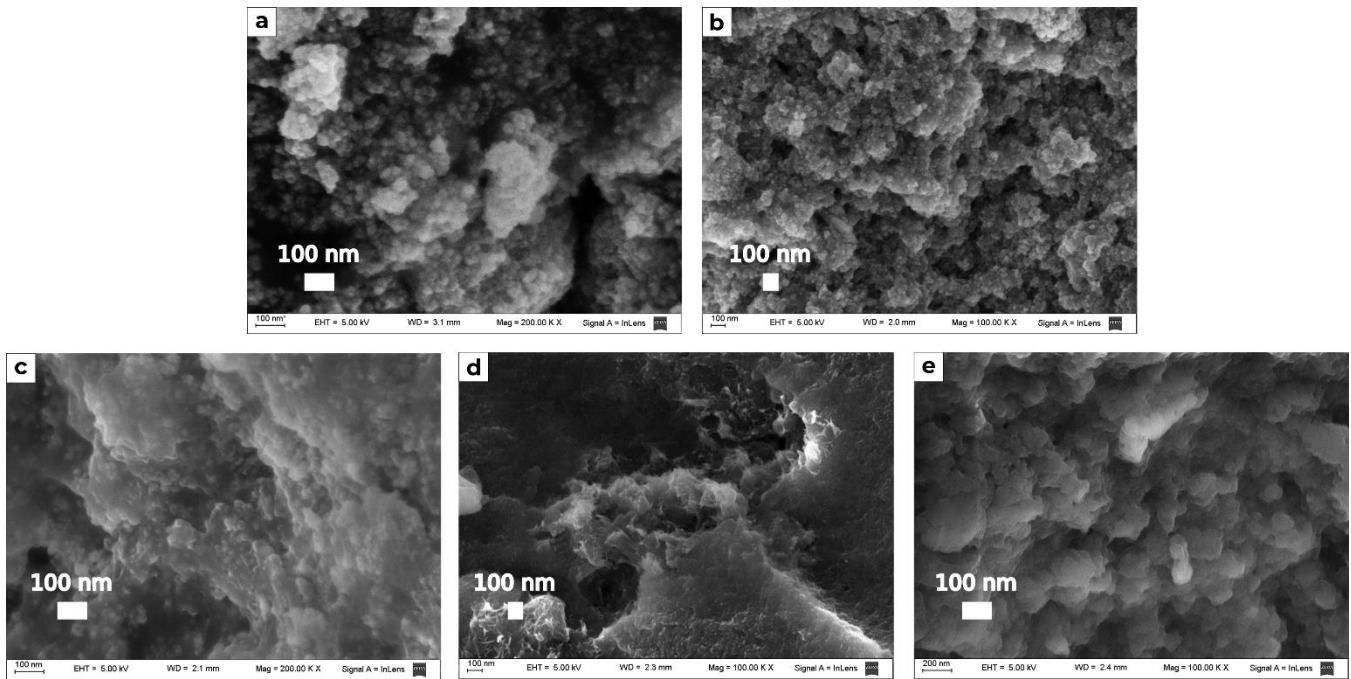


Figura 5-6: Micrografías SEM para: a. NPM de CoFe_2O_4 ; materiales compuestos PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 con (b) $r_{\text{EDOT}} = 2$, (c) $r_{\text{EDOT}} = 5$, (d) $r_{\text{EDOT}} = 10$; y (e) PEDOT:DBS solo.

Como se observó en las imágenes TEM de la Figura 5-1, en los materiales compuestos basados en PEDOT:DBS y CoFe_2O_4 , las NPM se encuentran agrupadas formando *clusters*. Se determinaron las distancias entre NPM intra-*cluster* para los compositos obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 2$ y 5, e inter-*cluster* para el composito obtenido con $r_{\text{EDOT}} = 10$. Esto es así porque para $r_{\text{EDOT}} = 10$ se evidencia que las distancias entre *clusters* de NPM son significativamente mayores que las distancias partícula-partícula dentro de un *cluster*. Esto no sería el caso para $r_{\text{EDOT}} \leq 5$, donde se observa un único y gran agregado de NPM. Se determinaron las separaciones entre NPM, medidas desde el borde de estas, empleando el *software ImageJ* y un tamaño de muestreo $N > 50$. Las distribuciones de distancias entre partículas intra e inter-*cluster* se presentan en la Figura 5-7.

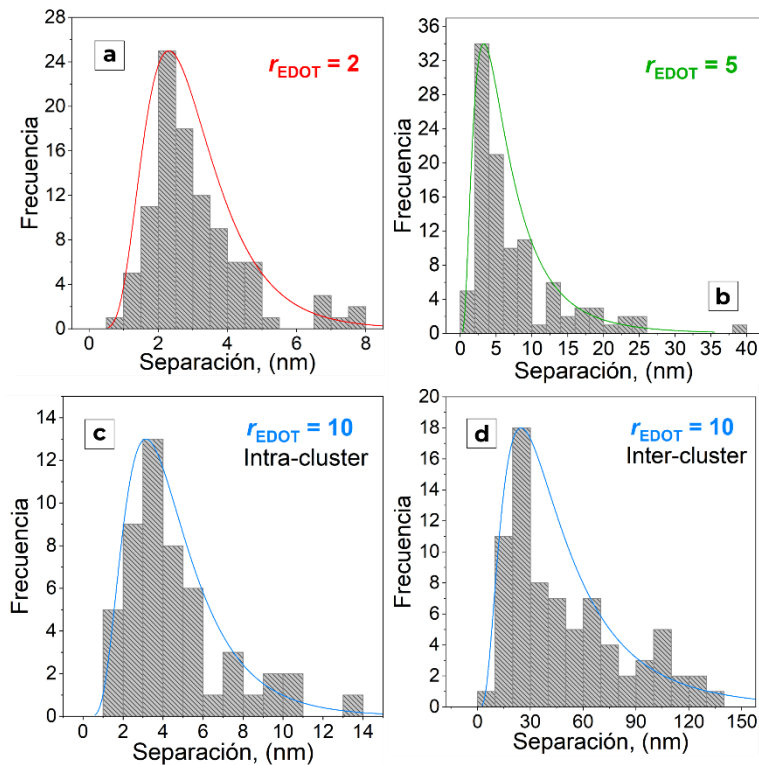


Figura 5-7: Distribución de distancias partícula-partícula para los materiales compuestos PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ con: a. $r_{EDOT} = 2$; b. $r_{EDOT} = 5$; c. $r_{EDOT} = 10$. d. Distribución de distancias *cluster-cluster* para el material compuesto con $r_{EDOT} = 10$.

Continuando con el análisis de las distancias entre partículas, las distribuciones obtenidas pueden ajustarse a una distribución de tipo lognormal. Se estimaron los valores de distancia media, distancia moda, y el desvío estándar para las separaciones partícula-partícula dentro de los *clusters* para los compositos con $r_{EDOT} = 2, 5$ y 10 . Los parámetros estadísticos se presentan en la Tabla 5-2. De los resultados de la Tabla 5-2 puede extraerse que en los materiales compuestos de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄, las NPM se agregan en *clusters* con una distancia media entre partículas poco variable, que cae dentro de los 3-7 nm, independiente del valor de r_{EDOT} . Dicho resultado es también válido para el caso del composito preparado con $r_{EDOT} = 10$. Es posible que la distancia intra-*cluster* presente poca variación debido a la presencia de interacciones entre NPM. Dichas interacciones podrían oponerse al proceso de separación de partículas resultado del crecimiento del polímero en su superficie.

Tabla 5-2: Distancias partícula-partícula intra-*cluster* para los materiales compuestos PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ con $r_{\text{EDOT}} = 2, 5$ y 10 .

Composito	r_{EDOT}	Distancia intra- <i>cluster</i>		
		Moda	Media	<i>SD</i>
PEDOT:DBS-CoFe ₂ O ₄	2	3	3	2
	5	6	7	4
	10	4	5	3

Por otro lado, la distancia inter-*cluster* del composito obtenido con $r_{\text{EDOT}} = 10$, es notablemente mayor a la intra-*cluster*, siendo el valor medio de 50 nm ($SD = 30$) y la moda de 40 nm. Estos resultados sugieren que, dentro del error experimental, la distancia intra-*cluster* entre NPM permanece aproximadamente constante y es independiente de r_{EDOT} . Por otro lado, la separación inter-*cluster* aumenta notablemente en el compuesto con $r_{\text{EDOT}} = 10$, teniendo un valor medio de 50 nm ($DS = 30$ nm) y una distancia moda de 40 nm. Estos resultados indican que en los compositos las NPM se agregan formando *clusters* con una separación entre esencialmente constante (~ 3 -6 nm). Se pueden distinguir dos regímenes para la separación *clusters*: para concentración alta de NPM ($r_{\text{EDOT}} = 2$) el composito se encuentra dominado por partículas, con una separación inter-*cluster* similar a la distancia entre partículas, mientras que para un composito con bajo contenido de NPM ($r_{\text{EDOT}} = 10$), se obtiene un material dominado por polímero, donde la distancia inter-*cluster* es claramente mayor que la distancia entre partículas. Eso significa que, para r_{EDOT} bajo ($r_{\text{EDOT}} \leq 5$), el polímero aparece cubriendo mayoritariamente la NPM dando como resultado una separación entre partículas aproximadamente constante. Entonces, las distancias entre las NPM son todas muy similares en compuestos con $r_{\text{EDOT}} \leq 5$ y están determinadas por la capa de PEDOT que crece cubriendo las NPM. Por otro lado, para $r_{\text{EDOT}} = 10$, la mayor concentración de monómero en el medio de reacción resulta en un crecimiento más rápido del PEDOT. Inicialmente, el polímero aparece cubriendo las partículas de ferrita lo que da lugar a la formación de los *clusters* al igual que antes y, posteriormente, el exceso de monómero presente polimeriza alrededor de los clusters, dando como resultado una mayor separación entre ellos. Entonces, dependiendo de la r_{EDOT} empleada en la síntesis, es posible obtener un material dominado por NPM, por ejemplo, si $r_{\text{EDOT}} \leq 5$, o dominado por polímero, si se emplea un r_{EDOT} mayor.

En resumen, para todos los compositos el polímero crece recubriendo las NPM, favoreciendo su separación. Al variar el r_{EDOT} empleado en la síntesis es posible alternar entre un material dominado por NPM ($r_{\text{EDOT}} \leq 5$) con prevalencia de estructuras *core-shell*, o un material dominado por polímero con formación de *clusters* definidos y topología similar a la del PEDOT:DBS.

Hasta el momento, se describió la morfología de los materiales compuestos, en base a las imágenes de TEM y SEM. Se detalló que el PEDOT:DBS crece presentemente en la superficie de las NPM e incluso para $r_{\text{EDOT}} = 10$ alcanza mayor extensión, formando una matriz. También se confirmó que el diámetro de las NPM se mantiene inalterado durante la preparación de los compositos. A continuación se presentan los estudio de estructura y composición.

5.2.2. Estructura y composición

5.2.2.1. Estudio de la composición

La composición química de las NPM fue verificada mediante la técnica de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) y además, mediante estudios de espectroscopía de absorción atómica.

En la Figura 5-8 se presentan los espectros de EDS de los compositos preparados con $r_{\text{EDOT}} = 2, 5$ y 10 donde se confirma la presencia de los elementos que componen al PEDOT:DBS (principalmente C y S) y a las NPM (Co y Fe).

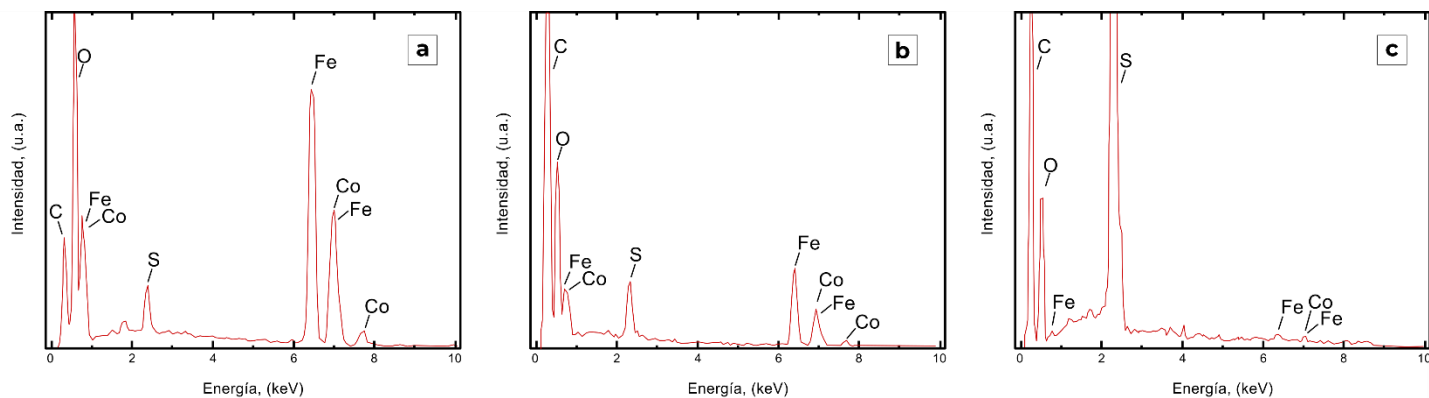


Figura 5-8: EDS de los materiales compuestos PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 con (a) $r_{\text{EDOT}} = 2$, (b) $r_{\text{EDOT}} = 5$ y (c) $r_{\text{EDOT}} = 10$.

Con el fin de determinar la proporción polímero : NPM, se estudiaron los compositos mediante TGA, evaluando la pérdida de masa de material con el aumento de temperatura (hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$) en atmósfera de aire. La Figura 5-9 muestra los termogramas obtenidos, donde se grafica la masa relativa a la masa inicial (m/m_0) en función de la temperatura. En ellos, se observa que el PEDOT-DBSA se descompone completamente por

oxidación al aire, mientras que las nanopartículas de CoFe_2O_4 sufren una pequeña pérdida de masa en el rango de temperaturas estudiado. En cuanto a los compositos, la descomposición es parcial, debido al CoFe_2O_4 que se obtiene como remanente sólido, sin combustionar.

La descomposición del PEDOT:DBS puede describirse de la siguiente manera: primero, al aumentar la temperatura T , hay una disminución de la masa inicial que se atribuye a pérdida de agua. Esta disminución inicial ocurre hasta los $250\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente, temperatura a la cual se nivela la relación m/m_0 . A mayores temperaturas ($> 307 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$), se observa una disminución pronunciada de la masa relativa, observación que se corresponde con la descomposición del polímero. Dicha descomposición comienza a aproximadamente $307 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$, con un segundo paso a los $500\text{ }^\circ\text{C}$, finalizando aproximadamente a los $600\text{ }^\circ\text{C}$ para la muestra de PEDOT-DBSA. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado en la literatura [169], donde se informa que PEDOT se descompone mayoritariamente entre $\sim 300 - 450\text{ }^\circ\text{C}$, con pérdida de masa hasta los $600\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente.

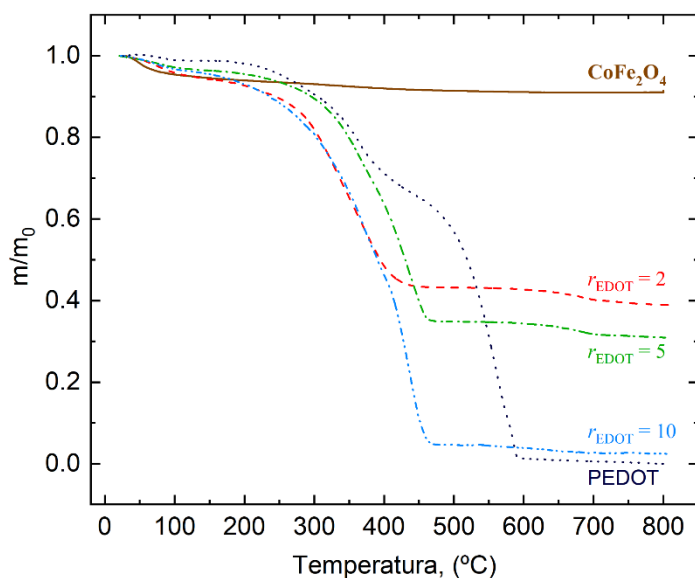


Figura 5-9: Mediciones TGA de ferrita de cobalto, PEDOT y materiales compuestos, representadas como masa relativa (m/m_0) en función de la temperatura.

Para el caso de los materiales compuestos basados en NPM de CoFe_2O_4 y PEDOT, la descomposición empieza a los $(260 \pm 10)\text{ }^\circ\text{C}$ (independientemente de la r_{EDOT} , dentro del error experimental), y continúa hasta $\sim 450 - 480\text{ }^\circ\text{C}$. También puede verse que la descomposición térmica de estos materiales no muestra un segundo paso de descomposición, como si fue observado en el caso de la muestra de PEDOT:DBSA (sin NPM). Esto último puede

atribuirse a que las NPM de CoFe_2O_4 presentan un efecto catalítico en la descomposición térmica del polímero. Como se comentó más arriba, las partículas de CoFe_2O_4 muestran una pequeña pérdida de masa en el rango de temperaturas estudiado. Esta pérdida de masa se atribuye a la eliminación de agua y/o también a la pérdida de grupos hidroxilos presentes en la superficie de dichas NPM.

Entonces, para estimar la composición de los compositos a partir de los TGA, se realizaron las siguientes suposiciones:

1. La pérdida de masa hasta $250\text{ }^\circ\text{C}$ se debe principalmente a la pérdida de agua.
2. La masa remanente observada a $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde a la masa de las partículas de ferrita de cobalto, ya que a dicha temperatura se verificó que el polímero se descompuso completamente.

A su vez, se introdujo una corrección considerando el cambio de masa de las partículas de ferrita entre 25 y $800\text{ }^\circ\text{C}$. En la Tabla 5-3 se presenta la fracción másica de CoFe_2O_4 , $f_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$ y la proporción molar EDOT, $f_{\text{EDOT,TG}}$ (relación molar monómero : ferrita obtenida por TG) obtenidas para los materiales compuestos. Para el cálculo se siguió el procedimiento descrito en la Sección 3.2.4, y se consideró 1 DBS por cada 11 unidades de EDOT en el polímero y los compositos.

Tabla 5-3: Composición de los compositos de PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 en base a las medidas de TGA.

r_{EDOT}	Composición de los compositos de PEDOT:DBS- CoFe_2O_4	
	Fracción másica de CoFe_2O_4 , $f_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$	Proporción molar EDOT, $f_{\text{EDOT,TG}}$
2	$0,45 \pm 0,02$	$2,1 \pm 0,1$
5	$0,34 \pm 0,03$	$3,2 \pm 0,3$
10	$0,13 \pm 0,02$	10 ± 5

La relación molar, $f_{\text{EDOT,TG}}$, obtenida para el material compuesto con $r_{\text{EDOT}} = 2$ es cercana a la proporción EDOT : CoFe_2O_4 empleada en la síntesis. Sin embargo, los valores de f_{EDOT} para los materiales compuestos con $r_{\text{EDOT}} = 5$ y 10 se desvían del r_{EDOT} empleado en la síntesis.

Con el fin de corroborar la proporción polímero : NPM en los compositos, se evaluó el contenido de Fe y Co empleando la técnica de espectroscopía de absorción atómica siguiendo el proceso descrito en la Sección 3.2.6. A partir del contenido de Fe y Co en muestras de masa perfectamente conocida, estas últimas pesadas en microbalanza, fue posible determinar los % m/m de CoFe_2O_4 y de polímero PEDOT:DBS en cada una de las

muestras, asumiendo que los materiales se encuentran exclusivamente constituidos por estos dos componentes, y que hay 1 DBS cada 11 monómeros de EDOT, como será discutido en la Sección 5.4 del presente capítulo. Los resultados se resumen en la Tabla 5-4.

Tabla 5-4: Composición de los compositos de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 2, 5$ y 10 en base al análisis del contenido de Fe y Co mediante espectroscopía de absorción atómica.

r_{EDOT}	Composición de los compositos de PEDOT:DBS-CoFe ₂ O ₄			
	% m/m, Fe	% m/m, Co	Fracción másica de CoFe ₂ O ₄ , $f_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$	Proporción molar EDOT, \bar{f}_{EDOT}
2,0	26 ± 4	12 ± 2	0,53 ± 0,07	1,2 ± 0,4
5,0	15 ± 2	7 ± 1	0,31 ± 0,04	3,6 ± 0,8
10,0	6 ± 1	3,0 ± 0,5	0,13 ± 0,07	9 ± 1

A partir de los valores presentados en la Tabla 5-4, se puede observar que para $r_{\text{EDOT}} = 2, 5$ y 10 , $\bar{f}_{\text{EDOT}} < r_{\text{EDOT}}$ en concordancia con lo ya observado para los compositos con Fe₃O₄ preparados en idénticas condiciones.

Para interpretar las discrepancias entre las medidas de TGA y espectroscopía de absorción atómica, se estudiaron por TGA distintas muestras del composito obtenido con $r_{\text{EDOT}} = 10$. Se encontró cierta dependencia entre la composición obtenida y la masa inicial empleada en la determinación de TGA, observando que cuanto mayor es la masa inicial de composito, menor es la proporción polímero : NPM determinada en los materiales compuestos bajo esta técnica. La dependencia observada puede deberse a que en función de la cantidad de polímero colocada sobre el crisol varía el contacto con la atmósfera de aire que fluye en el equipo. Esto puede generar que la combustión del polímero no sea homogénea. El PEDOT:DBS expuesto en la superficie puede presentar una combustión completa mientras que el material menos expuesto puede incurrir en una combustión incompleta, resultando en la formación de un residuo no combustible que se suma al residuo de las NPM, lo cual resulta en una composición más baja de la esperada (es decir, una menor \bar{f}_{EDOT} en los compositos). Por el contrario, menores masas iniciales de muestra dieron valores de composición comparables al valor hallado por espectrofotometría de absorción atómica, sin embargo, el error asociado de la determinación aumentó considerablemente, puesto que la cantidad de residuo de NPM al final de la medida es muy pequeña y, por lo tanto, su error relativo muy grande. Los reiterados estudios de composición mediante TGA y espectroscopía de absorción atómica del composito obtenido con $r_{\text{EDOT}} = 10$ evidenciaron que la espectroscopía de absorción atómica es más robusta y confiable que el análisis de TGA para cuantificar la composición de los compositos.

Finalmente, al igual que se observó en el Capítulo 4, el estudio composicional indica que es posible controlar la composición final obtenida variando la r_{EDOT} empleada en la síntesis, ya que al aumentar r_{EDOT} también aumenta la cantidad de PEDOT incorporada en los compositos PEDOT:DBS-CoFe₂O₄.

Respecto de las NPM incluidas en los compositos, a partir de los contenidos de Fe y Co (Tabla 5-4) se determinó la relación molar Fe : Co que, dentro del error de la técnica, fue cercana a ~ 2 , como era de esperar según la estequiometría empleada en la coprecipitación.

5.2.2.2. Difracción de rayos X

Los patrones de DRX obtenidos para las muestras de NPM de CoFe₂O₄ y de compositos PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ se muestran en la Figura 5-10. En primer lugar, puede observarse que el patrón de difracción de las NPM precursoras está presente en los materiales compuestos. Este hecho indica que las NPM de CoFe₂O₄ no solamente forman parte de los materiales compuestos (como ya se dedujo a partir de las microscopías electrónicas y los estudios composicionales), sino que, además, conservan sus características cristalinas.

Para el caso de las NPM de CoFe₂O₄, el patrón se corresponde con el típico hallado para una espinela (ICDD 03-0864, JCPDS 22-1086) con simetría Fd3m, en concordancia con estudios previos [19], [206]. Tanto para las NPM sin polímero, como para las NPM en los compositos, se determinaron el parámetro de red y el tamaño de cristalita, d_c , empleando la Ecuación (3-1). En la Tabla 5-5 se presentan los parámetros obtenidos. El parámetro de red de las NPM precursoras (sin polímero) fue determinado empleando el pico (311), siendo $a = b = c = 8,402$ Å, cercano al parámetro de red de la CoFe₂O₄ *bulk*, que es de 8,395 Å [19], y al de los compositos obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 5$ ($a = 8,400$ Å) y $r_{\text{EDOT}} = 10$ ($a = 8,384$ Å). El diámetro de las cristalitas (d_c) fue estimado empleando la Ecuación (3-1), usando el pico (311) para todas las muestras. Para las NPM precursoras (sin polímero), se obtuvo un $d_c = 15,4$ nm. Respecto de los compositos, los valores de d_c obtenidos para las NPM de CoFe₂O₄ en los compositos fueron $d_c = 16,0$ nm para el composito preparado con $r_{\text{EDOT}} = 5$ y $d_c = 16,2$ nm para el composito preparado con $r_{\text{EDOT}} = 10$. Este valor es cercano al diámetro medio de las NPM hallado en las medidas TEM y con lo reportado en trabajos previos [19], [162], [207]. Se puede decir, entonces, que cada partícula es una cristalita.

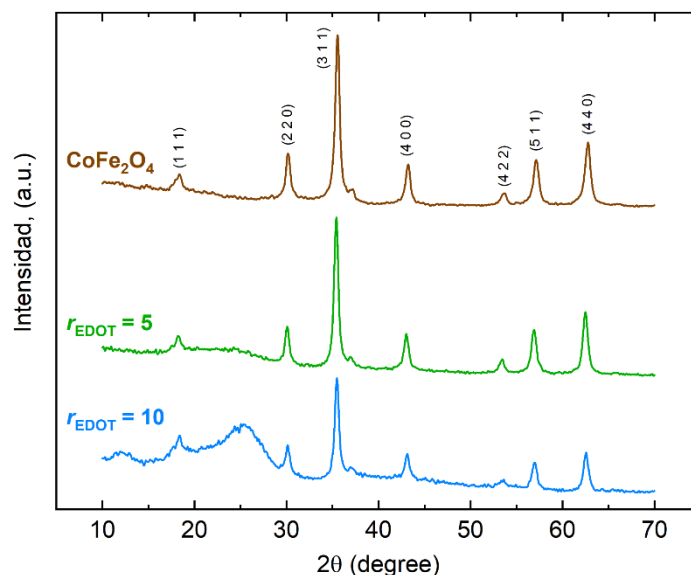


Figura 5-10: Difractogramas de RX para las NPM de CoFe_2O_4 y materiales compuestos de PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 5$ y 10.

Tabla 5-5: Parámetros estructurales en base al DRX de las NPM de CoFe_2O_4 sin polímero y en los compositos de PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 5$ y 10. Con fines comparativos se incluyó el diámetro obtenido por TEM.

Material		Parámetros estructurales						h k l
		2θ (rad)	d_{hkl} (Å)	β_{hkl} (2θ , rad)	a, (Å)	d_c (nm)	D_{TEM} (nm)	
CoFe_2O_4		35,402	2,53	0,01884	8,402	15,4	14,4	311
PEDOT:DBS- CoFe_2O_4	$r_{\text{EDOT}} = 5,0$	35,410	2,52	0,01809	8,400	16,0	14,6	
	$r_{\text{EDOT}} = 10,0$	35,483	2,53	0,01787	8,384	16,2	14,4	

Con respecto a los DRX de los compositos PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 , la Figura 5-10 muestra que, en el caso de $r_{\text{EDOT}} = 10$, el difractograma presenta una banda ancha a bajo ángulo, en el rango $2\theta = 20-27^\circ$. Como ya se vio en el Capítulo 4, esta banda corresponde al PEDOT:DBS, de baja cristalinidad. Dicha banda presenta muy baja intensidad en el composito con $r_{\text{EDOT}} = 5$, mientras que no se observa en el composito con $r_{\text{EDOT}} = 2$ (DRX no mostrado en la Figura 5-10, aunque es idéntico al de las NPM de CoFe_2O_4 puras). Estos resultados son consistentes con lo observado en las imágenes TEM y SEM, las cuales mostraron que con $r_{\text{EDOT}} = 2$ se obtiene un composito dominado por NPM, mientras que con $r_{\text{EDOT}} = 10$ el material está dominado por PEDOT:DBS. Para $r_{\text{EDOT}} = 5$, la baja intensidad de la banda ancha correspondiente a PEDOT:DBS indica que se trata de una situación

intermedia, es decir, consistente con una transición entre un compuesto dominado por NPM hacia uno dominado por PEDOT:DBS. Al comparar estos resultados con los obtenidos en el caso de compuestos de CoFe_2O_4 con otros polímeros conductores, como polianilina (PANI) [162] o polipirrol (PPY) [163], en esos casos se observó una mayor incorporación de polímero en los materiales compuestos, dando como resultado compuestos dominados por polímero aún para r_{ANI} y r_{PPY} (relaciones molares monómero : ferrita) menores (5 en el caso de PANI [162], y 3,5 en el caso de PPY [175]). Todo esto está de acuerdo con lo ya mencionado en este capítulo, acerca de la baja velocidad de polimerización de EDOT, en comparación a otros monómeros precursores de polímeros conductores.

5.2.2.3. Espectroscopía infrarroja

En la Figura 5-11 se muestran los espectros FTIR del PEDOT:DBS, de las NPM de CoFe_2O_4 y de los materiales compuestos PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 preparados con diferentes r_{EDOT} . Las bandas más relevantes del PEDOT:DBS y su asignación fueron discutidas en profundidad en la Sección 4.2.2.3. A continuación se discutirán, específicamente, los espectros FTIR de los materiales compuestos.

En primer lugar, la banda a $\sim 590 \text{ cm}^{-1}$ (correspondiente al estiramiento de los enlaces Fe-O en CoFe_2O_4 [24], [162]) disminuye su intensidad conforme aumenta la r_{EDOT} , como se esperaba. Otro resultado interesante es que se puede descartar la sobreoxidación de PEDOT, la cual podría darse durante la preparación de los compuestos, ya que no se observan picos o bandas entre 1600 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} , cuya presencia indicaría la formación de grupos carbonilo.

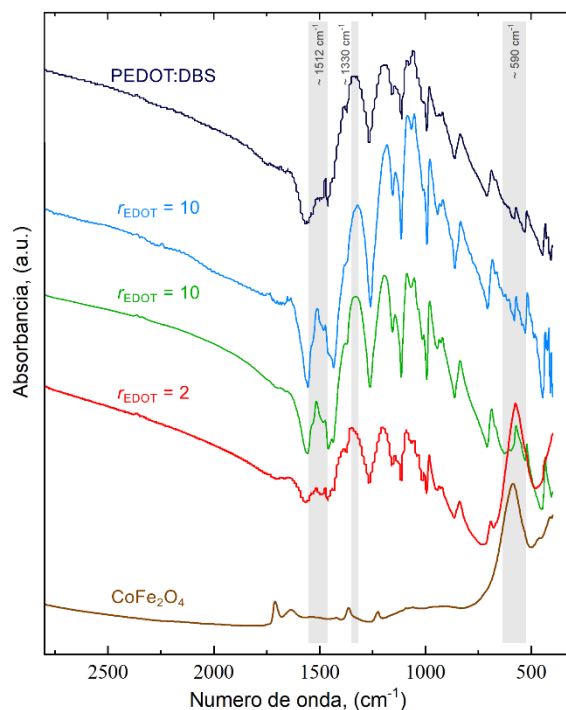


Figura 5-11: Espectros FTIR de NPM de $CoFe_2O_4$, materiales compuestos PEDOT:DBS- $CoFe_2O_4$ con $r_{EDOT} = 2, 5$ y 10 y PEDOT:DBS sin NPM.

Continuando con el análisis de la Figura 5-11, se hallaron diferencias entre las bandas del PEDOT:DBS en el material puro (sin NPM) y en los materiales compuestos, que sugieren la presencia de ciertas interacciones entre las NPM de $CoFe_2O_4$ y las cadenas del polímero. El cambio más prominente se observa en la banda vibracional centrada en 1512 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento C=C / C-C del anillo tiofénico [155], [169]: primero, se observa un desplazamiento hacia el rojo (a 1520 cm^{-1}) para el el composito preparado con $r_{EDOT} = 2$ y, a su vez, esta banda se divide en dos bandas, formando la segunda a 1470 cm^{-1} , con una relación de absorbancia A_{1470}/A_{1510} que aumenta al incrementarse el contenido de ferrita.

En conclusión, el análisis por FTIR también es consistente con una mayor incorporación de PEDOT a medida que aumenta r_{EDOT} , a la vez que sugiere la presencia de interacciones $CoFe_2O_4$ -PEDOT:DBS, dado el corrimiento y/o desdoblamiento de ciertas bandas asociadas al PEDOT, y a los cambios observados en sus intensidades relativas.

5.2.3. Propiedades eléctricas

En la Tabla 5-6 se presentan los valores de conductividad eléctrica obtenidos a 4 terminales (ver Sección 3.2.8) para los compositos de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ preparados con $r_{\text{PEDOT}} = 2, 5$ y 10 y para el PEDOT:DBS (sin NPM). Como puede verse, existe una gran influencia de la r_{PEDOT} empleada en la síntesis en los valores de conductividad eléctrica obtenidos. La conductividad del PEDOT:DBS, el cual fue preparado en las mismas condiciones que los materiales compuestos, presentó un valor de $0,3 \text{ S cm}^{-1}$. Dicho valor, como ya se comentó en el Capítulo 4 (Sección 4.2.3), resulta similar al hallado en estudios previos [174]. Para los materiales compuestos de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄, las conductividades eléctricas varían en el rango 10^{-5} a $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Además, la conductividad eléctrica de los compositos disminuye de forma monótona conforme aumenta el contenido de ferrita, como puede observarse en la Tabla 5-6. Considerando que esencialmente la CoFe₂O₄ no es conductora de la electricidad (resistividad eléctrica superior a $4 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$, que es el límite superior de medición del equipo empleado), el origen de la conductividad eléctrica en los compositos puede atribuirse al PEDOT.

Tabla 5-6: Conductividades eléctricas del PEDOT:DBS y compositos de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄.

Material		Conductividad, (S cm^{-1})
Composito	r_{PEDOT}	
PEDOT:DBS-CoFe ₂ O ₄	2,0	$(2,2 \pm 0,8) 10^{-5}$
	5,0	$(4,5 \pm 1,5) 10^{-4}$
	10,0	$(6,0 \pm 3,0) 10^{-3}$
PEDOT:DBS		$3,0 \times 10^{-1}$

Los valores de conductividad eléctrica para los materiales compuestos muestran que la presencia de NPM afecta significativamente la conductividad eléctrica del polímero. Sin embargo, la conductividad eléctrica mínima alcanzada (aproximadamente $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) sugiere que, incluso para el composito con menor contenido de PEDOT ($r_{\text{PEDOT}} = 2$) el polímero es capaz de percolar a través del material, al igual que se observó para los compositos PEDOT:DBS-Fe₃O₄ del Capítulo 4.

Adicionalmente, es oportuno destacar que la conductividad eléctrica de los materiales compuestos estudiados difiere por mucho de lo esperado por la teoría general del medio efectivo (GEM), tal cual ocurrió para los compositos PEDOT:DBS-Fe₃O₄ del Capítulo 4. El comportamiento observado indica que las NPM afectan fuertemente la conductividad del PEDOT:DBS, incluso para materiales compuestos con una pequeña fracción

de NPM ($r_{\text{EDOT}} = 10$), ya que la conductividad eléctrica se desvía notablemente del valor determinado por el modelo GEM, alcanzando valores significativamente menores ($\sim 1/50$).

Al igual que para los composites PEDOT:DBS-Fe₃O₄ del Capítulo 4, dónde se emplearon NPM de distinta identidad, distinto diámetro medio, y distinto comportamiento magnético a temperatura ambiente, para cada r_{EDOT} empleado, los valores de conductividad eléctrica están en el mismo orden de magnitud que en este caso. Se puede deducir que el principal factor que gobierna la conductividad eléctrica de estos materiales es su contenido de PEDOT. En ese sentido, la conductividad eléctrica de los compuestos PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ disminuye a medida que disminuye también el contenido de PEDOT, debido al aumento en la cantidad de CoFe₂O₄, material que afecta la percolación del polímero debido a su alta resistencia eléctrica. La disminución adicional de los valores de conductividad eléctrica en comparación a lo esperado considerando la GEM, podría explicarse considerando que, cuando se incorporan NPM de CoFe₂O₄ en una matriz PEDOT, las partículas podrían modificar el dopaje local del polímero, así como afectar su conjugación electrónica.

4.2.4. Propiedades magnéticas

Las Figuras 5-12 y 5-13 presentan la magnetización por unidad de masa, M , como función del campo magnético aplicado, H , para las NPM solas y los materiales compuestos de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ preparados con $r_{\text{EDOT}} = 2$, 5 y 10, medidas a temperatura ambiente. La Figura 5-12 se corresponde con la curva de primera magnetización, CPM, obtenidas a partir del material desmagnetizado, según el protocolo indicado en la Sección 3.2.9. La Figura 5-13 se corresponde con las curvas de histéresis de los composites. En la Tabla 5-7 se resumen los parámetros relevantes de las curvas.

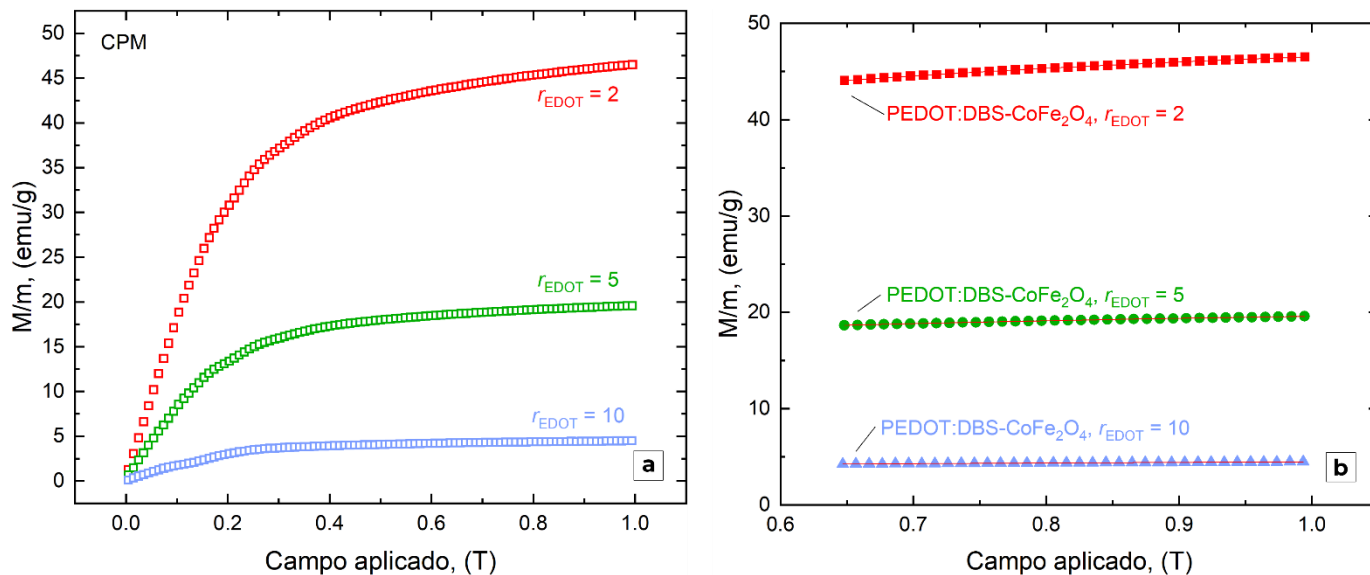


Figura 5-12: (a) Curvas CPM determinadas a temperatura ambiente para los composites PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ obtenidos con $r_{EDOT} = 2, 5$ y 10 . (b) Ajustes de la magnetización a temperatura ambiente a campos $> 0,6$ T mediante la Ley Simplificada de la Aproximación a la Saturación de los composites de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ obtenidos con $r_{EDOT} = 2, 5$, y 10 .

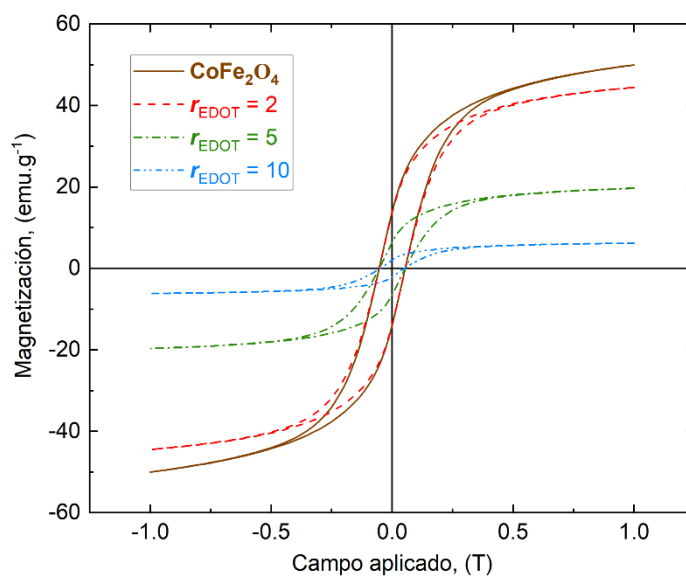


Figura 5-13: Curvas $M(H)$ determinadas a temperatura ambiente para las NPM de CoFe₂O₄ y para los composites PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ obtenidos con $r_{EDOT} = 2, 5$, y 10 .

Tabla 5-7: Parámetros magnéticos obtenidos a partir de las curvas $M(H)$, medidas a T ambiente, de las NPM de CoFe_2O_4 y de los compositos de PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 preparados con $r_{\text{EDOT}} = 2, 5, \text{ y } 10$.

Parámetros	PEDOT:DBS- CoFe_2O_4			CoFe_2O_4
	$r_{\text{EDOT}} = 2$	$r_{\text{EDOT}} = 5$	$r_{\text{EDOT}} = 10$	
H_c (10^{-4} T)	543 ± 4	541 ± 7	504 ± 7	543 ± 6
M_r (emu.g^{-1})	$13,7 \pm 0,1$	$6,34 \pm 0,04$	$2,08 \pm 0,01$	$13,8 \pm 0,1$
M_{max} (emu.g^{-1})	$44,45 \pm 0,01$	$19,69 \pm 0,05$	$6,18 \pm 0,02$	$49,9 \pm 0,2$
M_s (emu.g^{-1})	$50,14 \pm 0,02$	$21,95 \pm 0,01$	$6,83 \pm 0,01$	$58,92 \pm 0,05$
M_r/M_{max}	$0,31 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,01$
M_r/M_s	$0,27 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$
$M_{s,\text{mag}}$ (emu.g^{-1} de NP)	111 ± 5	65 ± 6	52 ± 10	$58,92 \pm 0,05$

La curva $M(H)$ de las NPM solas resulta similar a las reportadas en literatura para partículas de diámetros similares [19], [163], [207], [208], mostrando histéresis típica del comportamiento ferromagnético. Las NPM de CoFe_2O_4 sintetizadas y estudiadas en este trabajo pueden ser consideradas como partículas monodominio en el régimen bloqueado. Esto es así, dado que el D_{TEM} es (14 ± 3) nm, como se observó en las imágenes TEM. Este diámetro es mayor que el diámetro mínimo a partir del cual se observa comportamiento bloqueado a temperatura ambiente, conocido como límite o umbral superparamagnético, que resulta ser de 7-9 nm para el caso de NPM de CoFe_2O_4 a dicha temperatura [19], [208]. Además, el D_{TEM} de las NPM de CoFe_2O_4 preparadas en esta tesis resulta menor que el diámetro de partícula crítico, hasta el cual las partículas pueden ser consideradas como monodominios magnéticos. El mismo presenta un valor de aproximadamente 70 nm para NPM de CoFe_2O_4 a temperatura ambiente, según se encuentra reportado [209]. Entonces, dado que las NPM de CoFe_2O_4 empleadas tienen un diámetro medio de (14 ± 3) nm, el cual cae entre el umbral superparamagnético y el D_c , pueden ser consideradas como monodominios magnéticos con comportamiento bloqueado a temperatura ambiente.

El hecho de que las NPM de CoFe_2O_4 muestren ferromagnetismo a temperatura ambiente se debe a su alta anisotropía magnetocristalina [17], [19], [210]. Para nanopartículas monodominio en el régimen bloqueado, como las empleadas aquí, la coercitividad está determinada por la anisotropía neta de las partículas, que incluye la anisotropía magnetocristalina [163]. La coercitividad es proporcional a la constante anisotrópica, dando como resultado que las NPM de CoFe_2O_4 muestran un comportamiento irreversible o bloqueado a temperatura ambiente. Este resultado es consistente con lo reportado por numerosos autores [19], [162], [163], [207], [210]–[212].

Al igual que se observó para los compositos PEDOT:DBS-Fe₃O₄ del Capítulo 4, dado que la magnetización está expresada por unidad de masa total del material compuesto, los valores de M a un dado H , disminuyen conforme se reduce el contenido de NPM en los materiales, es decir, al aumentar r_{PEDOT} . En particular, la magnetización máxima alcanzada a $H = 1$ T, M_{max} , disminuye conforme aumenta el contenido de polímero dado que PEDOT es esencialmente un material no magnético, como ya se comentó en el Capítulo 4, y lo mismo ocurre en términos de las M_s estimadas a partir de la Ley Simplificada de Aproximación a la Saturación [134].

El valor de M_s estimado para las NPM de CoFe₂O₄ (~ 59 emu g⁻¹) es consistente con los valores de M_s publicados para las NPM de CoFe₂O₄ de diámetro similar [19], [163]. Siguiendo con el análisis de la Figura 5-13 y de la Tabla 5-8 es interesante notar que, si bien la fracción másica de las NPM para el material compuesto con $r_{\text{PEDOT}} = 2$ es cercana al 45% de la masa del composito, la M_{max} es aproximadamente 85% del valor de M_{max} de las NPM de CoFe₂O₄ precursoras (sin polímero). Además, para los compositos con $r_{\text{PEDOT}} = 5$ y $r_{\text{PEDOT}} = 10$ las M_{max} también resultan mayores a la esperadas considerando la fracción másica de las NPM en dichos materiales. Puede llegarse a las mismas conclusiones si se considera la magnetización de saturación M_s estimada mediante la Ley Simplificada de Aproximación a la Saturación y, también, al observar los valores de $M_{s,\text{mag}}$ (es decir, de la magnetización de saturación dividida la masa de NPM determinada mediante los estudios composicionales, en cada caso).

Los valores de $M_{s,\text{mag}}$ de los materiales preparados con $r_{\text{PEDOT}} = 2, 5$ y 10 indican que la magnetización no obedece a una simple dilución másica del contenido de las NPM en los materiales compuestos. Por lo tanto, para poder explicar estos resultados, es necesario considerar a las interacciones de tipo ferromagnéticas, que ya se presentaron y discutieron en el Capítulo 4, las cuales juegan un rol importante en las propiedades magnéticas de estos materiales, dada la naturaleza conductora del PEDOT. Como se vió, dado que en los materiales compuestos PEDOT:DBSA-CoFe₂O₄ las NPM se encuentran embebidas en PEDOT, es posible contar con interacciones de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [141].

El acoplamiento de tipo RKKY será intensamente ferromagnético para NPM que se encuentran separadas por una distancia, d , menor a cierta distancia, d_{FM} . Para distancias mayores ($d_{\text{FM}} < d$) el acoplamiento oscila periódicamente de antiferromagnético a ferromagnético y decae con d^3 . Es posible realizar una primera estimación de d_{FM} como:

$$d_{\text{FM}} = \frac{4,49}{2k_F} = \frac{4,49}{2(3\pi^2n)^{1/3}} \quad (5-1)$$

donde k_F es el vector de onda de Fermi, y n es la densidad de portadores de carga.

Se puede realizar una estimación del valor de n para los materiales compuestos PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ de la siguiente manera: dado que la conductividad eléctrica se define como $\sigma = n \cdot \mu \cdot q$ (donde n es la densidad de portadores de carga, μ es su movilidad y q es la carga elemental), y considerando el abanico de valores de μ reportados en la literatura para materiales basados en PEDOT, sintetizados con contraiones similares a los empleados en este trabajo [213]–[215], obtenemos que:

$$0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}\text{s}^{-1} \leq \mu \leq 10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Teniendo en cuenta el valor experimental de σ hallado para PEDOT:DBS en la Sección 5.2.3 ($0,3 \text{ S cm}^{-1}$), los valores para n quedan limitados al siguiente rango: $2 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3} \leq n \leq 2 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$. En base a esto, y reemplazado en la Ecuación (5-1), se obtiene que $3 \text{ nm} \leq d_{\text{FM}} \leq 13 \text{ nm}$. Con estos resultados es posible interpretar los valores de M_{max} , de M_s y de $M_{s,\text{mag}}$ para los compositos preparados con $r_{\text{PEDOT}} = 2$ y $r_{\text{PEDOT}} = 5$.

Esto es, considerando la distribución de distancias entre NPM para cada material compuesto (Figura 5-7), puede observarse que, incluso para el caso extremo de $d_{\text{FM}} = 3 \text{ nm}$, una gran fracción de las NPM se encontrarán acopladas FM, resultando en un comportamiento del tipo *cluster* magnético y, debido a esto, a un aumento de la M_{max} (o equivalentemente de la M_s y de $M_{s,\text{mag}}$). La influencia del acoplamiento RKKY en la M_s de un material magnético rodeado por una matriz con conducción eléctrica ha sido observado previamente. Por ejemplo, en NPM de CoFe₂O₄ interconectadas por una matriz de Au, donde M_s presenta un comportamiento oscilatorio amortiguado en función del espesor de Au entre las NPM [187].

Con el fin de comparar con más detalle el comportamiento magnético observado en las curvas de la Figura 5-13, en la Figura 5-14 se presentan en términos de magnetización relativa M/M_{max} en función del campo magnético aplicado. En la figura inserta (*inset* Figura 5-14) se muestran las curvas en todo el rango de campo magnético aplicado, en las cuales se observa que las mismas coinciden a valores altos de H .

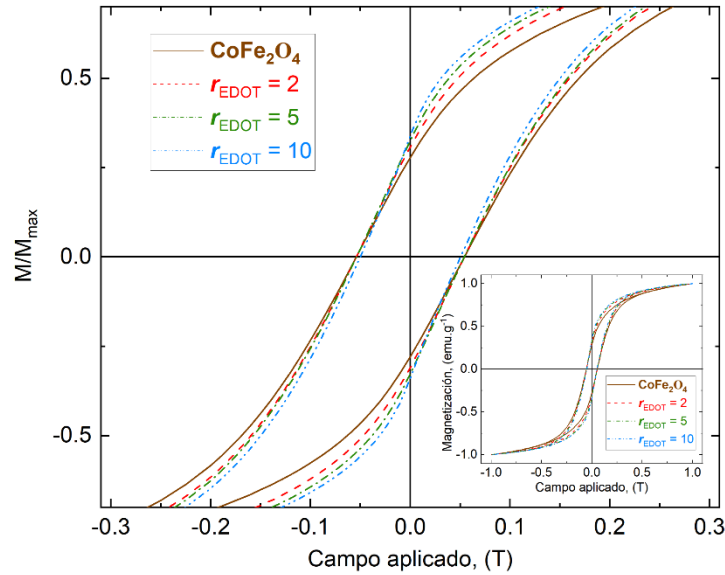


Figura 5-14: Curvas $M(H)$ normalizadas determinadas a temperatura ambiente para las NPM de CoFe_2O_4 y para los compositos PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 2$; 5 y 10, en la región $\pm 0,31$ T. *Inset:* curvas normalizadas en la región de campo aplicado ± 1 T.

Es posible observar en la región de campo bajo (gráfico principal de la Figura 5-14), que la relación de remanencia, M_r/M_{max} , aumenta conforme se incrementa el contenido de polímero. Además, se observa una ligera disminución del campo coercitivo para el material compuesto $r_{\text{EDOT}} = 10$, en comparación con las NPM sin polímero y con los materiales compuestos con $r_{\text{EDOT}} = 5$ y $r_{\text{EDOT}} = 2$ (ver también Tabla 5-8). Este resultado sugiere, en términos de la coercitividad, que las propiedades magnéticas de las nanopartículas de CoFe_2O_4 en los materiales compuestos muestran un cambio al pasar de un material compuesto dominado por partículas ($r_{\text{EDOT}} = 2$), a uno dominado por polímero ($r_{\text{EDOT}} = 10$), como se observó en los estudios SEM, TEM y DRX. Esta disminución en el H_c no se debe a un cambio de tamaño de las NPM involucradas ya que, como se discutió cuando se presentaron las imágenes TEM, las mismas no experimentan una reducción en el diámetro medio cuando pasan a formar parte del material compuesto. Entonces, en particular, y tal cual se discutió en el Capítulo 4, esta reducción para H_c en el caso del compuesto con $r_{\text{EDOT}} = 10$ (dominado por PEDOT) puede explicarse por una disminución en la magnitud de las interacciones dipolares entre NPM (en comparación a lo que ocurre para los compositos con $r_{\text{EDOT}} = 2$ y 5), que se da por un aumento notorio de la separación entre *clusters* magnéticos.

Estos resultados no solo sugieren la importancia de las interacciones dipolares entre NPM, sino que además refuerzan la suposición de la presencia de interacciones de tipo RKKY entre las NPM, mediadas por los portadores de carga del PEDOT, como ya se discutió para el comportamiento de la M_{max} , evidenciando que hay un cambio en las propiedades magnéticas cuando las partículas se encuentran embebidas en la matriz polimérica

formando un material compuesto. Por el contrario, si solamente estuviese teniendo lugar un “simple” efecto de dilución, todas las curvas normalizadas deberían coincidir. Entonces, como la relación de remanencia aumenta con r_{EDOT} , esto refuerza la presencia de interacciones FM entre las NPM a expensas de la matriz polimérica. En este punto cabe mencionar que, si bien los composites del Capítulo 4 fueron preparados con NPM de distinta identidad y distinto comportamiento magnético, los resultados de la caracterización magnética realizados hasta aquí en este capítulo indican que la presencia del polímero conductor es la que gobierna los cambios en el comportamiento magnético observado en este tipo de materiales. Todo esto indica que los parámetros magnéticos de estos materiales se pueden modular variando el r_{EDOT} empleado en la síntesis de los mismos.

Entonces, para comprender mejor el tipo y la magnitud de las interacciones entre las NPM, se determinaron las curvas de magnetización de remanencia isotérmica (IRM) y desmagnetización DC (DCD), ambas a temperatura ambiente, siguiendo los protocolos descritos en la Secciones 3.2.9. En la Figura 5-15 se presentan las curvas DCD e IRM de los composites de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ obtenidos con $r_{EDOT} = 2; 5$ y 10.

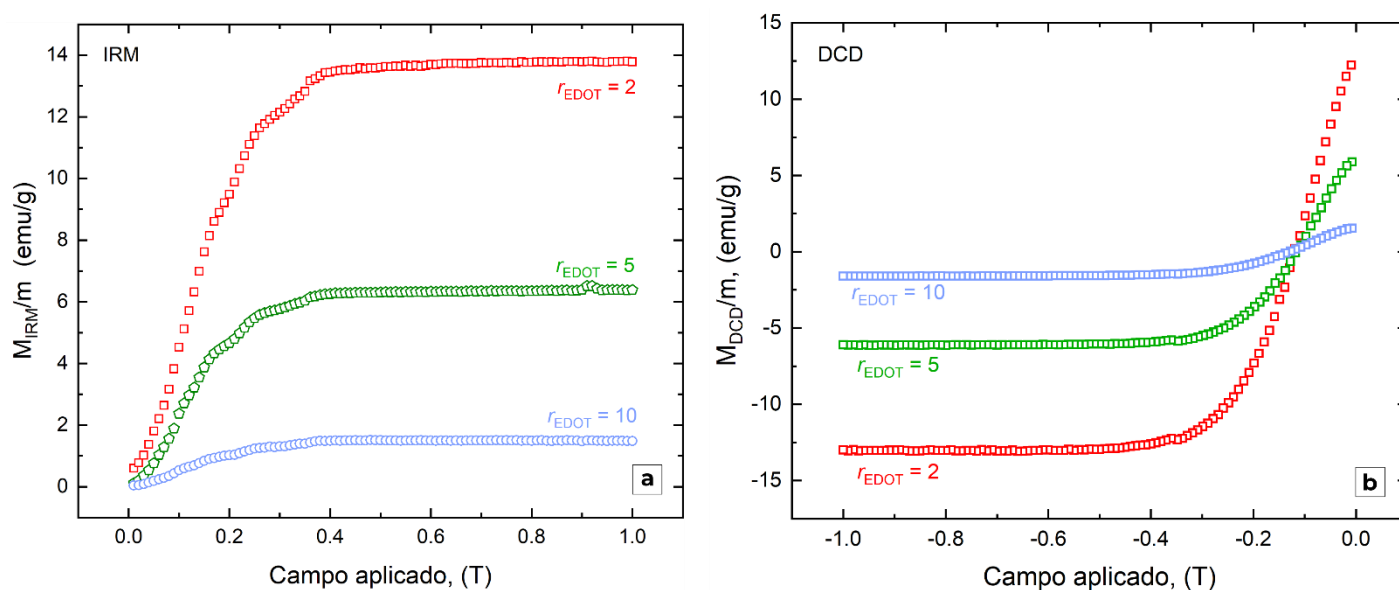


Figura 5-15: Curvas de magnetización, (a) IRM y (b) DCD, de los composites PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ obtenidos con $r_{EDOT} = 2; 5$ y 10.

A partir de las curvas DCD e IRM se confeccionaron los gráficos de Henkel (presentados en la Sección 2.2.6). El gráfico de Henkel obtenido para las NPM de CoFe₂O₄ precursoras (sin polímero) y para los composites de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ preparados con $r_{EDOT} = 2; 5$ y 10, se presentan en la Figura 5-16. La línea punteada

corresponde a la Ecuación (5-2) y representa el comportamiento esperado para un sistema de NPM no interactuantes según lo predicho por el modelo de S-W [216]:

$$\frac{M_{DCD}}{M_R(\infty)} = 1 - \frac{2M_{IRM}}{M_R(\infty)} \quad (5-2).$$

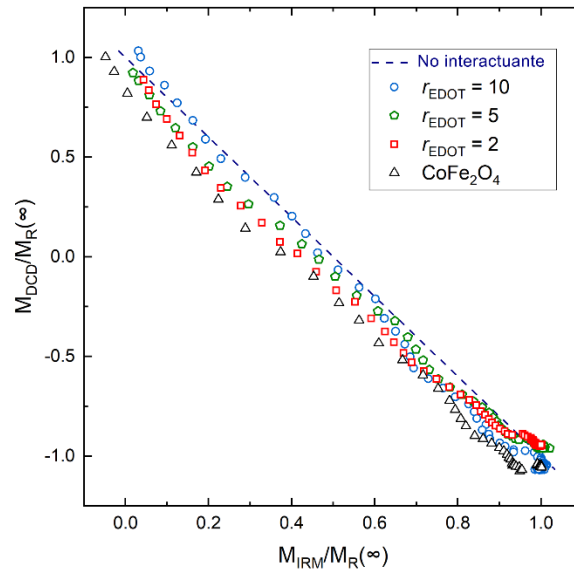


Figura 5-16: Gráficos de Henkel para las NPM de CoFe_2O_4 y para los composites PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 2; 5$ y 10 . La línea punteada corresponde a un sistema de S-W no interactuante.

Como puede observarse, todos los materiales compuestos muestran una desviación negativa respecto del sistema no interactuante (línea punteada). La desviación negativa aumenta en magnitud conforme disminuye r_{EDOT} (o el contenido de polímero), lo cual indica que la mayor contribución a la interacción magnética entre partículas es dipolar [139].

Este resultado es interesante ya que a pesar de la existencia de acoplamiento FM entre las NPM, mediado por la interacción RKKY, la interacción dipolar es la dominante en los procesos de magnetización y desmagnetización.

Una posible interpretación de este resultado puede realizarse considerando que la interacción RKKY acopla fuertemente, y de manera ferromagnética, a todas las NPM que se encuentran a distancias menores al intervalo estimado para d_{FM} (entre 3 y 13 nm). Esta situación ocasiona que, en realidad, las mismas se comporten como un único *cluster* magnético. En este contexto, las curvas IRM y DCD estarían poniendo de manifiesto, entonces, la existencia de interacciones magnéticas dipolares entre *clusters*. De hecho, puede observarse que las interacciones dipolares son débiles para el material compuesto con $r_{\text{EDOT}} = 10$, fuertes para el material compuesto con $r_{\text{EDOT}} = 2$

y tienen una magnitud intermedia para el material compuesto con $r_{\text{EDOT}} = 5$. Este resultado es consistente con la dependencia espacial de las interacciones dipolares con la distancia promedio entre las partículas magnéticas interactuantes, que puede asociarse, entonces, a los *clusters* de NPM mencionados anteriormente.

Las medidas de IRM permitieron obtener información adicional acerca de la contribución reversible a la magnetización, M_{rev} , considerando la relación siguiente:

$$M_{\text{rev}}(H) = M'(H) - M_{\text{IRM}}(H) \quad (5-3)$$

Donde M' es la magnetización de la curva de primera magnetización y M_{IRM} es la contribución remanente, correspondiente a la parte irreversible de la magnetización. En la Figura 5-17 se muestran los resultados de la magnetización reversible, M_{rev} , normalizada según la M_{rev} máxima obtenida para el compuesto con $r_{\text{EDOT}} = 2$. Puede observarse que la M_{rev} aumenta con el campo magnético aplicado, para todos los materiales compuestos, siendo este incremento más pronunciado hasta aproximadamente 0,4 T. Además, el incremento de M_{rev} con H depende fuertemente de r_{EDOT} , ya que a mayor fracción de NPM en el material, mayor es la $M_{\text{rev}}(H)$.

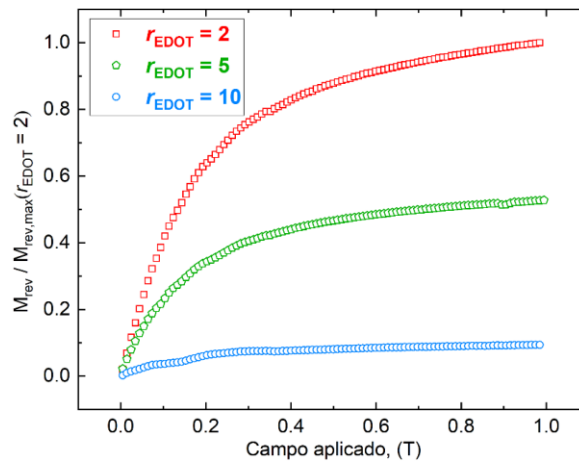


Figura 5-17: Magnetización reversible a temperatura ambiente de los composites PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 2$; 5 y 10.

En resumen, la caracterización exhaustiva llevada a cabo en esta sección y la comparación con los resultados obtenidos con aquellos presentados en el Capítulo 4, muestra que, efectivamente, como fue dicho en reiteradas ocasiones, es posible sintonizar el comportamiento magnético del compuesto desde la síntesis variando la identidad de las NPM empleadas en la preparación. Nuevamente se observó que variando el r_{EDOT} es posible

modular las propiedades magnéticas y eléctricas de los composites, en particular, pasar de materiales dominados por NPM a materiales dominados por polímero, afectando la morfología, la composición y la estructura de los composites. Nuevamente se encontró un comportamiento magnético complejo, con una fuerte presencia de interacciones magnéticas que también pueden ser moduladas desde la síntesis.

En la siguiente sección se evaluará el efecto de variar el tamaño de las NPM en los composites, con el objetivo de mejorar la comprensión del comportamiento magnético de estos materiales.

5.3. Efecto del tamaño de las nanopartículas

En esta sección se amplía el estudio de los compuestos basados en PEDOT:DBS y CoFe_2O_4 . En este caso, se estudia el efecto de variar el tamaño de las NPM empleadas en la preparación de los composites en las propiedades finales obtenidas. Se prepararon NPM de CoFe_2O_4 de distinto tamaño coprecipitadas a $\text{pH} = 14$. Para ello, se varió la temperatura de la coprecipitación en la síntesis de NPM entre 60, 70 y 80 °C, obteniendo NPM de 7,8; 8,3 y 14,0 nm de diámetro. En este punto es importante aclarar que las NPM de CoFe_2O_4 obtenidas a 80 °C estudiadas en esta sección no se corresponden con las empleadas en la sección anterior. Como se mencionó, la síntesis de las NPM de esta sección se realizó a $\text{pH} \sim 14$, en cambio en la síntesis de la sección anterior, se trabajó a $\text{pH} = 12$. Estas condiciones de trabajo ($\text{pH} \sim 14$) fueron las mismas a las empleadas en la síntesis de las NPM de Fe_3O_4 del Capítulo 4. Los detalles de la coprecipitaciones pueden consultarse en la Sección 3.1.1. Se sintetizaron tres composites de PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 por polimerización *in situ* según la metodología descrita en la Sección 3.1. La notación empleada para denominar cada material enfatiza la temperatura de síntesis empleada en la coprecipitación de las NPM incluidas en los materiales compuestos:

- PEDOT:DBS- $\text{CoFe}_2\text{O}_4(60^\circ\text{C})$
- PEDOT:DBS- $\text{CoFe}_2\text{O}_4(70^\circ\text{C})$
- PEDOT:DBS- $\text{CoFe}_2\text{O}_4(80^\circ\text{C})$

La síntesis de los tres composites se realizó en simultáneo con el fin de minimizar las variabilidad entre síntesis. Se eligieron condiciones diluidas para la preparación (como las del Capítulo 5, Sección 5.2), y en todos los casos se empleó una $r_{\text{PEDOT}} = 2$. En esta sección se describe, entonces, el efecto de variar el tamaño de las NPM en la morfología, estructura y composición de los composites, y también como se ven afectadas sus propiedades eléctricas y magnéticas a temperatura ambiente. En particular, se hizo énfasis en evaluar las interacciones magnéticas presentes en el material.

5.3.1. Morfología

El tamaño y la morfología de las NPM obtenidas se analizaron mediante SEM y TEM. En la Figura 5-18 se presentan imágenes TEM representativas de las ferritas de cobalto obtenidas variando la temperatura de coprecipitación. Mediante TEM, fue posible observar la forma y el tamaño de las NPM en los tres sistemas. En un primer análisis rápido, es posible observar cambios importantes respecto del tamaño y la morfología de las NPM según la temperatura con la que fueron preparadas.

Respecto de la morfología, las NPM obtenidas a 80 °C presentaron forma esferoidal facetada en similitud a las morfologías observadas para las NPM de Fe_3O_4 presentadas en la Sección 4.2.1. Al disminuir la temperatura de la coprecipitación, las formas de las NPM se tornaron más irregulares y, además, variadas. Además, a simple vista puede verse una mayor dispersión de tamaños cuanto menor es la temperatura de coprecipitación.

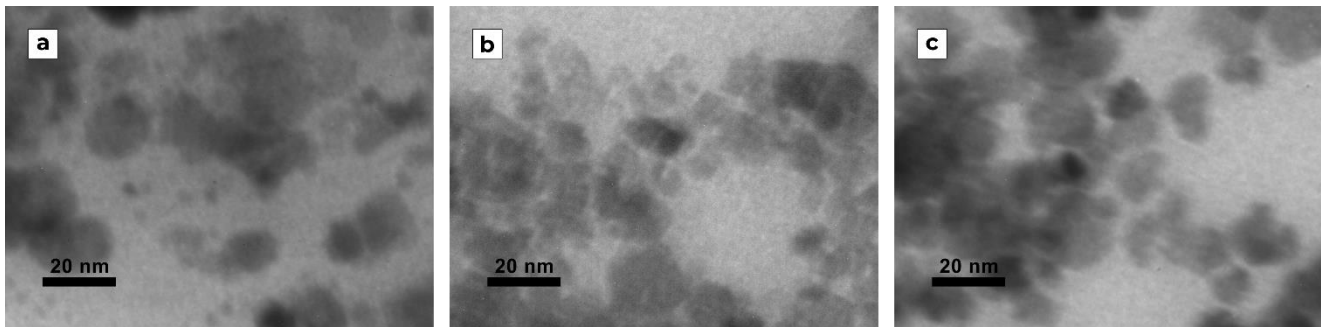


Figura 5-18: Imágenes TEM de NPM de CoFe_2O_4 obtenidas a distintas temperaturas de coprecipitación: (a) 60°C, (b) 70°C y (c) 80°C.

Continuando con el análisis morfológico de las partículas, las mismas se caracterizaron por microscopía SEM. En la Figura 5-19 se presentan las imágenes SEM de las NPM de CoFe_2O_4 obtenidas a distinta temperatura de coprecipitación, donde pueden observarse las partículas agregadas. En las imágenes SEM de las NPM de CoFe_2O_4 (80°C) y CoFe_2O_4 (70°C) es posible distinguir con claridad las partículas individuales que constituyen los agregados (Figura 5-19e y 5-19f). En cambio, en el caso de CoFe_2O_4 (60°C), las NPM no son fácilmente distinguibles a simple vista lo cual se debe al menor tamaño de las partículas (Figura 5-19d).

Respecto del tamaño de las NPM, en la Figura 5-20 se presentan los histogramas y las distribuciones *lognormales* para los diámetros medidos en base a las imágenes TEM de las NPM obtenidas a distinta temperatura. Para realizar la medición, se empleó el *software ImageJ* y se muestrearon más de 100 NPM en cada caso. A su vez, para facilitar la comparación, se presentan las distribuciones *lognormales* normalizadas de las NPM magnéticas obtenidas a las tres temperaturas en el gráfico de la Figura 5-21. Los parámetros estadísticos asociados a las distribuciones se presentan en la Tabla 5-9, donde se compara con los parámetros obtenidos para las distribuciones de las NPM en los composites obtenidos a partir de sus micrográficas electrónicas, que serán presentadas más abajo.

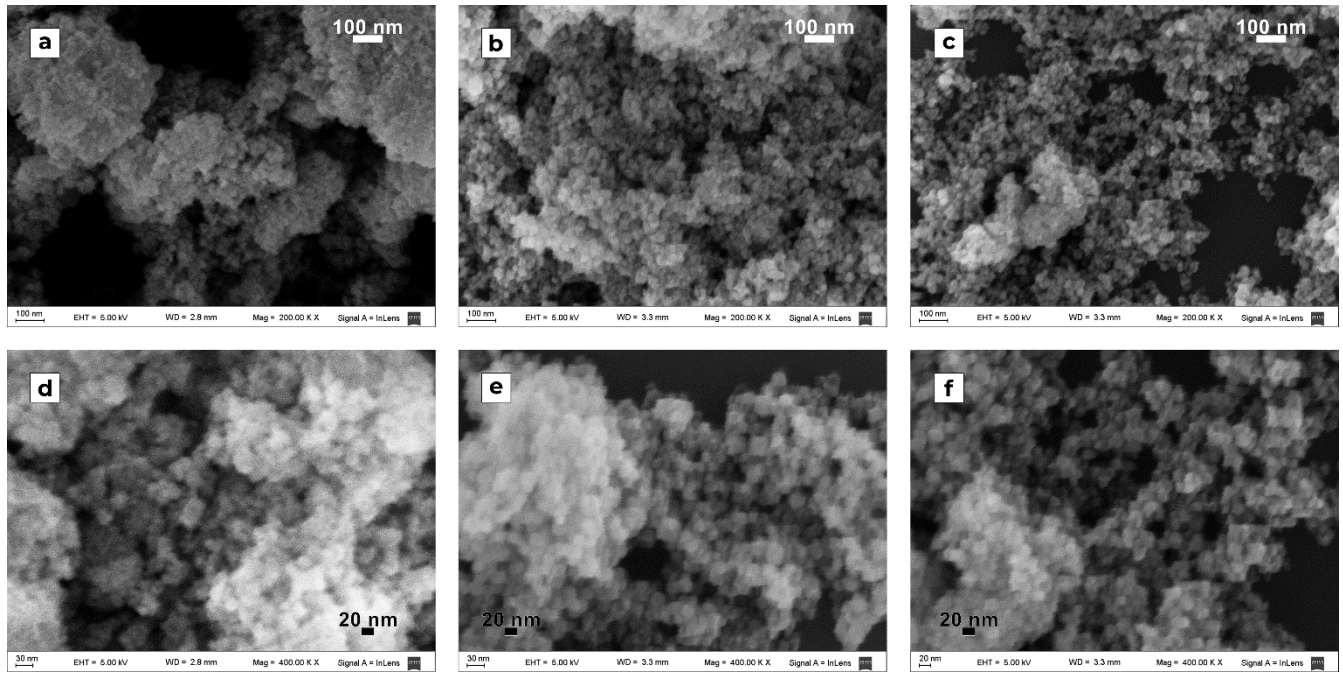


Figura 5-19: Imágenes SEM de NPM de CoFe_2O_4 obtenidas a distintas temperaturas de coprecipitación: (a) y (d) 60°C , (b) y (e) 70°C y (c) y (f) 80°C . Arriba: magnificación 200 KX. Abajo: magnificación 400 KX.

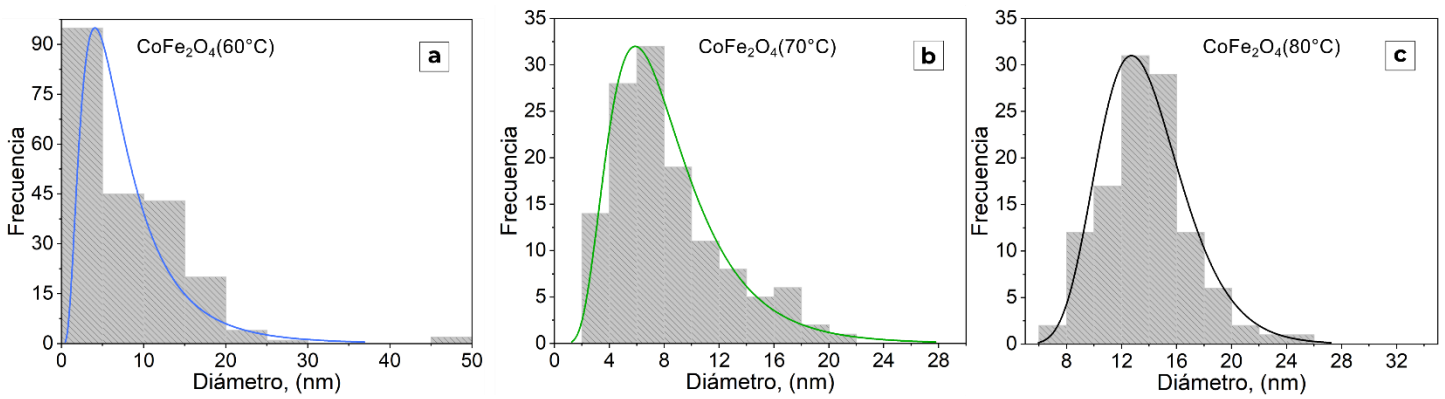


Figura 5-20: Histogramas y distribuciones de diámetros de las NPM de CoFe_2O_4 obtenidas a distinta temperatura de coprecipitación: (a) 60°C , (b) 70°C y (c) 80°C .

Tabla 5-9: Parámetros estadísticos de la distribución de diámetros de las NPM de CoFe_2O_4 coprecipitadas a 60, 70 y 80 °C, con y sin polímero: diámetro medio (D_{TEM}), moda (D_m), mediana, (D_{mdi}), desviación estándar (SD), ancho a media altura ($FWHM$), desviación estándar geométrica (GSD) e índice de polidispersión (IPD) obtenidos a partir de las imágenes de microscopía electrónica TEM empleando el *software ImageJ*. Tamaño de muestreo $N \geq 100$ NPM para las NPM sin polímero y $N > 70$ para las NPM en los compositos.

Material	D_{NP} (nm)						IPD
	D_{TEM}	D_m	D_{mdi}	SD	$FWHM$	GSD	
$\text{CoFe}_2\text{O}_4(60^\circ\text{C})$	7,8	4,1	7,8	6	7,3	2,0	0,73
$\text{CoFe}_2\text{O}_4(70^\circ\text{C})$	8,3	5,9	8,3	4	7,1	1,6	0,25
$\text{CoFe}_2\text{O}_4(80^\circ\text{C})$	14,0	12,9	14,0	3	7,0	1,3	0,05
PEDOT:DBS- $\text{CoFe}_2\text{O}_4(60^\circ\text{C})$	6,9	3,3	6,9	6	6,2	2,0	0,76
PEDOT:DBS- $\text{CoFe}_2\text{O}_4(70^\circ\text{C})$	7,7	5,6	7,7	4	6,3	1,6	0,27
PEDOT:DBS- $\text{CoFe}_2\text{O}_4(80^\circ\text{C})$	14,3	13,2	14,3	3	7,5	1,3	0,05

El resultado más relevante que surge al comparar las distribuciones de tamaños de las NPM es la tendencia observada en los valores de diámetro medio: coprecipitaciones realizadas a mayor temperatura resultaron en NPM de mayor diámetro, como era esperado [19]. La misma tendencia se refleja en los valores de mediana y moda de cada distribución. A partir de los resultados de la Tabla 5-9, puede observarse la relación inversa para el SD y el $FWHM$ siendo que: a mayor temperatura de coprecipitación, menor es la dispersión de tamaños de las NPM. A su vez, como se mencionó antes, a mayor temperatura, menor es la variabilidad en la forma de las NPM. El IPD (Ecuación (4-1)) es el factor que mejor muestra el impacto real de la temperatura en el tamaño de las NPM puesto que, como se mencionó en la Sección 4.2.1 relaciona el diámetro medio con el desvío estándar de la distribución, es decir, el tamaño medio con la dispersión de tamaños del sistema. Es importante recordar que cuanto más grande es el IPD , mayor es la dispersión de tamaños, por lo que las distribuciones muestran que las NPM obtenidas a 60 °C presentan la mayor polidispersión de diámetros de los tres sistemas. El IPD se reduce significativamente con el aumento de la temperatura de coprecipitación. Para las NPM obtenidas a 80 °C se encuentra un valor de IPD aceptable según puede esperarse para NPM obtenidas por coprecipitación [203]. Considerando el IPD , la síntesis realizada a 70 °C corresponde a una situación intermedia.

En la Figura 5-21 se comparan las distribuciones *lognormales* normalizadas de las NPM obtenidas a distintas temperaturas, donde es posible observar que la mayor diferencia en la distribución de tamaños se da al comparar

las coprecipitaciones realizadas a 60 y 80 °C, y que para la síntesis a 70 °C se obtiene una distribución de tamaños que se ubica entre las dos anteriores y siendo el diámetro moda más cercano a la síntesis de 60 °C que de 80 °C.

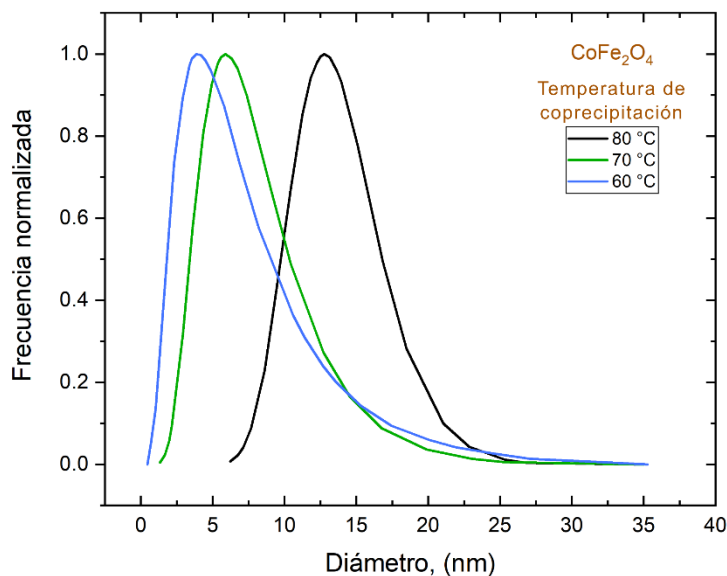


Figura 5-21: Distribuciones de diámetros normalizadas de las NPM de CoFe_2O_4 obtenidas a distinta temperatura de coprecipitación 60 °C, 70 °C y 80 °C.

El efecto de la temperatura en el tamaño de las NPM puede entenderse para la coprecipitación en base a los procesos de nucleación y crecimiento, fenómenos que controlan el diámetro de las NPM obtenido y que ocurren durante la precipitación y maduración de estas.

Brevemente, considerando la nucleación, a menor temperatura, menor es la solubilidad de los cloruros de Co(II) y Fe(III) empleados en la de la ferrita de cobalto, por lo tanto, mayor la sobresaturación que se genera al cambiar bruscamente el pH. Cuanto mayor es la sobresaturación mayor es la cantidad de núcleos de ferrita que se forman al gotear las soluciones de las sales de Co(II) y Fe(III) en el medio de reacción [19]. Luego, a mayor número de núcleos, más limitado es su crecimiento. Con lo cual, basados en el efecto de la temperatura en la nucleación, a menor temperatura es esperable obtener NPM de menor tamaño, tal y como se observó en la coprecipitación de CoFe_2O_4 realizada, y como era esperado [88]. Respecto de la maduración de las NPM, el incremento de temperatura favorece el crecimiento de las partículas más grandes a partir de la redisolución de las partículas más pequeñas (Maduración de Ostwald) [210], [217]. Es importante señalar que, en cuanto al tamaño y la dispersión de las NPM, el efecto de la temperatura en las etapas de nucleación y crecimiento se

complementan: una mayor temperatura implica una menor tasa de nucleación y una mayor tasa de redisolución y re-precipitación lo que resulta en NPM de mayor tamaño y menor polidispersión [210], [211]. La tendencia observadas en el *IPD* de las NPM (Tabla 5-9) con la temperatura de la coprecipitación evidencia que, a mayor temperatura, se favorece la obtención de NPM con menor polidispersión. En base a esto, se entiende que para este tipo de síntesis la temperatura empleada correlaciona bien con el *IPD*, concepto que ha sido pasado por alto en trabajos que estudian la dependencia del tamaño de las NPM con la temperatura en la coprecipitación [19], [208].

Con el objetivo de estudiar la morfología y la dispersión de tamaños en la Figura 5-22 se presentan imágenes TEM adquiridas de los compositos basados en PEDOT:DBS y NPM de CoFe_2O_4 obtenidas a 60, 70 y 80 °C. Un primer análisis de la Figura 5-22 permite observar la formación de *clusters* de NPM en la matriz polimérica, hecho que también se evidenció en el Capítulo 4 y en la sección anterior del presente capítulo.

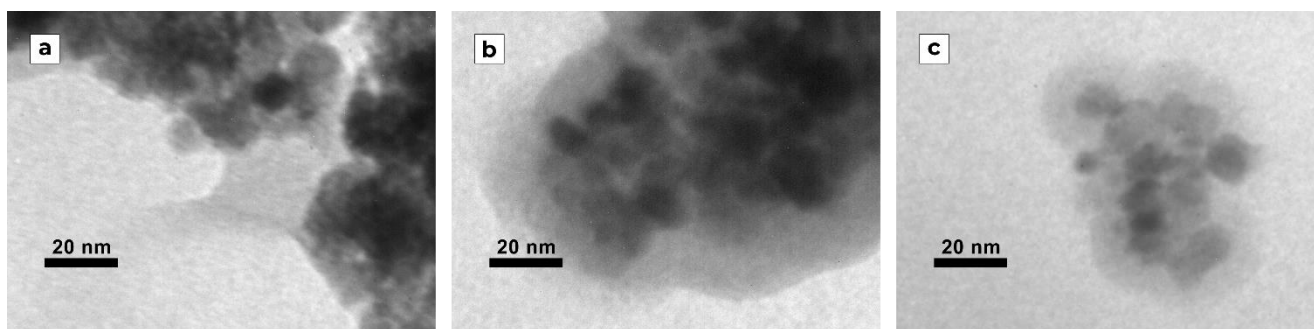


Figura 5-22: Imágenes TEM de los compositos de PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 con NPM de distinto tamaño, coprecipitadas a distintas temperaturas: (a) 60°C, (b) 70°C y (c) 80°C.

Los tamaños de las NPM fueron evaluados empleando el *software ImageJ* para tamaños de muestra $N > 70$ NPM. Los histogramas y distribuciones de diámetros se presentan en la Figura 5-23, mientras que los parámetros de las distribuciones se incluyeron en la Tabla 5-9. Un primer resultado que surge al comparar los parámetros de la Tabla 5-9 es que la tendencias en tanto en *IPD* y en el D_{TEM} se mantuvieron durante la síntesis de los compositos.

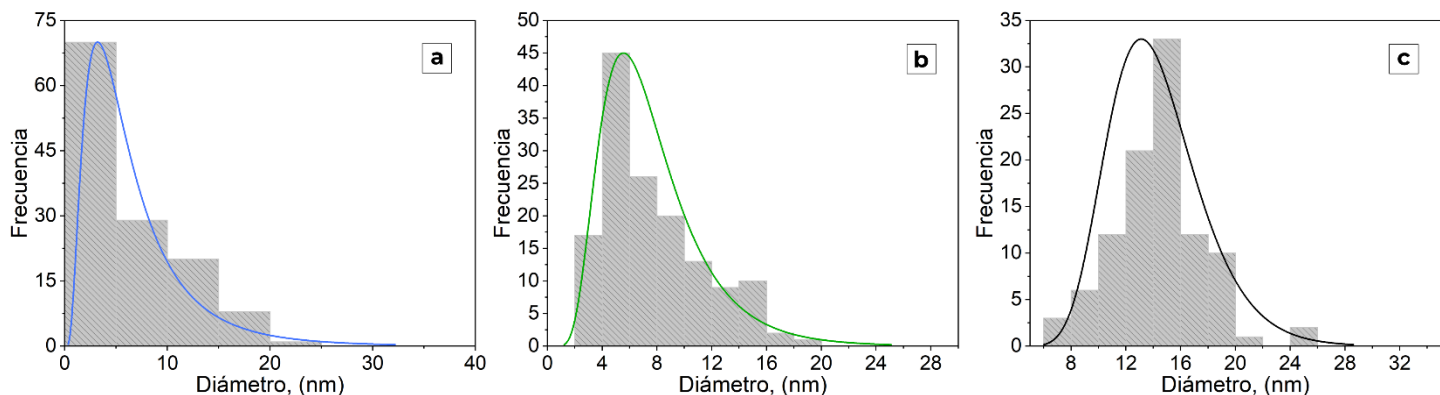


Figura 5-23: Histogramas y distribuciones de diámetros de las NPM de CoFe₂O₄ en los composites PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ ($r_{\text{PEDOT}} = 2$). (a) NPM obtenidas a 60 °C, (b) NPM obtenidas a 70 °C y (c) NPM obtenidas a 80 °C.

Para evaluar mejor el efecto de someter a las NPM a la reacción de polimerización en la síntesis de los composites, en la Figura 5-24 se comparan las distribuciones de diámetros de NPM en los composites con las distribuciones de diámetros de las NPM precursoras. Debe remarcarse que, en los tres casos estudiados, las distribuciones, obtenidas para las NPM precursoras y para las que forman parte de los composites, son similares entre sí: ambas pueden describirse con una función *lognormal*. A su vez, no se observan desplazamientos de las distribuciones al comparar las obtenidas para los composites, respecto de las de las NPM precursoras. Una vez más, esto muestra la buena conservación del tamaño de las NPM en la preparación de los composites, atribuible al efecto protector del de DBSA.

Analizando en detalle las diferencias de entre las distribuciones de diámetro de las NPM precursoras y en los composites de la Figura 5-24 es posible observar que las curvas no se superponen. Sin embargo, las diferencias son pequeñas y, como se mencionó con anterioridad, determinar el tamaño de las NPM en la matriz polimérica puede implicar una sobredimensión. Eso explicaría el corrimiento a mayores diámetros observado para la Figura 5-24c. Puede observarse que las distribuciones de tamaños de las NPM de los composites PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(60°C) (Figura 5-24a) y PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(70°C) (Figura 5-24b) se desplazaron a menor diámetro respecto de las distribuciones de las NPM precursoras. Para las NPM de CoFe₂O₄(60°C) se observó una diferencia mayor entre las distribuciones de las NPM precursoras y que para los otros composites, y esta puede deberse a que las NPM se disuelvan parcialmente en el medio de reacción. Las NPM obtenidas a 60 °C son las más pequeñas, y por ende las menos estables del conjunto. Eso podría resultar, que en el medio de reacción de la polimerización se produzca una disolución parcial de estas NPM, y que esto se refleje en la reducción del diámetro medio observada. Sin embargo, si nos remitimos a los valores de la Tabla 5-9 podemos observar que

las variaciones de tamaño y polidispersión, son en efecto pequeñas y cercanas al error de la medición y en términos generales se conservan el tamaño de las NPM precursoras.

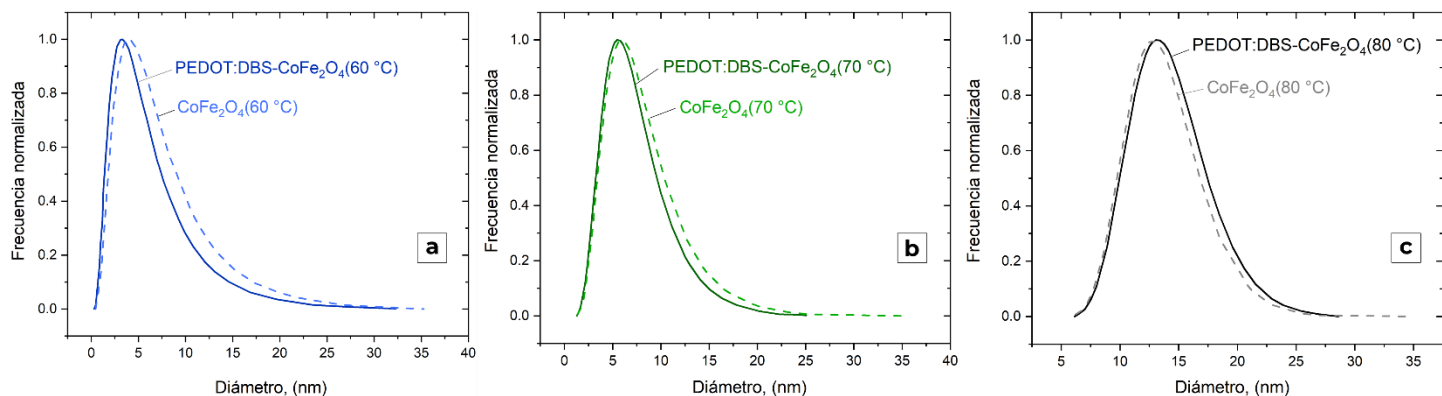


Figura 5-24: Distribuciones de diámetros normalizadas de las NPM y compositos PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ con ferita de cobalto coprecipitada a distintas temperaturas: (a) 60 °C, (b) 70 °C y (c) 80 °C.

En la Figura 5-25 se presentan las imágenes SEM de los compositos con $r_{\text{PEDOT}} = 2$, basados en PEDOT:DBS y las NPM de CoFe₂O₄ de distintos tamaños, sintetizadas a 60, 70 y 80 °C. En dichas imágenes SEM es posible observar que los tres compositos obtenidos presentan morfologías similares. En los tres casos el PEDOT:DBS creció preferentemente rodeando las NPM, formando granos de compositos de geometrías irregulares. En términos generales la morfología es similar a la observada para el composito PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) presentada en la Sección 5.2.1 del presente Capítulo. Esto indica que el r_{PEDOT} es quien domina la morfología del composito obtenido, aun cuando se emplean NPM de distinto diámetro medio.

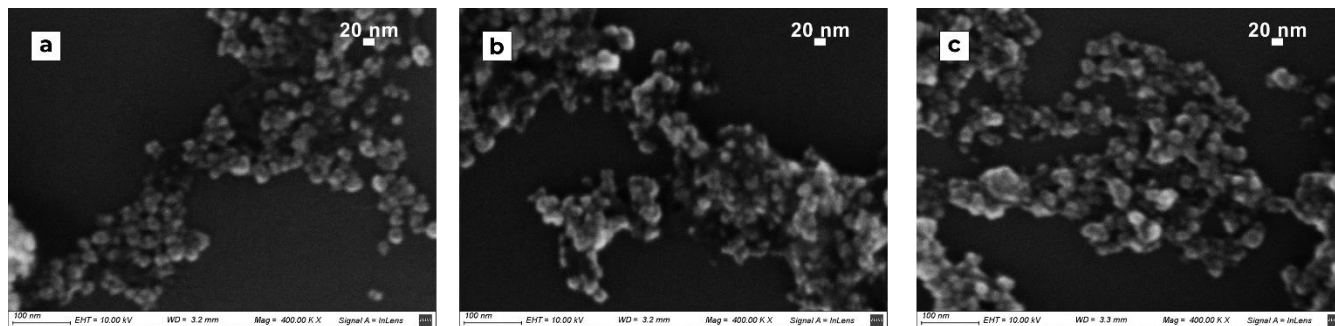


Figura 5-25: Imágenes SEM de los compositos: (a) PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(60°C), (b) PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(70°C) y (c) PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(80°C).

5.3.2. Composición y estructura

5.3.2.1. Estudio de la composición

La composición de los materiales se estudió empleando espectroscopía de emisión atómica, como fue el caso de los sistemas presentados en la sección anterior del presente capítulo. En base al contenido de Fe y Co en las muestras de NPM y compositos se estimó el contenido de ferrita, y luego el contenido de materia orgánica expresado como la proporción de moles de EDOT por mol de ferrita, f_{EDOT} , asumiendo un DBS cada 11 monómeros de EDOT (como ya fue mencionado, se profundizará sobre esta suposición en la Sección 5.4). En la Tabla 5-10 se presentan los resultados de composición obtenidos para las NPM y los compositos. Al igual que para los sistemas presentados en la sección anterior, se estimó la relación molar Fe/Co en las ferritas obtenidas a distinta temperatura de coprecipitación encontrando una relación ~ 2 en todos los casos, tal como se esperaba.

Tabla 5-10: Composición de las NPM y de los compositos PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ con ferrita de cobalto coprecipitada a distintas temperaturas: (a) 60 °C, (b) 70 °C y (c) 80 °C. Valores obtenidos a partir del análisis del contenido de Fe y Co en las muestras, empleando la técnica espectroscopía de emisión atómica.

<i>Material</i>	Composición			
	% m/m, Co	% m/m, Fe	$f_{CoFe_2O_4}$	f_{EDOT}
CoFe ₂ O ₄ (60°C)	23 ± 3	42 ± 5	1	0
CoFe ₂ O ₄ (70°C)	23 ± 2	44 ± 5	1	0
CoFe ₂ O ₄ (80°C)	22 ± 3	41 ± 5	1	0
PEDOT:DBS-CoFe ₂ O ₄ (60°C)	13 ± 2	30 ± 7	0,6 ± 0,2	1 ± 1
PEDOT:DBS-CoFe ₂ O ₄ (70°C)	12 ± 2	22 ± 5	0,5 ± 0,1	2 ± 1
PEDOT:DBS-CoFe ₂ O ₄ (80°C)	12 ± 2	22 ± 5	0,5 ± 0,1	2 ± 1

Es importante recordar que salvo las distintas NPM empleadas en la preparación de los compositos, el resto de las condiciones se mantuvieron constantes en las síntesis. Las $f_{ferrita}$ obtenidas en los tres compositos muestran que la cantidad de NPM de CoFe₂O₄ representa aproximadamente la mitad de la composición másica de dicho materiales. Considerando, entonces, los estudios de composición presentados los valores hallados para $f_{ferrita}$ y f_{EDOT} son similares a los obtenidos para el composito PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ de la sección anterior. Esto indica que,

independientemente del diámetro medio de las NPM de CoFe_2O_4 , la composición de los materiales compuestos está gobernada por r_{EDOT} .

5.3.2.2. Difracción de rayos X

Los patrones de DRX de las NPM coprecipitadas a 60, 70 y 80 °C se presentan en la Figura 5-26. Para el caso de las NPM de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(80^\circ\text{C})$, el patrón de difracción corresponde al de las espinelas (ICDD 03-0864, JCPDS 22-1086) con simetría $\text{Fd}3\text{m}$ [19], [206], como ya se comentó en la sección anterior del presente capítulo. En la Tabla 5-11 se presentan los parámetros estructurales obtenidos, determinados a partir del análisis considerando el pico (311). El parámetro de red de las ferritas de cobalto fue $a = 8,385 \text{ \AA}$ para la $\text{CoFe}_2\text{O}_4(80^\circ\text{C})$, $a = 8,372 \text{ \AA}$ para la $\text{CoFe}_2\text{O}_4(70^\circ\text{C})$ y $a = 8,364 \text{ \AA}$ para $\text{CoFe}_2\text{O}_4(60^\circ\text{C})$. En todos los casos, el parámetro de red obtenido fue menor al parámetro de red de la $\text{CoFe}_2\text{O}_4 \text{ bulk}$, que es de $8,395 \text{ \AA}$ [19]. Además, los valores hallados muestran que, a menor temperatura de coprecipitación, es decir, a menor tamaño (y mayor IPD) de la NPM, menor es el parámetro de red obtenido. Tal resultado puede explicarse considerando que en general a mayor relación área / volumen en las NPM mayor es el número de defectos en su estructura. En el caso de las NPM de CoFe_2O_4 la relación área volumen aumenta significativamente al disminuir la temperatura de coprecipitación de 80 °C a 60 °C, puesto que disminuye el tamaño de las partículas [211].

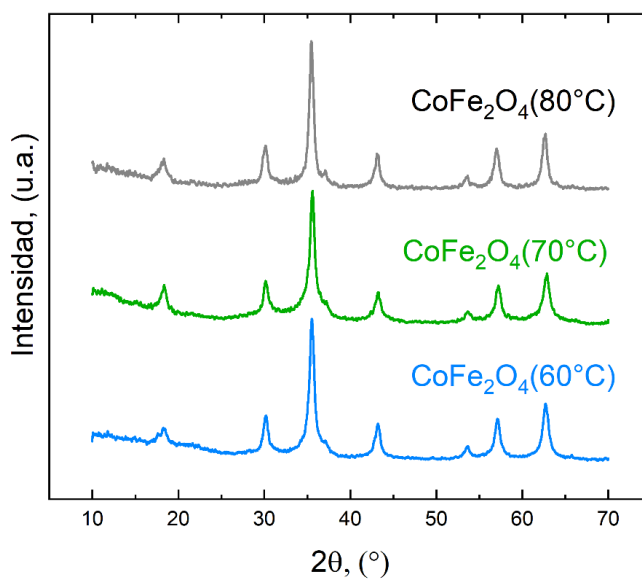


Figura 5-26: Patrones de DRX de las NPM de CoFe_2O_4 de distinto tamaño, coprecipitadas a distintas temperaturas: 60 °C, 70 °C y 80 °C.

Tabla 5-11: Parámetros estructurales en base al DRX de las NPM de CoFe_2O_4 coprecipitadas a distintas temperaturas: 60 °C, 70 °C y 80 °C. Con fines comparativos se incluyó el diámetro obtenido por TEM.

Material	Parámetros estructurales						
	2θ (rad)	d_{hkl} (Å)	β_{hkl} (2tita, rad)	a , (Å)	d_c (nm)	D_{TEM} (nm)	h k l
$\text{CoFe}_2\text{O}_4(60^\circ\text{C})$	35,571 ₆	2,52	0,01346	8,364	10,8	7,8	311
$\text{CoFe}_2\text{O}_4(70^\circ\text{C})$	35,533 ₂	2,52	0,01216	8,372	11,9	8,3	
$\text{CoFe}_2\text{O}_4(80^\circ\text{C})$	35,479 ₅	2,53	0,01047	8,385	13,9	14,0	

El diámetro medio de las cristalitas (d_c) fue estimado empleando la ecuación de Scherrer (Ecuación (3-1)), usando el pico (311) para todas las muestras. Para las NPM de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(80^\circ\text{C})$ el d_c obtenido fue de 13,9 nm. Este valor, es similar al diámetro observado por TEM. Para las NPM de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(70^\circ\text{C})$ y $\text{CoFe}_2\text{O}_4(60^\circ\text{C})$ se obtuvo que $d_c > D_{TEM}$, esto puede tener relación con la mayor dispersión de tamaños (ver valores de IPD en Tabla 5-9) observada en estos sistemas puesto que las NPM de mayor tamaño contribuyen en mayor medida a la cristalinidad que sus análogas más pequeñas que contienen mayor relación área : volumen y por ende, mayor número de defectos en la red. Es importante resaltar que la tendencia encontrada es la misma para d_c y D_{TEM} , de acuerdo con lo esperado [88].

A partir de la caracterización por DRX se encontró que las NPM sintetizadas a distintas temperaturas presentan una buena estructura cristalina. En función de lo reportado en las secciones anteriores del Capítulo 4 y 5, se espera que estas propiedades se conserven en la matriz polimérica hecho que podría confirmarse a partir de la determinación de los difractogramas de los materiales compuestos.

5.3.2.3. Espectroscopía infrarroja

En la Figura 5-27 se muestran los espectros FTIR de las NPM de CoFe_2O_4 coprecipitadas a 60, 70 y 80 °C sin polímero y en los compositos con PEDOT:DBS. Con fines comparativos se incluyó el espectro del FTIR del PEDOT:DBS ya presentado en las Sección 4.2.2.3 y 5.2.2.3. Un primer análisis permite confirmar la presencia de ambos materiales precursores, NPM y PEDOT:DBS en los compositos, puesto que se observa la banda a ~ 590

cm^{-1} (correspondiente al estiramiento de los enlaces Fe-O en CoFe_2O_4 [24], [162]) y las bandas más relevantes del PEDOT que aparecen entre 1514 y 694 cm^{-1} , en todos los compositos [155], [169]. La asignación de estos modos IR se realizó en la Sección 4.2.2.3. del Capítulo 4.

Comparando los espectros de las NPM sin polímero y en los compositos, no se observan diferencias importantes entre el modo Fe-O para las ferritas obtenidas a distinta temperatura. Lo mismo puede decirse de las señales correspondientes al PEDOT.

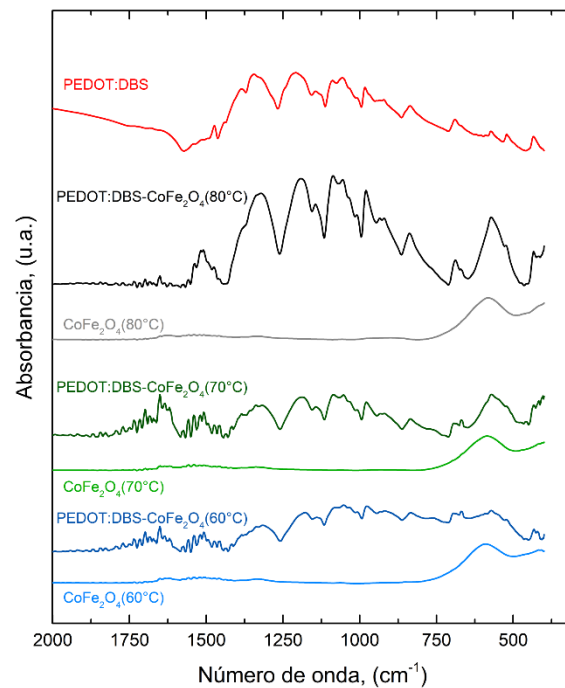


Figura 5-27: Espectros FTIR de las NPM y compositos PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 con ferita de cobalto coprecipitada a distintas temperaturas: $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Con fines comparativos se incluyó el espectro FTIR del PEDOT:DBS.

5.3.3. Propiedades eléctricas

En la Tabla 5-12 se presentan los valores de conductividad eléctrica obtenidos a 4 terminales (ver Secciones 4.2.3 y 3.2.8) para los compositos de PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 con las NPM de distintos diámetros medios. Para los tres compositos pueden observarse conductividades similares y menores a la encontrada para el PEDOT:DBS sin NPM. Un resultado llamativo es que las conductividades de estos compositos resultaron notablemente mayores (de 1 a 3 órdenes de magnitud) en comparación a las reportadas en la sección anterior en el caso del

composito con $r_{\text{PEDOT}} = 2$. Este resultado es sumamente interesante e invita a realizar un estudio desistemático de compositos preparados a partir de NPM de CoFe_2O_4 coprecipitadas a distinto pH.

Tabla 5-12: Valores de conductividad eléctrica de PEDOT:DBS y de los compositos PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 ($r_{\text{PEDOT}} = 2$).

Muestra	Conductividad, $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
PEDOT:DBS- $\text{CoFe}_2\text{O}_4(60^\circ\text{C})$	$(1,6 \pm 3,0) 10^{-2}$
PEDOT:DBS- $\text{CoFe}_2\text{O}_4(70^\circ\text{C})$	$(3,1 \pm 1,5) 10^{-2}$
PEDOT:DBS- $\text{CoFe}_2\text{O}_4(80^\circ\text{C})$	$(4,2 \pm 0,8) 10^{-2}$
PEDOT:DBS	$(3,0 \pm 0,1) 10^{-1}$

5.3.4. Propiedades magnéticas

En la Figura 5-28 se presentan las curvas $M(H)$ a temperatura ambiente en la región de ± 1 T de las NPM de CoFe_2O_4 de distinto tamaño obtenidas por la coprecipitación a distintas temperaturas. Como puede observarse, las NPM de CoFe_2O_4 , en el rango de tamaños explorados, presentan comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente. Los parámetros H_c , M_r , M_{max} se presentan en la Tabla 5-13, junto con los valores de M_s estimados a partir de la Ley Simplificada de Aproximación a la Saturación (los ajustes se muestran en la Figura 5-28b).

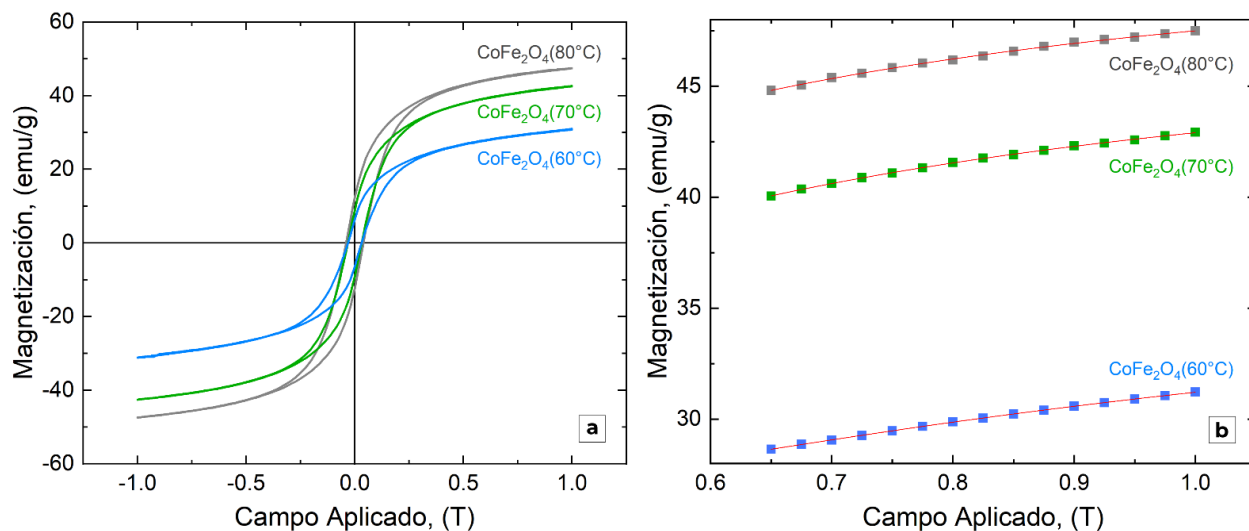


Figura 5-28: (a) Curvas $M(H)$ determinadas a temperatura ambiente de las NPM de CoFe_2O_4 de distinto tamaño, obtenidas por coprecipitación a distintas temperaturas: 60°C , 70°C y 80°C . (b)

Ajustes de la magnetización a temperatura ambiente a campos $> 0,65$ T) mediante la Ley Simplificada de la Aproximación a la Saturación de las NPM de CoFe_2O_4 coprecipitadas a distintas temperaturas: 60°C , 70°C y 80°C .

En la Figura 5-28 es posible observar variaciones en las curvas de histéresis de las NPM obtenidas a distintas temperaturas. En particular, y tal como se esperaba, los valores de M_{max} alcanzados a 1 T mostraron fuerte dependencia con la temperatura de coprecipitación, es decir, con el tamaño (en particular con el diámetro medio) de las nanopartículas [19]. Las NPM de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(80^\circ\text{C})$ presentaron la mayor M_{max} , igual a $47,42 \text{ emu g}^{-1}$, seguida por la de las NPM de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(70^\circ\text{C})$ con $M_{\text{max}} = 38,3 \text{ emu g}^{-1}$ y finalmente las NPM de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(60^\circ\text{C})$ presentaron la menor M_{max} , igual a $31,1 \text{ emu g}^{-1}$. Es decir, la tendencia observada en la M_{max} al variar la temperatura de coprecipitación se correlaciona con los cambios de los valores de d_c y el D_{TEM} de las NPM: una menor temperatura de coprecipitación conlleva a NPM más pequeñas con menor M_{max} .

En la Figura 5-29 se presenta una ampliación de las curvas $M(H)$ de las NPM en la región de campos, H , bajos ($\sim 0,1$ T). El H_c sufrió una reducción de 84×10^{-4} T (= 84 G) al variar la temperatura de coprecipitación 20°C (de 80 a 60°C , ver Flecha naranja figura 5-29a), como se esperaba considerando la considerable diferencia de tamaño entre las NPM de estos sistemas, y la mayor influencia de la energía térmica sobre la fluctuación de espines en NPM de menor tamaño [17]. Para las NPM obtenidas a 70°C se observó un valor de H_c prácticamente idéntico al obtenido para las NPM de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(60^\circ\text{C})$ lo cual puede deberse a la mayor cercanía en el diámetro medio estos dos sistemas (Tabla 5-9). Este cambio en la dureza magnética correlaciona con el tamaño de las NPM, en particular con el d_c : las NPM de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(60^\circ\text{C})$ y $\text{CoFe}_2\text{O}_4(70^\circ\text{C})$ presentaron valores de d_c (y D_{TEM}) prácticamente idénticos, respecto al d_c notablemente mayor obtenidos para $\text{CoFe}_2\text{O}_4(80^\circ\text{C})$. Por lo tanto, se verifica que un mayor diámetro medio implica un mayor H_c en concordancia con lo reportado [17], [19].

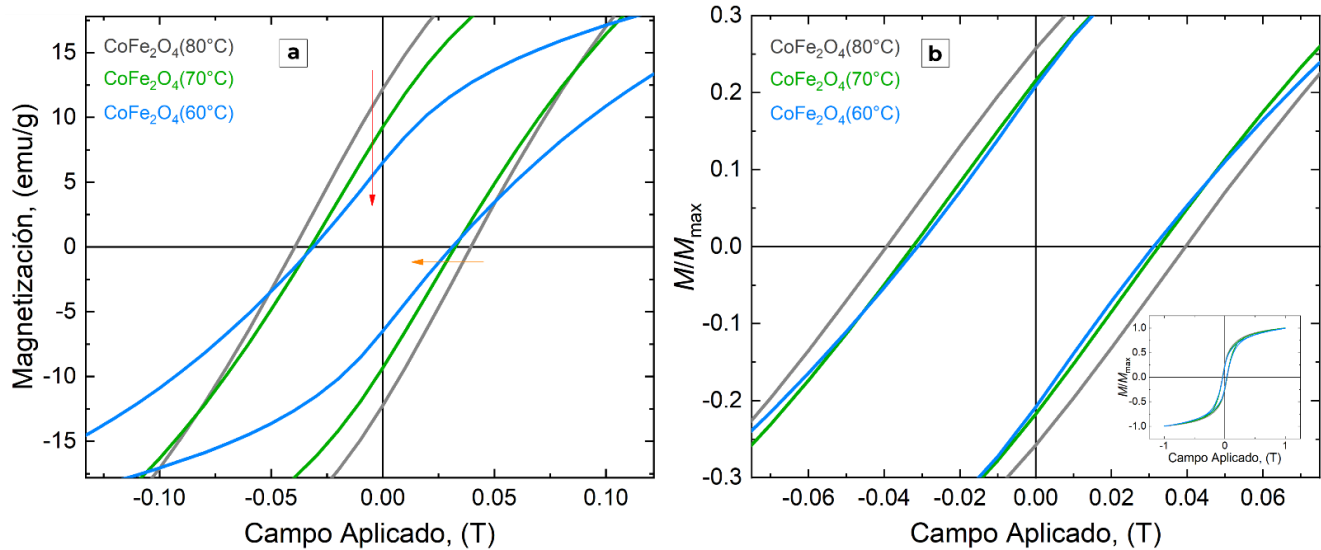


Figura 5-29: (a) Ampliación en la zona de bajo campo de las curvas $M(H)$ determinadas a temperatura ambiente de las NPM de CoFe_2O_4 de distinto tamaño, coprecipitadas a distintas temperaturas: 60 °C, 70 °C y 80 °C. (b) Ampliación en la zona de bajo campo de las curvas $M(H)$ determinadas a temperatura ambiente y normalizadas de las NPM de CoFe_2O_4 coprecipitadas a distintas temperaturas: 60 °C, 70 °C y 80 °C. *Inset:* curvas normalizadas en el rango de ± 1 T.

Tabla 5-13: Parámetros magnéticos, obtenidos a temperatura ambiente a partir de las curvas $M(H)$ correspondientes, de las NPM coprecipitadas a distinta temperatura (60°C, 70°C y 80°C) y de sus compositos con $r_{\text{EDOT}} = 2$.

Parámetros	Material					
	$\text{CoFe}_2\text{O}_4(60^\circ\text{C})$	PEDOT:DBS- $\text{CoFe}_2\text{O}_4(60^\circ\text{C})$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4(70^\circ\text{C})$	PEDOT:DBS- $\text{CoFe}_2\text{O}_4(70^\circ\text{C})$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4(80^\circ\text{C})$	PEDOT:DBS- $\text{CoFe}_2\text{O}_4(80^\circ\text{C})$
H_c (10^{-4} T)	311 ± 3	297 ± 4	316 ± 2	305 ± 3	395 ± 2	365 ± 2
M_r (emu.g^{-1})	$6,5 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,1$	$9,3 \pm 0,1$	$8,5 \pm 0,1$	$12,21 \pm 0,05$	$9,25 \pm 0,1$
M_{max} (emu.g^{-1})	$31,1 \pm 0,1$	$24,7 \pm 0,2$	$43,11 \pm 0,05$	$38,3 \pm 0,1$	$47,42 \pm 0,04$	$36,7 \pm 0,2$
M_s (emu.g^{-1})	$39,3 \pm 0,1$	29 ± 2	$49,1 \pm 0,4$	$42,47 \pm 0,03$	$53,0 \pm 0,5$	$40,59 \pm 0,02$
M_r/M_{max}	$0,209 \pm 0,004$	$0,227 \pm 0,006$	$0,216 \pm 0,002$	$0,222 \pm 0,003$	$0,257 \pm 0,001$	$0,251 \pm 0,004$
M_r/M_s	$0,165 \pm 0,003$	$0,193 \pm 0,02$	$0,189 \pm 0,004$	$0,200 \pm 0,002$	$0,230 \pm 0,003$	$0,227 \pm 0,003$
$M_{r,\text{mag}}$ (emu.g^{-1} de NP)	$6,5 \pm 0,1$	10 ± 1	$9,3 \pm 0,1$	18 ± 2	$12,21 \pm 0,05$	20 ± 2
$M_{s,\text{mag}}$ (emu.g^{-1} de NP)	$39,3 \pm 0,1$	63 ± 5	$49,1 \pm 0,4$	93 ± 10	$53,0 \pm 0,5$	81 ± 9

Como se mencionó, los valores de la magnetización de remanencia de las NPM también mostraron una fuerte dependencia con la temperatura de coprecipitación (ver flecha roja, Figura 29a). Los resultados de la Tabla 5-13 muestran que en el rango explorado la M_r es menor para NPM de CoFe_2O_4 obtenidas a menor temperatura, y de menor tamaño, como se esperaba [19]. Continuando con el análisis de la remanencia, se normalizaron las curvas

de $M(H)$ dividiendo a la magnetización por la M_{max} en cada caso y la misma tendencia se verifica para M_r/M_{max} (y equivalentemente para M_r/M_s). En particular la remanencia prácticamente se duplica al comparar los valores de las NPM de $CoFe_2O_4(60^\circ C)$ y $CoFe_2O_4(80^\circ C)$.

En la Figura 5-30a se comparan las $M(H)$ de los compositos. Los parámetros H_c , M_r , M_{max} de los compositos se incluyeron en la la Tabla 5-13, junto con los valores de M_s estimados a partir de la Ley Simplificada de Aproximación a la Saturación (los ajustes se muestran en la Figura 5-30).

En primer lugar, se observa que los materiales compuestos también presentan comportamiento ferromagnético al igual que las NPM de $CoFe_2O_4$ originales empleadas en la síntesis, como se esperaba en función de los resultados presentados en la sección anterior. Un resultado llamativo es que la M_s del composito PEDOT:DBS- $CoFe_2O_4(70^\circ C)$ superó a las M_s del composito PEDOT:DBS- $CoFe_2O_4(80^\circ C)$ cuando en las NPM precursoras se observó la relación inversa: $M_s[CoFe_2O_4(80^\circ C)] > M_s, [CoFe_2O_4(70^\circ C)]$. Basándonos en el análisis composicional presentado, ambos compositos parecen tener el mismo contenido de PEDOT, dentro del error experimental. Pero, justamente, estos errores experimentales resultan particularmente grandes para estos compositos. Con esto en mente es posible que, en realidad, el composito preparado con $CoFe_2O_4(70^\circ C)$ presente un menor contenido de PEDOT en comparación al composito preparado con $CoFe_2O_4(80^\circ C)$, hecho que influye notablemente los valores de magnetización por gramo de material.

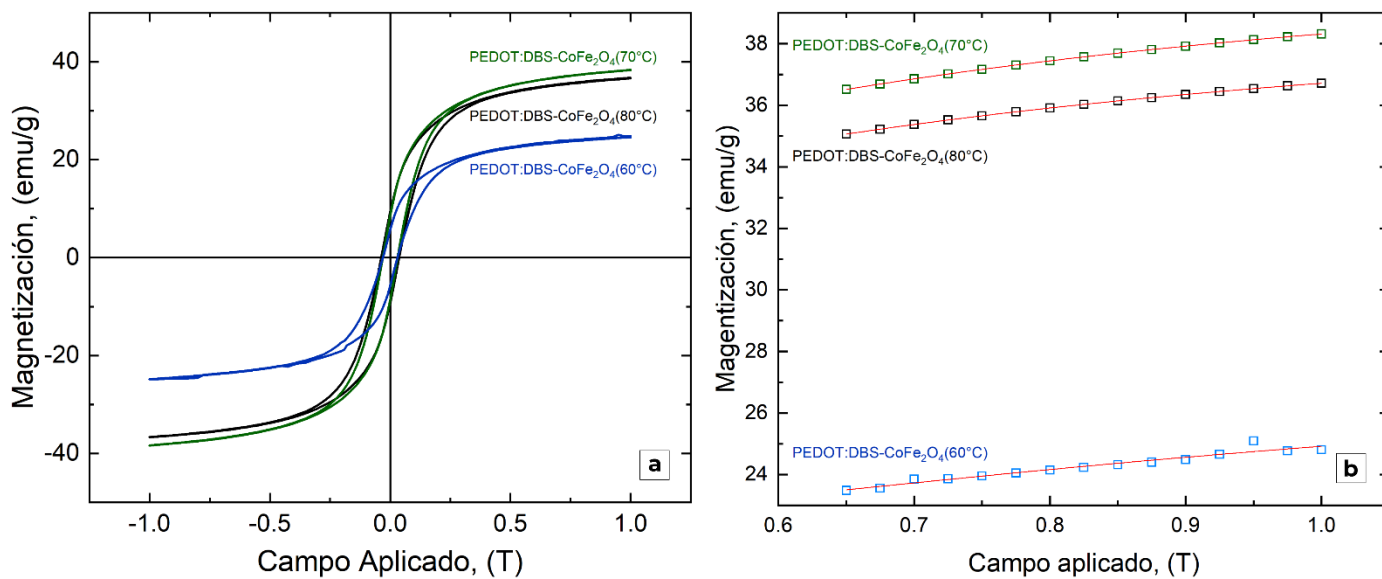


Figura 5-30: (a) Curvas $M(H)$ determinadas a temperatura ambiente de los compositos de PEDOT:DBS- $CoFe_2O_4$ obtenidos con NPM de distintos tamaños coprecipitadas a distintas temperaturas: $60^\circ C$, $70^\circ C$ y $80^\circ C$. (b) Ajustes de la magnetización a temperatura ambiente a campos

> 0,6 T mediante la Ley Simplificada de la Aproximación a la Saturación de los compositos de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ obtenidos con NPM coprecipitadas a distintas temperaturas: 60, 70 y 80 °C.

En la Figura 5-31 se ampliaron las regiones de campo bajo de las curvas M(H) (Figura 5-31a), y de las curvas M(H) normalizadas (Figura 5-31b) de los compositos. En general, para H_c y M_r se observan las mismas tendencias que presentaron las NPM precursoras: el H_c = (365 ± 2) × 10⁻⁴ T del composito PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(80°C) es mayor que la de los compositos análogos, donde, para estos dos últimos, son similares entre sí: H_c = (311 ± 3) × 10⁻⁴ T para PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(60°C) y H_c = (316 ± 2) × 10⁻⁴ T para PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(70°C) (ver flecha naranja en de la Figura 5-32a). La M_r disminuye al pasar al composito con NPM obtenidas a menor temperatura de coprecipitación (ver flecha roja de la Figura 5-32a y), y la misma tendencia se observa para M_r/M_s (ver Tabla 5-13).

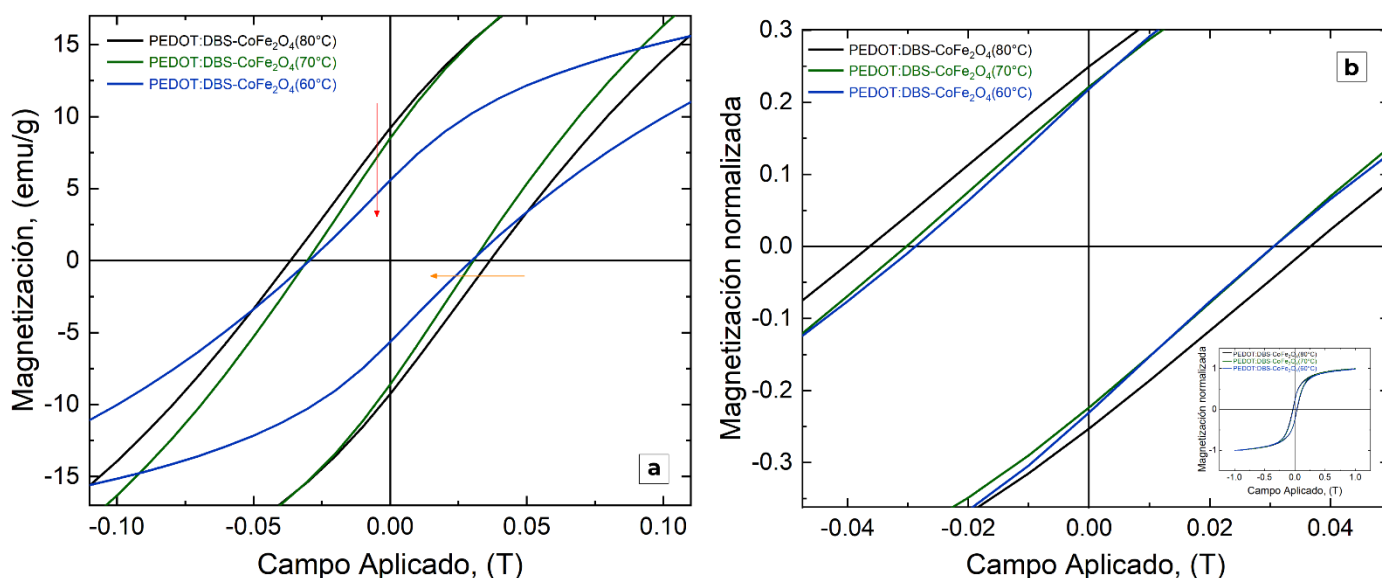


Figura 5-31: Ampliación en la zona de bajo campo de las curvas M(H) determinadas a temperatura ambiente de los compositos de PEDOT:DBS preparados con NPM de CoFe₂O₄ coprecipitadas a distintas temperaturas: 60 °C, 70 °C y 80 °C. (a) Región ± 0,1 T y ± 18 emu/g. (b) Región ± 0,05 T y ± 0,3 emu/g de las curvas normalizadas. *Inset*: curva completa, región ± 1 T.

En la Figura 5-32 se presentan las curvas M(H) de, en la columna izquierda, los compositos basados en PEDOT:DBS y las NPM de CoFe₂O₄ de distintos tamaños obtenidas a 60, 70 y 80 °C. Para comparar, se incluyó

en cada gráfico la curva $M(H)$ de las NPM precursoras. En los gráficos de la columna derecha, se presentan ampliaciones de las curvas en la región de H bajos ($\pm 0,1$ T aproximadamente).

Con respecto a las M_s obtenidas, y al igual que para los compositos PEDOT:DBS- Fe_3O_4 del Capítulo 4 y PEDOT:DBS- $CoFe_2O_4$ de la Sección 5.2, las reducciones en la M_s de los compositos con respecto a la M_s de las NPM precursoras, son significativamente menores a las esperadas por simple dilución másica de las NPM en la matriz polimérica. La caracterización por espectroscopía de emisión atómica mostró que las NPM constituyen valores cercanos al 50 % de la masa de los compositos, sin embargo las reducciones en M_s son de ~ 26 % para el composito PEDOT:DBS- $CoFe_2O_4(60^\circ C)$, de ~ 13,5 % para el composito PEDOT:DBS- $CoFe_2O_4(70^\circ C)$, y de ~ 22 % para el composito PEDOT:DBS- $CoFe_2O_4(80^\circ C)$.

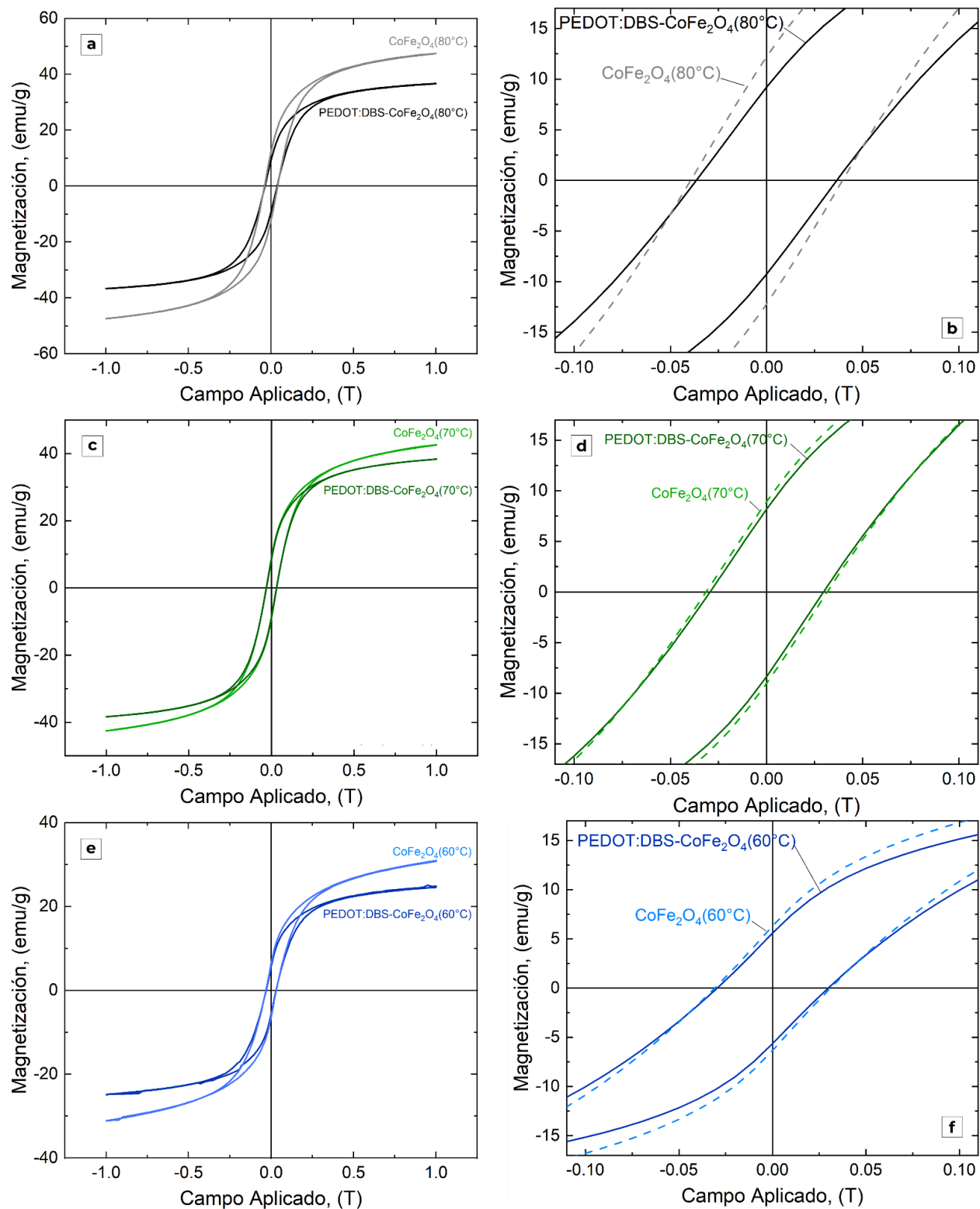


Figura 5-32: (a), (c) y (e) Curvas $M(H)$ determinadas a temperatura ambiente de los composites de PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 ($r_{\text{PEDOT}} = 2$) obtenidos con NPM de distinto diámetro medio, coprecipitadas a distintas temperaturas: (a) 80°C , (b) 70°C y (c) 60°C . (b), (d) y (f) : ampliación en la zona de bajo campo en la región $\pm 0,11$ T, de los gráficos (a), (c) y (e). Se incluyeron las curvas $M(H)$ de las NPM precursoras con fines comparativos.

Se puede llegar a la misma conclusión observando los valores de magnetización de saturación relativos a las masas magnéticas (es decir, a las masas de CoFe_2O_4 basadas en el análisis de emisión atómica) en los compositos, $M_{s,\text{mag}}$, de la Tabla 5-13. Particularmente, los valores de $M_{s,\text{mag}}$ de los compositos resultan notablemente mayores a la M_s de las NPM constituyentes en los tres casos, es decir, en el caso de utilizar NPM de distinto diámetro medio. Estos resultados (valores de M_{max} , M_s y $M_{s,\text{mag}}$ en los compositos mayores a los esperados por un simple efecto de dilución) ya fue visto para el composito PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 con $r_{\text{EDOT}} = 2$ de la sección anterior.

Dada la similitud de estos sistemas, en cuanto a que se trata de materiales basados en PEDOT y en NPM de CoFe_2O_4 donde, además, en términos de separaciones entre NPM se puede ver que las mismas son muy similares para todos los compositos con $r_{\text{EDOT}} = 2$, aquí también es posible deducir que para poder explicar estas observaciones es necesario considerar las interacciones del tipo RKKY. Es decir, para los tres compositos con $r_{\text{EDOT}} = 2$ de esta sección (con las NPM de distintos diámetros medios e *IPD*) se puede considerar que una gran fracción de las NPM se encontrarán acopladas FM, resultando en un comportamiento del tipo *cluster* magnético, que justifica el aumento de M_s , M_{max} y $M_{s,\text{mag}}$ con respecto al esperado teniendo en cuenta la fracción másica de NPM en los mismos.

En las Figura 5-32b, 5-32d y 5-32f es posible notar las variaciones en H_c y M_r/M_s de los compositos, respecto de los valores de las NPM precursoras. Respecto de las M_r/M_s , es posible observar que las M_r/M_s disminuyen con la incorporación de polímero. La tendencia en las remanencias es similar a lo observado para las M_s . El H_c de las NPM precursoras se reduce al ser incluidas en la matriz polimérica.

Hasta ahora, en la presente sección, se realizó un análisis del comportamiento magnético de los compositos sintetizados sin profundizar en el rol de las posibles interacciones presentes en estos tipos de materiales. Con el objetivo de evaluar las interacciones magnéticas en los compositos basados en PEDOT:DBS y las NPM obtenidas a 60, 70 y 80 °C se determinaron las curvas de IRM (Figura 5-33a) y DCD (Figura 5-33b) a temperatura ambiente.

A partir de las curvas de IRM y DCD se construyó el gráfico de Henkel que se presenta en la Figura 5-34. Para los compositos PEDOT:DBS- $\text{CoFe}_2\text{O}_4(80^\circ\text{C})$ y PEDOT:DBS- $\text{CoFe}_2\text{O}_4(70^\circ\text{C})$ se observan desviaciones negativas respecto de la recta correspondiente a NPM de S-W no interactuantes. Esto indica que en estos compositos la interacciones predominantes son las dipolares, y que las interacciones son más fuertes para el composito PEDOT:DBS- $\text{CoFe}_2\text{O}_4(80^\circ\text{C})$ que para el composito PEDOT:DBS- $\text{CoFe}_2\text{O}_4(70^\circ\text{C})$.

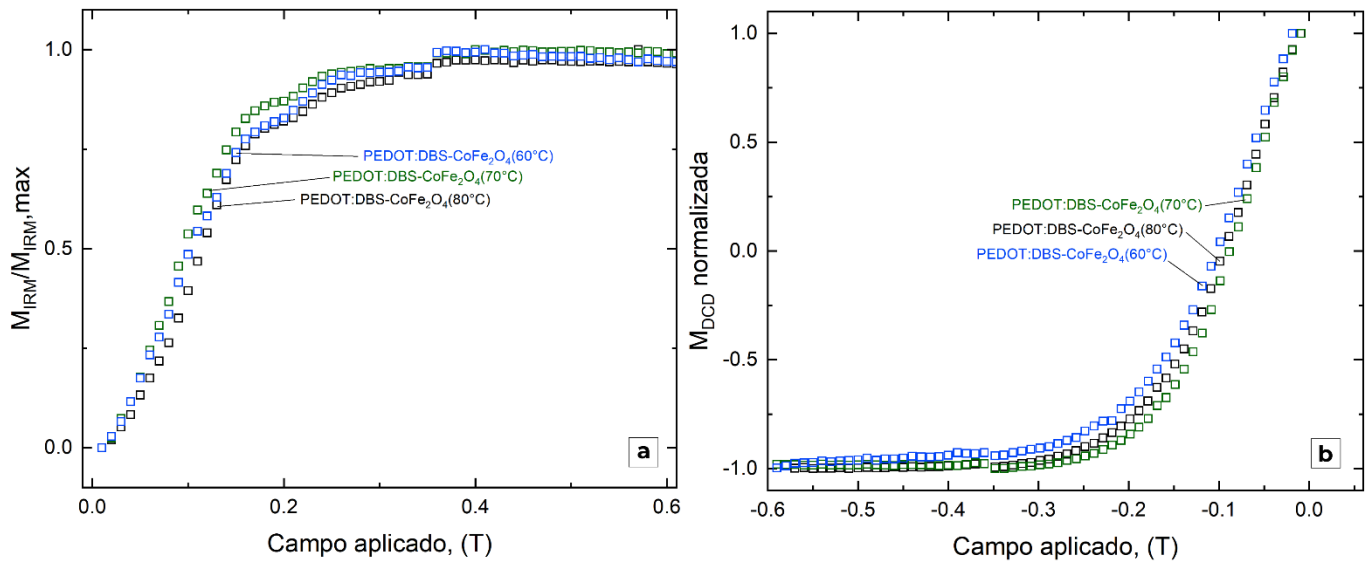


Figura 5-33: Curvas de magnetización, (a) IRM y (b) DCD, de los composites PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ obtenidos con NPM de distinto tamaño, coprecipitadas a distinta temperatura: 60 °C, 70 °C y 80 °C.

Para el composite PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(60°C) no se observaron desviaciones ni positivas ni negativas, lo cual indica que las interacciones dipolares, de están presentes, son débiles o compensadas por las interacciones de intercambio (RRKY), debidas a la presencia del polímero conductor, tal cual se detalló en el Capítulo 4 y en la sección anterior del presente capítulo.

A diferencia de lo observado para los composites de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ obtenidos con $r_{\text{PEDOT}} = 2, 5$ y 10 , presentados en la sección anterior, la disminución de la magnitud de las interacciones dipolares no puede deberse a un cambio en las distancias entre partículas (ver imágenes TEM en la Figura 5-22). Entonces, es importante señalar que las distancias entre NPM en el composite preparado con CoFe₂O₄(60°C) son del orden de los otros composites, por lo que no hay motivos para descartar la presencia de interacciones dipolares en el mismo. Por lo tanto, es probable que las interacciones dipolares, en efecto, estén siendo compensadas por las interacciones de intercambio presentes en el material. Estas observaciones comprueban que, efectivamente, en los composites basados en PEDOT y NPM las interacciones magnéticas (dipolares y de intercambio) juegan un rol fundamental en el comportamiento magnético de estos materiales.

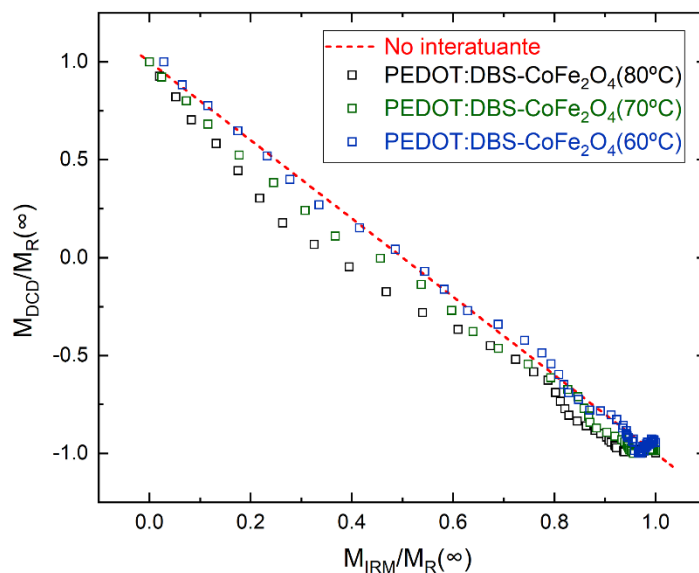


Figura 5-34: Gráfico de Henkel para los composites PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ preparados con NPM obtenidas a distintas temperaturas de coprecipitación: 60, 70 y 80 °C. La línea punteada se corresponde a la curva esperada para un sistema de S-W no interactuante.

Finalmente, para profundizar el análisis se midieron las curvas de CPM (Figura 5-35a) y se estimó la contribución reversible a la magnetización según $M_{tot} = M_{rev} + M_{irrev}$ donde la M_{tot} es la magnetización de la CPM y la $M_{irrev} = M_{IRM}$ (Figura 5-35b). En la Figura puede observarse que la M_{rev} aumenta con el campo magnético aplicado, para todos los materiales compuestos, siendo este incremento más pronunciado hasta aproximadamente 0,4 T. Comparando la tendencia en las curvas de magnetización total y reversible, es notable como la curva de M_{rev} del composito PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(80 °C) se aleja de la del composito PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(70 °C), lo que sugiere que en el composito con NPM de mayor tamaño hay una mayor contribución de la magnetización irreversible a la magnetización total respecto de lo que se observa para los sistemas con NPM más pequeñas.

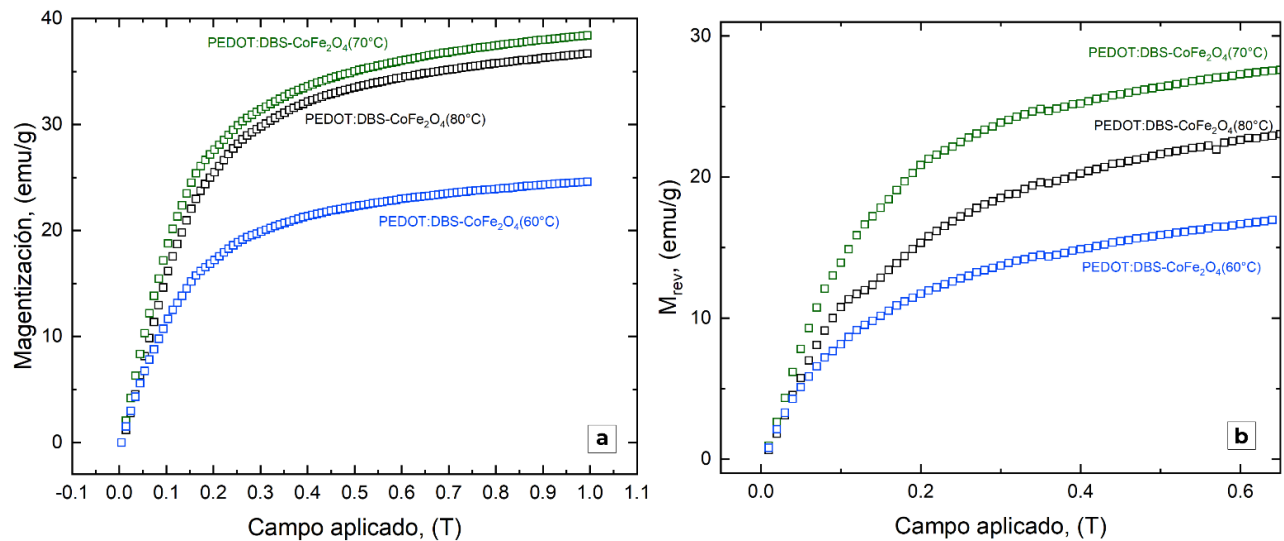


Figura 5-35: (a) Curvas CPM determinadas a temperatura ambiente para los compositos PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ preparados con NPM obtenidas a distintas temperaturas de coprecipitación: 60, 70 y 80 °C. (b) Magnetización reversible a temperatura ambiente de los compositos PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ preparados con NPM obtenidas a distintas temperaturas de coprecipitación: 60, 70 y 80 °C.

En conclusión, a partir de los resultados presentados hasta ahora, hay un marcado efecto del tamaño de las NPM en el desempeño magnético de los compositos tanto en las propiedades magnéticas resultantes como en las interacciones presentes. También, para la familia de compositos estudiados en esta sección, se encontró un marcado aumento de la conductividad eléctrica de los materiales preparados con $r_{\text{EDOT}} = 2$. Además, dado que el efecto del pH empleado en la obtención de las NPM de CoFe₂O₄ no fue abordado en profundidad ni de manera sistemática en este trabajo de tesis, todos los resultados obtenidos en esta sección muestran que se trata de una variable de síntesis muy interesante para ser estudiada en futuros trabajos.

En la siguiente sección, se presentarán los estudios realizados con el objetivo de comprender el rol del agente surfactante empleado en las distintas síntesis de compositos hasta aquí presentadas.

5.4. Efecto del contenido de surfactante

Con el objetivo de dilucidar el rol del DBSA en la síntesis y, además, el efecto de éste en las propiedades de los materiales compuestos, se realizaron diversos ensayos distribuidos en tres secciones:

- En primer lugar, se buscará confirmar la presencia del surfactante en el polímero y en los materiales compuestos mediante caracterización por $^1\text{H-RMN}$ y análisis elemental.
- Es segundo lugar, se evaluará el efecto del DBSA sobre las propiedades magnéticas a temperatura ambiente de las NPM, a partir de tratamientos de estas con el surfactante.
- Finalmente se analizará el efecto de la concentración de DBSA en las propiedades magnéticas de los compositos, en materiales sintetizados con distintas concentraciones de DBSA.

5.4.1. Presencia de DBS en el polímero

Como es sabido, el PEDOT obtenido mediante la polimerización *in situ* en medio ácido se encuentra parcialmente dopado, como se mencionó en la Sección 2.1.3. Al estar presente en la reacción de polimerización, el DBS puede actuar como contraión del PEDOT dopado. Esto es consistente con los resultados de la caracterización FTIR del polímero de los compositos presentados en la Sección 5-3 donde se observaron las bandas debidas al DBSA en ambos casos.

Para intentar corroborar que efectivamente el DBSA se encuentra como contraión del PEDOT, se empleó la técnica RMN. Se evaluó un extracto del polímero sintetizado en presencia de surfactante, según el protocolo indicado en la Sección 3.2.10. Para ello, 20 mg de polímero fueron dejados a 40 °C en vacío por 24 hs. Luego, se agregó solvente anhidro deuterado (ver abajo los solventes que se emplearon) y se sonicó por 15'. Finalmente se midió el espectro $^1\text{H-RMN}$. En la Figura 5-36 se presenta el espectro de $^1\text{H-RMN}$ obtenido, empleando DMSO como solvente deuterado. Se evaluaron distintos solventes (DMSO, THF y acetona), siendo el DMSO el mejor candidato.

El espectro de $^1\text{H-RMN}$ de PEDOT-DBSA en DMSO deuterado (Figura 5-36) presenta la señal del solvente DMSO a 2,49 ppm, además de un singlete en 3,57 ppm y dos multipletes a 7,2 y 1 ppm. En el *inset* (i) de la Figura 5-36 se muestra el singlete (~ 3.6 ppm) que se atribuye principalmente a los hidrógenos del H_2O (de la humedad remanente en la muestra) que puede estar enmascarando los hidrógenos de los metilenos ($-\text{CH}_2$) del grupo etilendioxílico del PEDOT y de la cadena alifática del DBSA. Esta superposición impide realizar un análisis cuantitativo para determinar las proporciones PEDOT : DBS en el material. En el *inset* (ii) de la Figura 5-36 se

amplía la región correspondiente a los hidrógenos aromáticos del DBSA (Ar-H): el conjunto de señales es atribuible a una mezcla orto/para del surfactante, lo cual se condice con el reactivo empleado en la síntesis (Sección 3.1.2). Se observa un doble doblete (~ 7,52; 7,48; 7,09; 7,11 ppm) correspondiente a los hidrógenos del anillo aromático del isómero para-DBSA. En esta región es posible observar picos atribuibles a los hidrógenos del anillo aromático del orto-DBSA e hidrógenos terminales del tiofeno del PEDOT, en base al análisis de los ^1H -RMN simulados con el *software Nmrdb.org* desarrollado por Patiny et al. [218]–[220], que implementa el algoritmo de *clustering* [219]. En el *inset* (iii) de la Figura 5-36 se amplía la región correspondiente al triplete (~ 1,1 ppm) de los hidrógenos del grupo metilo ($-\text{CH}_3$) del DBSA [221]. La presencia de los hidrógenos aromáticos y del grupo metilo solo puede interpretarse debido a la presencia de DBS en el compuesto.

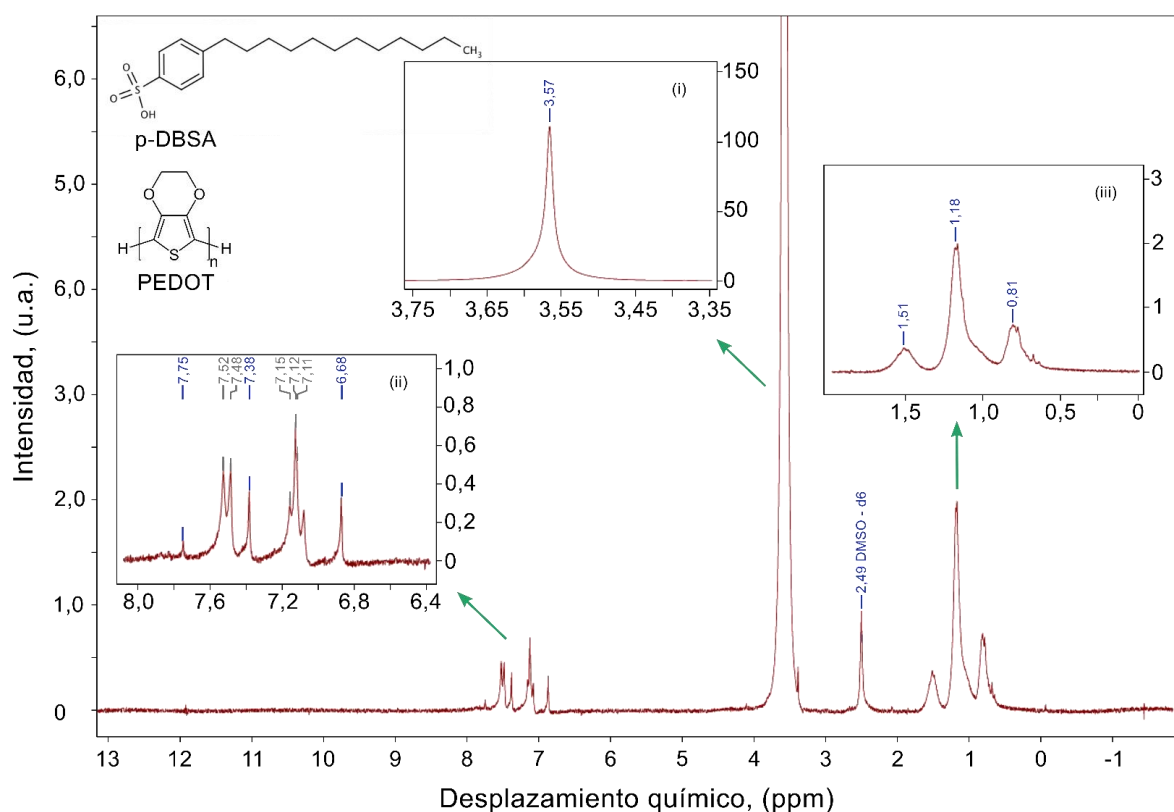


Figura 5-36: Espectros ^1H -RMN del extracto en DMSO de una muestra de polímero PEDOT:DBS. *Insets:* (i) región correspondiente a los hidrógenos del H_2O y de los metilenos ($-\text{CH}_2$) del grupo etilendioxílico del PEDOT; (ii) región correspondientes a los hidrógenos aromáticos (H-Ar) del DBSA; (iii) región correspondientes a los hidrógenos alquílicos del DBSA. Arriba izquierda: estructura de PEDOT y para-DBSA (p-DBSA).

El análisis del el espectro de ^1H -RMN del extracto en DMSO permitió inferir la presencia de DBSA en el polímero. En la siguiente sección se buscará hacer un estudio cuantitativo para evaluar el contenido de DBS en un composito.

5.4.2. Contenido de DBS en el material compuesto.

Con el objetivo de estudiar el grado de dopado por DBS del polímero en los materiales compuestos el composito PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 con $r_{\text{EDOT}} = 10$ se analizó mediante la Técnica de Análisis Elemental. Para ello se desarrolló una estrategia que nos permite estimar, el número de contraiones presentes en la cadena de PEDOT. A continuación, se enumeran las suposiciones de la estrategia seguida:

1. El contraión principal en las cadenas de PEDOT dopadas es el anión DBS.
2. Todo el carbono y el azufre presentes en las muestras provienen exclusivamente del EDOT y el DBSA.
3. El contenido de DBSA no ligado a polímero es despreciable.

Es decir, asumimos que el DBS en la muestra se encuentra interactuando con PEDOT formando el aducto. El DBS o DBSA libre y los sulfatos, producto de la reacción del APS, se pierden en los lavados posteriores a la síntesis, debido a la elevada solubilidad de los sulfatos y el DBS (o DBSA). Por otro lado, como se observó por TEM y SEM (Sección 5.2.1) en el composito con $r_{\text{EDOT}} = 10$, las NPM se encuentran recubiertas por PEDOT, por lo que se puede despreciar la cantidad de DBSA que queda interactuando con la mínima fracción de NPM que no estarían recubiertas por PEDOT.

Mediante análisis elemental se determinó el contenido de carbono y azufre total una muestra de composito PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 preparado con $r_{\text{EDOT,d}} = 10$. Se eligió esta muestra, dado su baja proporción de NPM en comparación a PEDOT (Tabla 5-4). Esto en principio resultaría, como se comentó más arriba, en una menor proporción de DBS interactuando con NPM respecto del que interactúa con polímero, en comparación a lo esperado para compositos de PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 preparados con $r_{\text{EDOT,d}} = 2$ y 5. Bajo los supuestos 1 a 3, es posible estimar el grado de dopado del PEDOT en los materiales compuestos a partir de un sistema de ecuaciones. En cada unidad repetitiva del PEDOT hay 6 átomos de carbono y 1 átomo de azufre. A su vez, en una molécula de DBSA hay 18 átomos de carbono por cada átomo de azufre. Ambas relaciones se expresan en las siguientes ecuaciones:

$$w/x = 6 \quad (5-2)$$

$$y/z = 18 \quad (5-3)$$

dónde w e y son los moles de átomos de carbono presentes en el EDOT y en el DBSA respectivamente, mientras que x y z son los moles de azufre presentes en el EDOT y en el DBSA respectivamente. Luego, es posible definir los moles de carbono y de azufre total por g de muestra de material compuesto según:

$$C_{tot}/A_C = w + y \quad (5-4)$$

$$S_{tot}/A_S = x + z \quad (5-5)$$

dónde C_{tot} y S_{tot} corresponden a la fracción de carbono y de azufre, respectivamente, mientras que A_C y A_S son las masas atómicas relativas del carbono y azufre, respectivamente. Como puede verse, se tiene un sistema de 4 ecuaciones con 4 incógnitas que tiene solución si se asumen como válidos los enunciados 1 a 3. A su vez, podemos definir el número de moléculas de EDOT por cada DBS presente como x/z . Como se comentó más arriba, lo que se determina mediante la técnica análisis elemental es C_{tot} y S_{tot} , y a partir de ellos se estimó la relación molar C : S totales en la muestra, $n_{C,tot}/n_{S,tot}$. En la Tabla 5-14 se resumen los principales resultados obtenidos.

Tabla 5-14: Resultados del análisis elemental del composito PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ obtenido con $r_{EDOT,d} = 10$. Notación: w = moles de átomos de carbono en unidades de EDOT; y = moles de átomos de carbono en moléculas de DBSA, x = moles de azufre en unidades de EDOT, y z = moles de azufre en moléculas de DBSA.

PEDOT:DBS-CoFe ₂ O ₄	Contenido de C y S							
	Total			En unidades de EDOT		En moléculas de DBS		n_{EDOT}/n_{DBS}
$r_{EDOT} = 10,0$	% m/m C _{tot}	% m/m S _{tot}	$n_{C,tot}/n_{S,tot}$	w	x	y	z	x/z
	45,7	17,4	7,00	2,989	0,498	0,819	0,045	10,95

Un resultado sumamente llamativo, es que la relación $n_{C,tot}/n_{S,tot}$ en base a los resultados del análisis elemental fue igual a 7,00. Este valor es sumamente llamativo ya que se trata de un número entero, pequeño y definido. Esto sugiere, entonces, que el DBS en la muestra se encuentra ligado al PEDOT en proporción estequiométrica

definida. A su vez, $n_{C,tot}/n_{S,tot} > w/x$, es decir, el valor obtenido para la relación molar de C y S totales, es superior al valor esperado si se tuviera PEDOT no dopado con DBS. Entonces, que la relación molar entre C y S totales sea mayor a 6 indica que hay un exceso de átomos de carbono por sobre los de azufre respecto de lo estrictamente esperado para el PEDOT no dopado, lo cual refuerza el supuesto 1.

Siguiendo con el análisis, a partir del parámetro x/z se estimó el número de moléculas de DBS por monómeros de EDOT en el compuesto. Para el caso del material compuesto PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ obtenido con $r_{EDOT,d} = 10$, en la Tabla 5-14, es posible observar que por cada ~ 11 unidades repetitivas de EDOT, hay una unidad de DBS actuando como contraión. Esto implicaría que hay al menos 1 DBS cada 11 EDOT se encuentran como contraión del PEDOT cargado positivamente en su estructura dopada.

5.4.2. Efecto del DBS en las NPM de CoFe₂O₄.

Con el objetivo de evaluar el efecto del DBSA en las propiedades magnéticas se suspendieron las NPM de CoFe₂O₄, coprecipitadas a 80 °C, en DBSA 0,1 M (pH ~ 2-4) durante 3 hs bajo ultrasonificación. Luego, las NPM fueron lavadas aplicando ciclos de ultracentrifugación y resuspensión (~ 10 ciclos). Luego, se secó las NPM en estufa de vacío a temperatura ambiente por 24 hs. Se realizó el mismo procedimiento para NPM sin el agregado de DBSA, a modo de control. Para ello simplemente se repitió el protocolo descrito NPM en agua ultrapura (MilliQ – 18 MΩ).

En las Figura 3-37 se presentan las micrografías SEM de las NPM de CoFe₂O₄ SEM tratadas y sin tratar con DBSA. Un primer análisis de las imágenes SEM de la Figura 3-37 no revela diferencias importantes entre las muestras tratadas y sin tratar con DBSA, en particular no se aprecian cambios en el tamaño de las NPM. La medición de tamaños empleando el *software ImageJ* y una tamaño de muestreo $N > 100$ NPM a partir de las imágenes SEM, permitió confirmar que no hay diferencias significativas en los diámetros medios de las NPM, obteniendo en ambos casos $D_{SEM} = 14 \pm 3$ nm. Hasta donde la precisión experimental lo permite, este dato confirma el rol protector del DBSA, que mantiene inalterado el tamaño de las NPM a pesar del medio ácido.

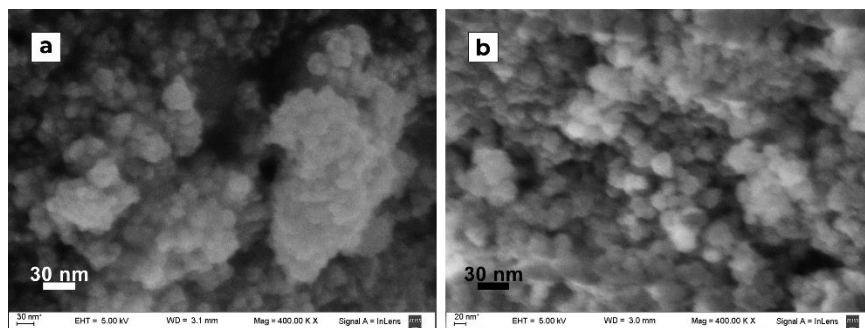


Figura 5-37: Imágenes SEM de las NPM de CoFe_2O_4 coprecipitadas a $80\text{ }^\circ\text{C}$: (a) sin tratamiento, y (b) tratadas con DBSA por 3 hs bajo ultrasonificación.

Continuando con el análisis, en la Figura 5-38 se presentan las curvas de magnetización a temperatura ambiente para las NPM tratadas y sin tratar. En la Tabla 5-15 se resumen los parámetros magnéticos extraídos de las curvas de magnetización a temperatura ambiente. Un resultado sumamente llamativo es que la M_{max} de las NPM tratadas con DBSA ($46,2\text{ emu/g}$) fue 3 emu/g menor que la M_{max} de la muestra control ($49,07\text{ emu/g}$). Más adelante se dará una posible explicación para esta disminución en la M_{max} .

Figura 5-15: Diámetro y parámetros magnéticos (M_{max} , M_r y H_c) a temperatura ambiente de las NPM de CoFe_2O_4 coprecipitadas a $80\text{ }^\circ\text{C}$ tratadas con DBSA. Con fines comparativos se incluyeron parámetros de las NPM de CoFe_2O_4 "control".

Parámetros	NPM Tratadas	NPM control
M_{max} (emu/g)	$46,2 \pm 0,1$	$49,1 \pm 0,1$
M_r (emu/g)	$12,8 \pm 0,2$	$13,9 \pm 0,2$
M_r/M_{max}	$0,28 \pm 0,004$	$0,28 \pm 0,004$
H_c (10^{-4} T)	486 ± 3	543 ± 5 T
D_{SEM} (nm)	14 ± 3	

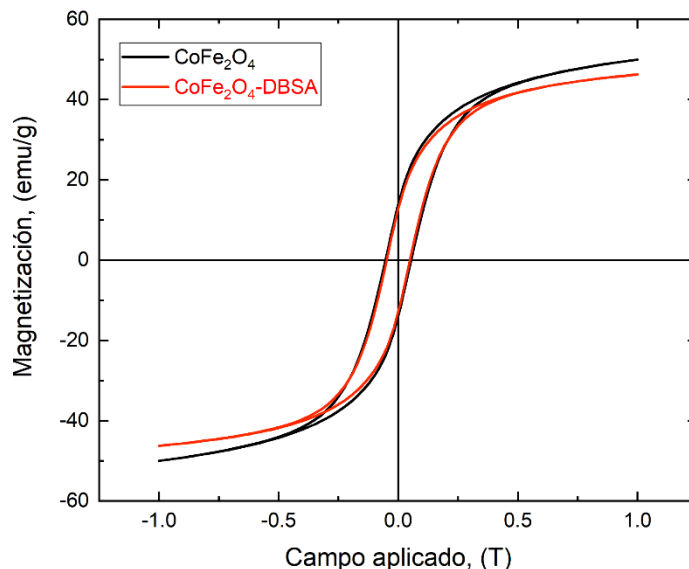


Figura 5-38: Curvas $M(H)$ a temperatura ambiente de las NPM de CoFe_2O_4 coprecipitadas a $80\text{ }^\circ\text{C}$: (a) sin tratamiento, y (b) tratadas con DBSA por 3 hs bajo ultrasonicación.

Con el fin de profundizar el análisis, se normalizaron las curvas $M(H)$ de las NPM tratadas y sin tratar con DBSA y se presentan en la Figura 5-39. Un primer análisis de la Figura 5-39a, muestra que, en términos generales, las curvas de $M(H)$ obtenidas son similares, sin embargo, presentan distintas curvaturas. Si se analiza la ampliación a campo bajo de la Figura 5-39b, es posible notar, que la curva normalizada coincide en el valor de la remanencia, sin embargo, los coercitivos de las NPM tratadas con DBSA y sin tratar difieren significativamente.

Los cambios en los parámetros magnéticos bien podrían deberse a una ligera variación en tamaño de las NPM que no fuera posible de detectar a partir de las micrografías SEM, en particular, a una disminución del diámetro debido al tratamiento con DBSA. Sin embargo, en ese caso se esperaría que el cociente M_r/M_{max} no se mantenga constante. Una alternativa podría ser que efectivamente el DBS se asocia a las NPM, recubriéndolas. Si bien en los lavados parte del DBSA puede eliminarse dada su alta solubilidad en agua, parte del DBSA puede permanecer asociado a las NPM. Eso cambiaría la composición másica del sistema incluyendo una fracción de masa correspondiente al DBSA, esencialmente no magnético. Esto podría explicar, por un lado, el menor valor de M_{max} hallado para las NPM tratadas con DBSA. Por otro lado, que el DBSA quede en la superficie de las NPM podría disminuir la anisotropía de superficie de las NPM con la consecuente disminución en el H_c [222].

Suponiendo que el DBSA tenga una fuerte afinidad por la superficie de las NPM sumado la relación entera, pequeña y definida entre los moles de DBS y EDOT hallada a partir del análisis elemental se puede plantear la

siguiente situación: inicialmente el DBS puede interactuar con las NPM y luego, la formación del PEDOT se da en la superficie de las NPM, se puede pensar que ese DBS (inicialmente ligado a las NPM) pasa a ser dopante de PEDOT. Luego de cubrir la NPM, el polímero continúa creciendo alejado de esta, y continúa incorporando el DBS libre en la solución.

5.4.3. Efecto de la concentración de DBSA en los compositos

En la Figura 5-39 se presentan las imágenes SEM de los compositos PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(80 °C) preparados con $r_{\text{PEDOT,d}} = 2$, y distinta concentración de DBSA: 0,10 M (Figura 5-39a y 5-39c) y 0,03 M (Figura 5-39b y 5-39d). En las imágenes SEM es posible observar los compositos donde las NPM se encuentran embebidas en la matriz polimérica, en similitud a lo presentado en la Sección 5.2.1. Los compositos presentan morfologías similares, sin poder encontrar diferencias atribuibles a la diferente concentración de DBSA empleada en cada caso.

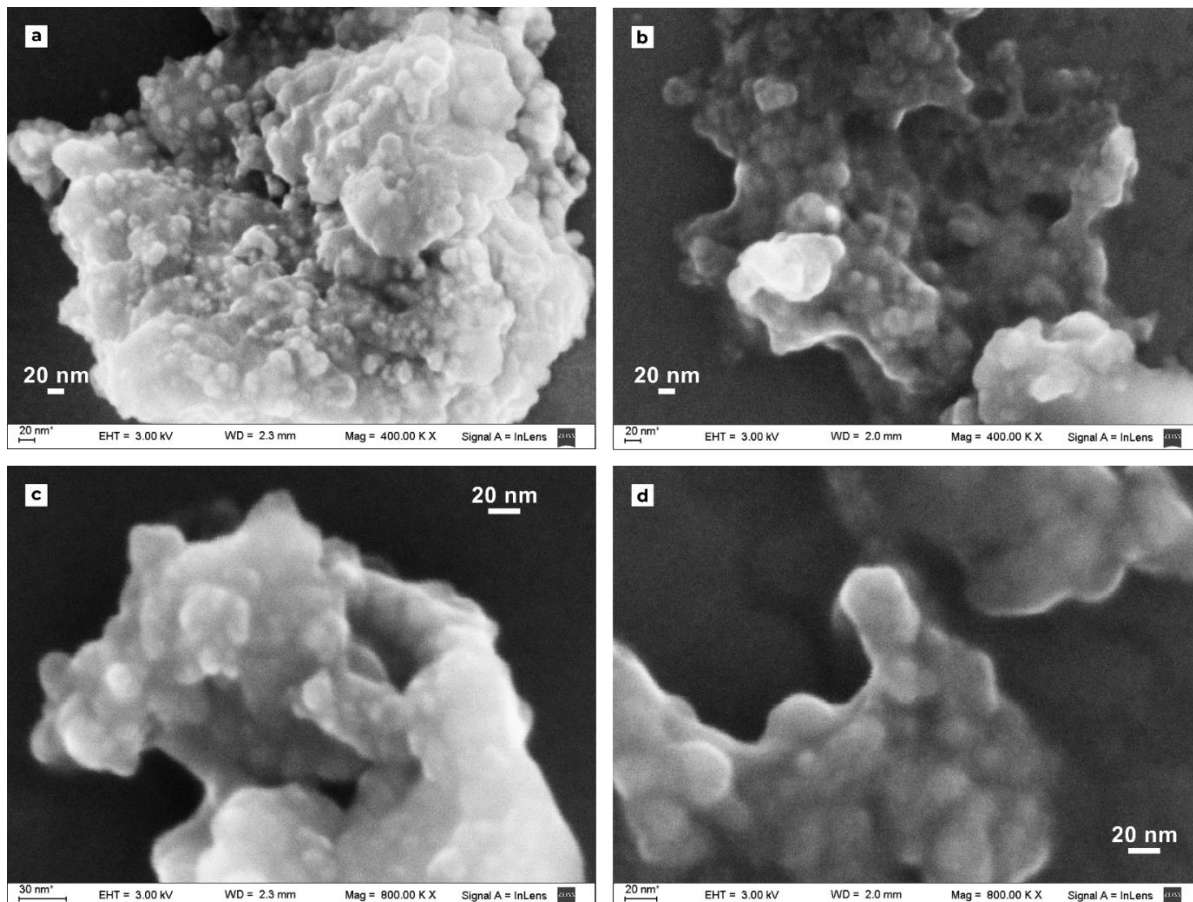


Figura 5-39: Imágenes SEM con dos magnificaciones (arriba: 400 KX, abajo: 800 KX) de los compositos PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ preparados con $r_{\text{PEDOT}} = 2$, NPM coprecipitadas a 80 °C y distinta concentración de DBSA: (a) y (c) 0,10 M y (b) y (d) 0,03 M.

En la Figura 5-40 se presentan las curvas de magnetización de los materiales compuestos preparados en condiciones diluidas (Sección 3.1) pero empleando distintas concentraciones de DBSA, con el fin de evaluar el efecto de triplicar la concentración de surfactante en la síntesis de los compositos. Un primer análisis, permite observar que emplear DBSA 0,03 M o 0,1 M en la síntesis de los materiales compuestos no modifica sensiblemente las propiedades magnéticas, lo que puede deberse a que el DBSA en concentración 0,03 M es suficiente para proteger el tamaño de las NPM en la síntesis.

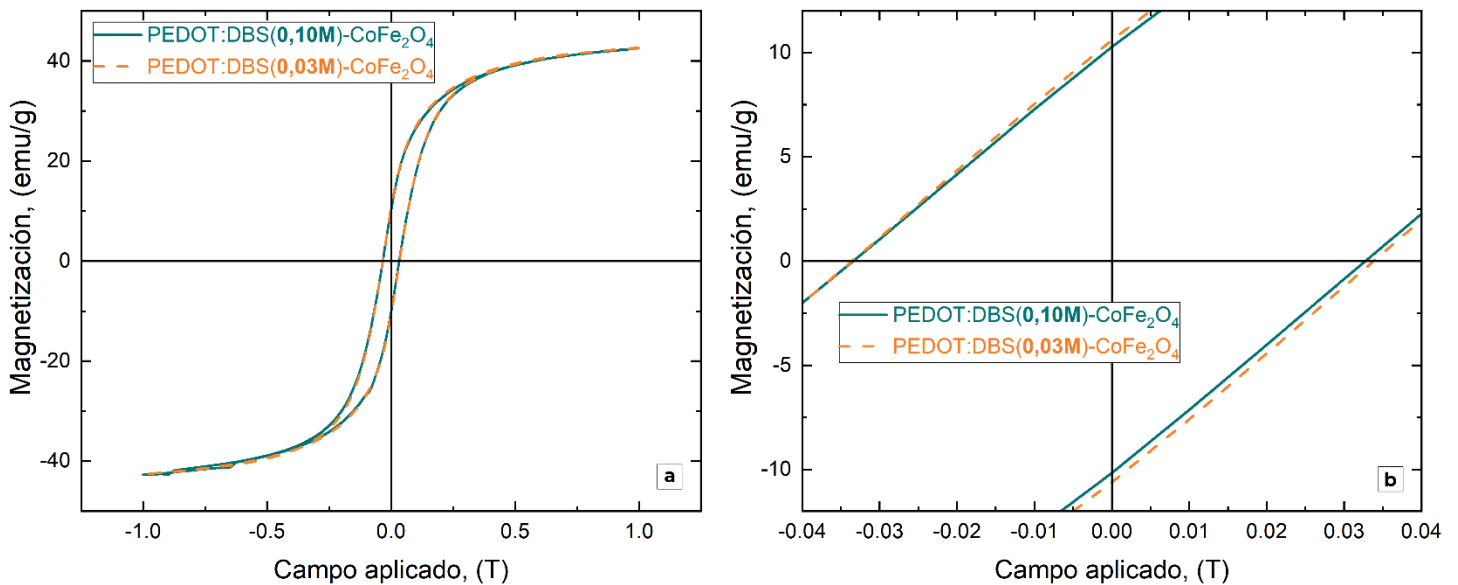


Figura 5-40: (a) Curvas $M(H)$ a temperatura ambiente de compositos PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(80 °C) preparados con $r_{\text{PEDOT}} = 2$ y distinta concentración de DBSA: 0,10 M y 0,03 M. (b) Ampliación en la región de campo bajo ($\pm 0,04$ T y $\pm 12,5$ emu/g) de las curvas $M(H)$ a temperatura ambiente de compositos PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(80 °C) preparados con $r_{\text{PEDOT}} = 2$, y distinta concentración de DBSA: 0,1 M y 0,03 M.

Figura 5-16: Parámetros magnéticos (M_{\max} , M_r y H_c) a temperatura ambiente de los compositos PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 ($r_{\text{EDOT}} = 2$) preparados con distinta concentración de DBSA, en base a las micrografías SEM.

Parámetros	PEDOT:DBS(0,10 M)- CoFe_2O_4	PEDOT:DBS(0,03 M)- CoFe_2O_4
M_{\max} (emu/g)	$42,7 \pm 0,1$	
M_r (emu/g)	$10,2 \pm 0,1$	$10,6 \pm 0,1$
M_r/M_{\max}	$0,24 \pm 0,1$	$0,25 \pm 0,1$
H_c (10^{-4} T)	334 ± 5	

Los parámetros asociados a las curvas $M(H)$ de la Figura 5-41, se presentan en la Tabla 5-16. En dicha Tabla, puede observarse que los compositos presentan el mismo M_{\max} y en términos generales, dentro del error de la técnica se verifica la superposición de las curvas de histéresis de ambos compositos, incluso en la región de bajo campo (Figura 5-14b).

Entonces, a su vez, sugiere que estas síntesis parecen ser bastantes reproducibles en términos de composición, puesto que se trata de dos compositos con $r_{\text{EDOT},d}$ idéntico, y solo se varió la concentración de DBSA. Entonces, efectivamente usar 0,03 M de DBSA, como en la mayoría de las síntesis de esta tesis, es ventajoso puesto que favorece la polimerización del EDOT, a la vez que protege el tamaño de las NPM.

A partir del análisis y la discusión presentada en el presente capítulo se refuerza lo observado en el Capítulo 4, dado que se evidenció con las distintas familias de compositos estudiadas que es posible sintonizar las respuestas magnética y eléctricas variando la identidad de la NPM, y la r_{EDOT} empleada en la síntesis, habiendo demostrado hasta ahora que es posible obtener materiales compuestos conductores eléctricos con comportamiento superparamagnético o bloqueado a temperatura ambiente según el tipo de NPM empeladas. También, en el presente capítulo, se reevaluó la importancia de las interacciones magnéticas a la hora de determinar el comportamiento magnético del material, encontrando que es posible controlar la prevalencia de las interacciones dipolares alterando las distancias entre las NPM (variando el r_{EDOT}) o el tamaño de estas (a partir de la elección de la temperatura de coprecipitación en la obtención de las NPM incluidas en la matriz polimérica).

5.5. Conclusiones del Capítulo 5

En el presente capítulo se presentaron los resultados de la síntesis de compuestos basados en nanoestructuras de CoFe_2O_4 de distinto diámetro medio y el polímero conductor PEDOT:DBS. Se abordó la caracterización exhaustiva de la morfología, estructura, composición, y propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales.

Se logró evaluar la relación entre la identidad de las NPM, el r_{EDOT} empleado en la síntesis y el tamaño de las NPM en las características y propiedades finales de los materiales compuestos.

Se obtuvieron nanopartículas y materiales compuestos con comportamiento magnético en el régimen bloqueado a temperatura ambiente. Al igual que se observó en el Capítulo 4, los composites obtenidos mostraron tener una doble funcionalidad puesto que además de su comportamiento ferromagnético presentaron una interesante conductividad eléctrica. Se reforzó que es posible mantener, en términos generales, la cristalinidad, el tamaño y la identidad magnética, y, por ende, las propiedades magnéticas de las ferritas usadas como precursoras de la síntesis, aún en el caso de las más pequeñas (coprecipitadas a $60\text{ }^\circ\text{C}$) las cuales son menos estables y más susceptibles a ser degradadas durante la preparación de los materiales. Fue posible modificar de manera controlada la morfología, estructura y composición de los materiales compuestos obtenidos.

Se encontró que a partir de una adecuada elección del r_{EDOT} empleado en la síntesis es posible sintonizar la conductividad del material en un amplio rango de valores, a la vez que es posible controlar la saturación, el campo coercitivo, y la remanencia de los materiales compuestos. Nuevamente se estableció que la respuesta magnética y eléctrica de los composites no obedece a un simple fenómeno de dilución si no que el material presenta interacciones complejas entre las NPM. Se confirmó, que las interacciones dipolares tienen un rol preponderante en el comportamiento magnético de los materiales compuestos y que es posible controlar la prevalencia de las interacciones dipolares alterando las distancias entre las NPM (variando el r_{EDOT}) o el tamaño de estas (a partir de la elección de la temperatura de coprecipitación en la obtención de las NPM incluidas en la matriz polimérica). Además, las interacciones magnéticas de acoplamiento indirecto (tipo RKKY) están presentes en estos materiales, dada la naturaleza conductora del PEDOT, y permiten explicar, particularmente, los valores llamativamente altos para las M_{max} (y M_s) de los materiales compuestos.

Finalmente, la morfología y distribución de las NPM resultó esencial para comprender el desempeño magnético de los materiales. En ese sentido, se evidenció la formación de *clusters* magnéticos en la matriz polimérica, incluso en materiales con alto contenido polimérico. Esto indica que es posible de controlar desde la

síntesis la separación de NPM y entre *clusters* en la matriz polimérica, en particular modificando la proporción de monómero respecto de ferrita.

Capítulo 6

MATERIALES COMPUESTOS BASADOS EN PEDOT, PPS y CoFe_2O_4

6.1. Presentación del Capítulo 6

En este capítulo se presenta la caracterización de las muestras de los materiales compuestos basados en PEDOT:PSS- CoFe_2O_4 (pH = 12). Cabe destacar que las NPM empleadas corresponden al mismo lote empleado en las Secciones 5.2 y 5.4. Debido a que el PSS favorece la solubilidad del PEDOT en agua, al final de la síntesis de PEDOT:PSS se obtienen dos fases de interés: una fase precipitada o fase “p” (abundante en partículas *core-shell*, con core de NPM y *shell* de polímero conductor) y una fase sobrenadante o fase “s” (rica en polímero). La notación empleada en este capítulo hace énfasis en diferenciar estas dos fases (p y s) incluyendo un subíndice que acompaña el r_{EDOT} empleado en la preparación del composito en cuestión ($r_{\text{EDOT,p}}$ y $r_{\text{EDOT,s}}$). En el caso del polímero sin NPM, se caracterizó principalmente la fase precipitada. En la Sección 6.2 se presenta un estudio del avance de la reacción de polimerización en la obtención de un composito. Se complementa la evidencia experimental con algunos cálculos teóricos DFT. El análisis de la Sección 6.3 se centra en el efecto de la r_{EDOT} y en el estudio de los compositos obtenidos en las fases “p” y “s”. Se describe la morfología, la composición, la estructura cristalina, los modos vibracionales IR y propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales compuestos y sus constituyentes.

6.2. Síntesis de los compositos de PEDOT:PSS-CoFe₂O₄

En esta sección se describirán los aspectos generales de la síntesis de los materiales compuestos en presencia de PSS y las particularidades encontradas que hacen a esta síntesis diferente de las realizadas en los Capítulos 4 y 5.

Para obtener los materiales compuestos de PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ se siguió el protocolo descrito en la Sección 3.1, resumido en el esquema de la Figura 6-1. Para la obtención de PEDOT:PSS se repitió el protocolo, sin el agregado de las NPM.

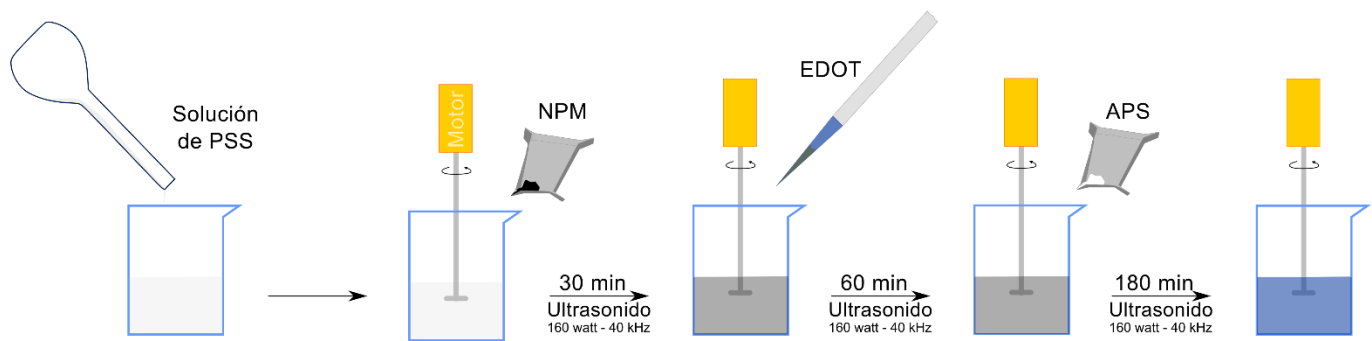


Figura 6-1: Esquema de síntesis para los compositos PEDOT:PSS-CoFe₂O₄.

De la síntesis del PEDOT:PSS y los compositos PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ se obtiene una suspensión que luego de ultracentrifugarla se aísla un *pellet* de material que corresponde a menos del 2 % del rendimiento esperado. El resto del material compuesto (o polímero sin NPM) queda en suspensión. El bajo rendimiento puede atribuirse a que, sumado a la polimerización relativamente lenta del PEDOT, el PSS es un polianión que favorece en gran medida que el PEDOT permanezca en suspensión de la fase precipitada [28], [111], [115].

En este trabajo, se priorizó el estudio de materiales que no presenten gran exceso de polímero, por ser más interesantes desde el punto de vista magnético. En particular, uno de los objetivos propuestos, para potenciar las aplicaciones de los compositos, consiste en obtener sistemas *core-shell* (*core* de NPM, *shell* de polímero conductor) bifuncionales, con óptimo desempeño magnético y buenas propiedades de transporte eléctrico.

De todos modos, dado que la gran mayoría del material sintetizado queda formando una suspensión estable, se procedió a estudiar las dos fases obtenidas en la síntesis: la fase precipitada que denominaremos fase “p” y la fase que queda en suspensión al finalizar la síntesis, que denominaremos fase “s”. La obtención de cada una de

estas fases se esquematiza en la Figura 6-2. Para la fase p, una vez realizada la separación por centrifugación, se precedió a realizar los lavados, tal como se venía trabajando anteriormente en la obtención de los composites preparados con DBSA (Capítulos 4 y 5). Para la fase s, se procedió, en primer lugar, a fraccionar el sobrenadante en pequeñas alícuotas y, luego, llevarlo a sequedad en estufa de vacío a temperatura ambiente. Se obtuvo un residuo sólido que fue lavado aplicando ciclos sucesivos de centrifugación y resuspensión en agua (~ 10 ciclos), y finalmente se aplicó un lavado con etanol para favorecer el secado posterior. Las alícuotas que no fueron llevadas a sequedad en el día de la síntesis, se congelaron en un freezer para su almacenamiento.

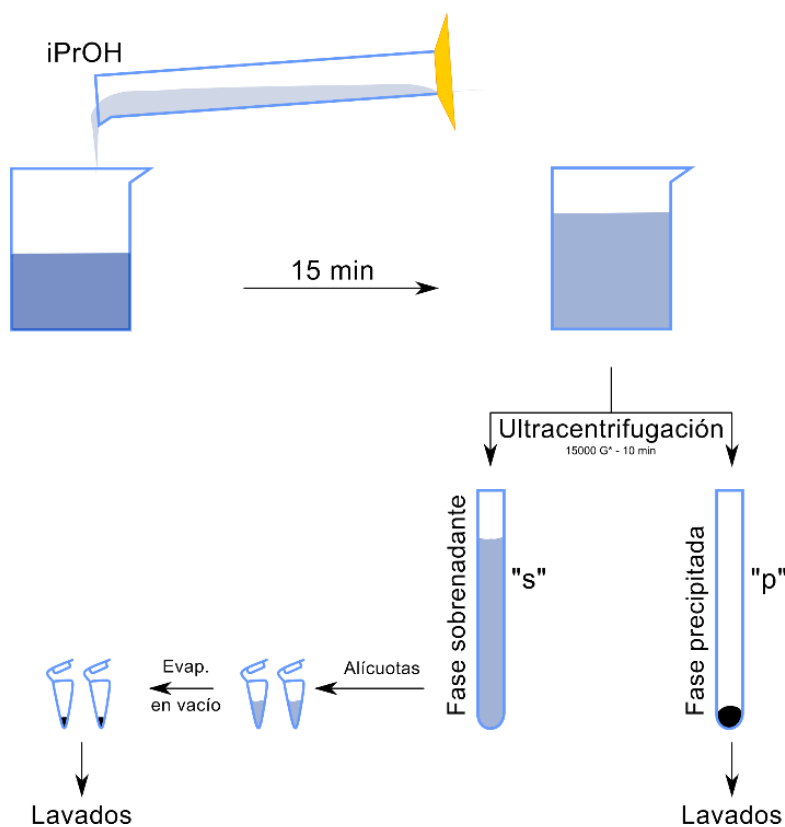


Figura 6-2: Esquema de finalización de síntesis y aislamiento de las fases sobrenadante (s) y precipitada (p) de los composites PEDOT:PSS- $CoFe_2O_4$.

En la Figura 6-3 se muestran las imágenes TEM tanto de la fase p (Figura 6-3a) como de la fase s (Figura 6-3b) del composite PEDOT:PSS- $CoFe_2O_4$ preparado con $r_{PEDOT} = 2$. A simple vista, es notable la diferencia morfológica entre los dos materiales: por un lado la fase p está dominada por NPM, y por otro, la fase s se encuentra dominada por el polímero. En la fase p se observó la formación de *clusters* de partículas de $CoFe_2O_4$ recubiertos por matriz polimérica, similar a lo observado para los composites PEDOT:DBS- Fe_3O_4 y PEDOT:DBS- $CoFe_2O_4$

con $r_{\text{EDOT}} = 2$ (Secciones 4.2 y 5.2). Por otro lado, en la fase s se observaron regiones con bajo contenido de NPM y muy separadas entre sí, entonces, en términos generales puede afirmarse que en la fase s predomina la presencia de polímero. A partir de esta comparación, y considerando que la fase p se obtiene por ultracentrifugación al finalizar la reacción, es evidente que la formación de agregados de NPM, como se observan en la Figura 6-3a, favorecen la precipitación de la fase p. En cambio, el sobrenadante, más rico en polímero que en NPM, permanece estable en suspensión por tiempos más prolongados (meses) e incluso más si se conserva a $\sim 5^\circ\text{C}$. Por otro lado, al llevar a sequedad la fase s precipita el exceso de PSS que había quedado en suspensión. Si bien una fracción del polianión puede eliminarse en los lavados, se observó que una vez precipitado tiende a no resuspenderse. Este hecho, sumado a que la fase p es rica en NPM, contribuye a las diferentes morfologías halladas en las fases p y s.

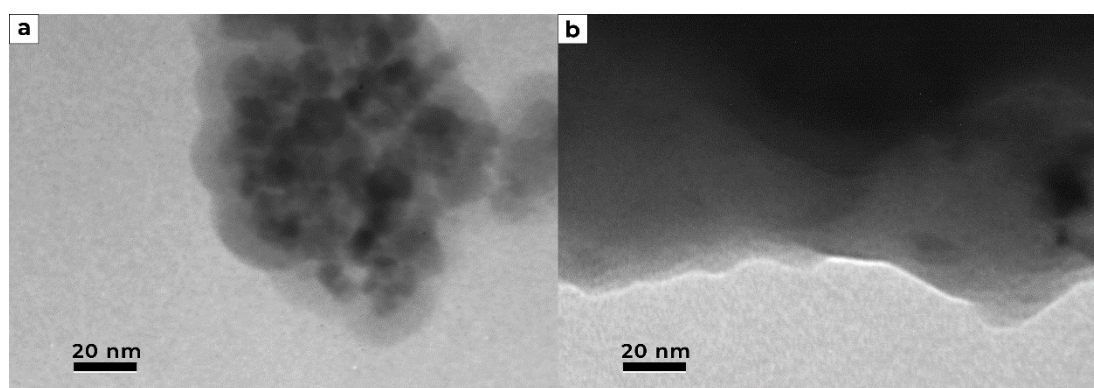


Figura 6-3: Imágenes TEM de los compositos PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ preparados con $r_{\text{EDOT}} = 2$ en la fase (a) precipitada y (b) sobrenadante.

Con el fin de interpretar el proceso de polimerización que da lugar a la fase p, se tomaron imágenes SEM de material compuesto aislado del medio de reacción a distintos tiempos de reacción, en la síntesis del composito PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ preparado con $r_{\text{EDOT}} = 5$. Para ello se tomaron alícuotas de 10 μL cada 30 minutos a partir del inicio de la reacción de polimerización. Las alícuotas fueron centrifugadas por 30 segundos, resuspendidas en etanol absoluto y sembradas sobre láminas de silicio. Las micrografías SEM obtenidas se presentan en la Figura 6-4.

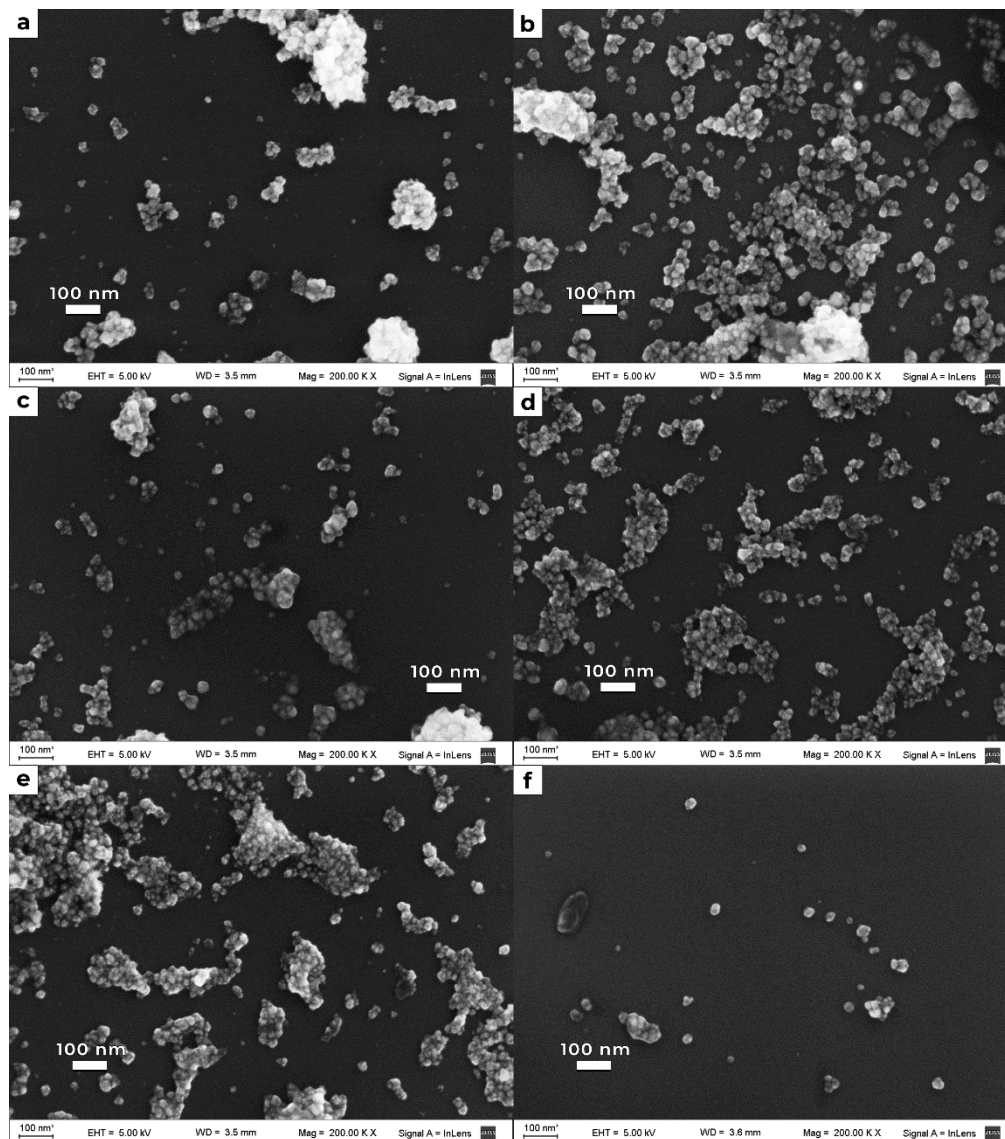


Figura 6-4: Imágenes SEM registradas durante el avance de la síntesis del compuesto PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ con $r_{\text{PEDOT,P}} = 5$ a distintos tiempos de reacción: (a) $t = 0$ min, (b) $t = 30$ min, (c) $t = 60$ min, (d) $t = 90$ min, (e) $t = 120$ min, (f) $t = 180$ min.

Una primera comparación rápida de las imágenes SEM de la Figura 6-4, no revela grandes diferencias entre los precipitados aislados a distintos tiempos de reacción. Esto sugiere que PEDOT se asocia en mayor medida al PSS y en menor medida a las NPM, quedando en solución. La asociación entre el PEDOT y el PSS se encuentra ampliamente estudiada [28], [111], [115]. Si se analizan en detalles las micrografías de la Figura 6-4 ampliadas en la Figura 6-5, puede verse que algo de polímero sí crece sobre las NPM, pero el recubrimiento de las NPM por el polímero es similar entre micrografías SEM adquiridas a tiempos intermedios de la reacción (por ejemplo, $t = 60$ min, Figura 6-5c) y a tiempos largos (por ejemplo, $t = 180$ min, Figura 6-5f). Este resultado es sumamente

alentador, puesto que uno de los objetivos propuestos era lograr la síntesis de nanopartículas de tipo *core-shell* con un *core* de una o más NPM y un *shell* de polímero conductor, y, en la Figura 6-4, pueden detectarse numerosas estructuras de este tipo.

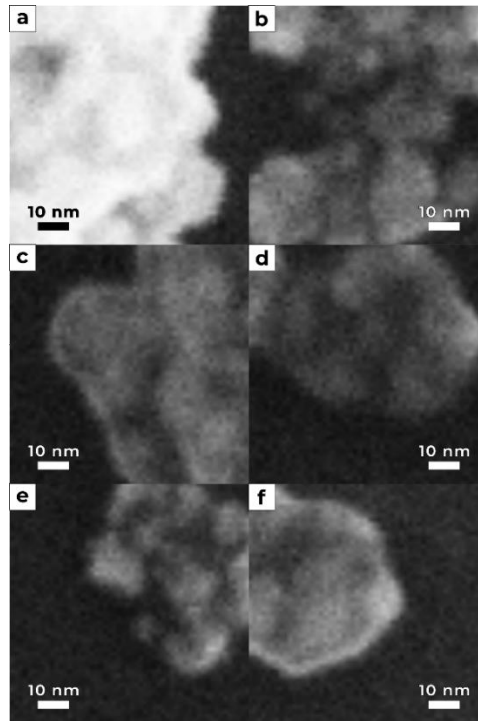


Figura 6-5: Ampliación de las micrografías SEM de la Figura 6-4 (a) $t = 0$ min, (b) $t = 30$ min, (c) $t = 60$ min, (d) $t = 90$ min, (e) $t = 120$ min, (f) $t = 180$ min; correspondientes al avance de la síntesis del compuesto PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ con $r_{\text{PEDOT},p} = 5$.

Continuando con el análisis de la fase precipitada, en la Figura 6-6 se presentan los espectros FTIR de los *pellets* de material compuestos aislados a distintos tiempos de reacción. Un primer análisis permite identificar las señales correspondientes al modo Fe-O ($\sim 580 \text{ cm}^{-1}$) y las numerosas señales del PEDOT ($800\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$) en concordancia con los análisis realizados anteriormente para síntesis realizadas en presencia de DBSA (Secciones 5.2.2.3 y 5.3.2.3) [155], [169]. Como es esperable, el espectro FTIR a tiempos cortos (1 min, línea gris, Figura 6-6a) presenta baja intensidad de las señales de polímero. En cambio, a mayor tiempo, las señales del polímero cobran relevancia. Adicionalmente, la intensidad relativa entre las bandas del modo Fe-O de las NPM y las bandas del polímero no cambia significativamente luego de los 90 minutos de iniciada la reacción. Este resultado sugiere que, a partir de los 90 minutos, deja de crecer la capa de polímero que recubre a las partículas. Dicho en otras palabras, hasta aproximadamente los 90 minutos de iniciada la reacción, el PEDOT crece alrededor de las NPM,

en consistencia con lo observado en las micrografías SEM de la Figura 6-5. Pasado ese tiempo, la polimerización continúa pero el PEDOT formado permanece en la suspensión como PEDOT:PSS principalmente.

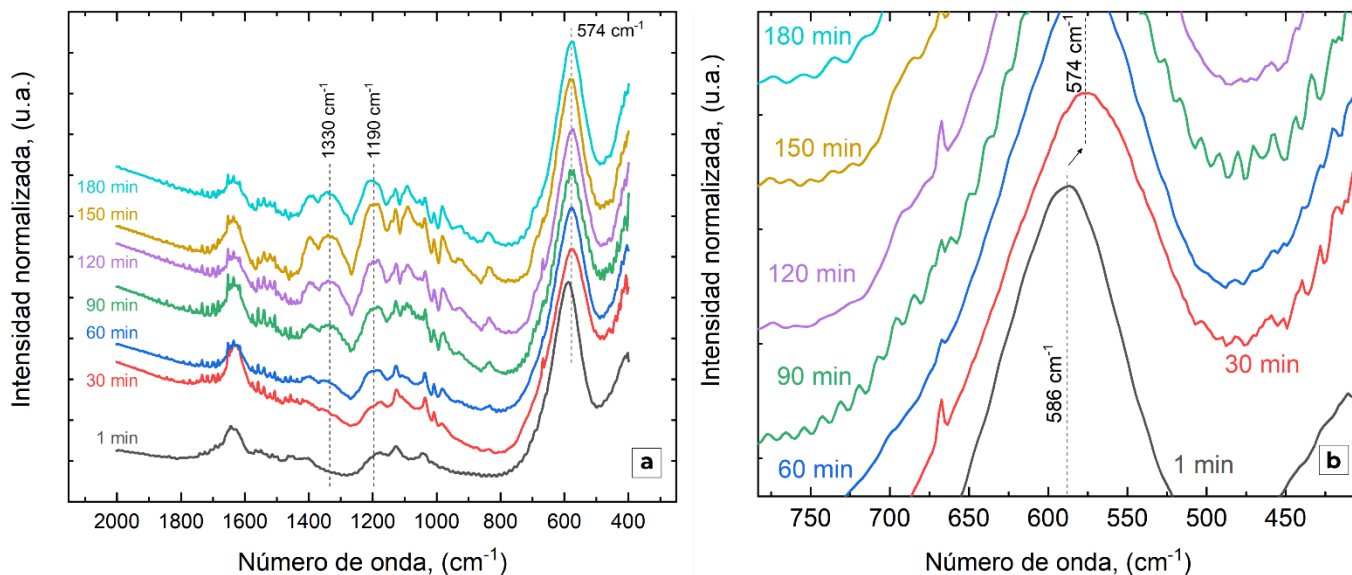


Figura 6-6: (a) Espectros FTIR de las muestras obtenidas a distintos tiempos de reacción ($t = 1, 30, 60, 90, 120$ y 180 min) durante la preparación de PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ con $r_{\text{PEDOT,P}} = 5$. (b) Ampliación del máximo de la banda del modo Fe-O, a tiempos cortos de reacción.

Otro resultado sumamente relevante es el corrimiento de la banda del modo Fe-O de las NPM que tiene lugar al poco tiempo de iniciada la reacción. En la Figura 6-6b puede observarse que la banda del Fe-O al minuto de iniciada la reacción se encuentra a 586 cm^{-1} , pero luego de 30 minutos de reacción, se desplaza a menor energía (574 cm^{-1}). Este resultado, en conjunto con los observado por SEM (que en la fase p el polímero se encuentra recubriendo la superficie de las NPM dando lugar a estructuras tipo *core-shell*), sugiere la presencia de interacciones entre el polímero y las NPM.

Continuando con el estudio de la reacción de polimerización *in situ*, se realizaron estudios por espectrofotometría UV-Vis del material compuesto PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ con $r_{\text{PEDOT}} = 5$. Para ello se inició la reacción en las condiciones detalladas en la Sección 3.1, y se tomaron alícuotas cada 30 minutos. Las alícuotas se centrifugaron por 60 segundos con el fin de disminuir la interferencia en la señal del material particulado en suspensión, y se determinaron los espectros UV-Vis de los sobrenadantes. Los espectros obtenidos se presentan en la Figura 6-7.

Para interpretar los espectros UV-Vis experimentales, se realizaron cálculos teóricos DFT, tanto para el monómero de EDOT como para los oligómeros de hasta 5 unidades monoméricas. Del cálculo se obtuvieron los correspondientes niveles de energía y se calcularon las transiciones HOMO-LUMO en los oligómeros, y los resultados obtenidos se presenta en la Figura 6-8a. Los espectros calculados muestran las bandas de absorción correspondientes a las transiciones electrónicas a partir del estado fundamental neutro del EDOT, tanto para el monómero como para los oligómeros. En la Figura 6-8b se representan los diagramas de densidad de estados (DOS por sus siglas en inglés). También, en la Figura 6-8b se señalan los orbitales HOMO-LUMO que participan de la transición electrónica [223]–[225], mientras que su topología se presenta en la Figura 6-9.

En la Figura 6-8b puede observarse que a medida que se incorporan monómeros a la cadena aumenta la densidad de estados que conforman los orbitales moleculares. Esto genera una reducción de la diferencia de energía entre el orbital HOMO y el LUMO, lo cual traslada transición electrónica a menor energía (mayor longitud de onda) [226]. Como será discutido a continuación, el corrimiento de la transición electrónica a menor energía con el incremento de la longitud de la cadena polimérica observado en la teoría se verifica en los espectros UV-Vis experimentales de la Figura 6-8a.

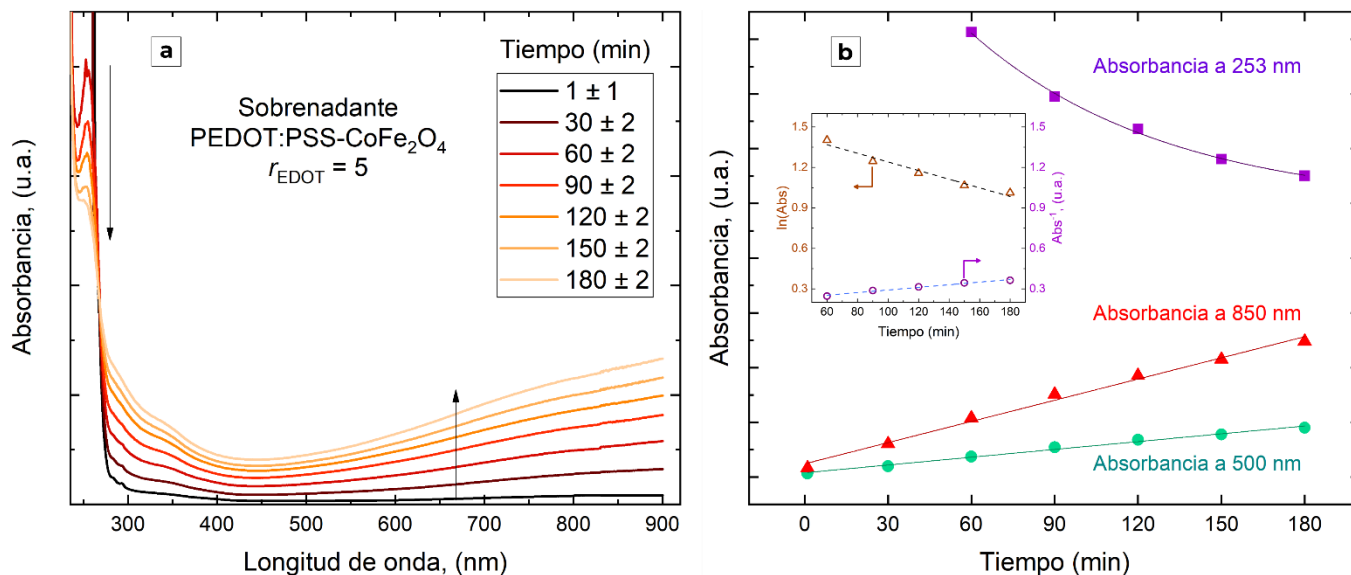


Figura 6-7: (a) Espectros UV-Vis del sobrenadante de la reacción de obtención de PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ con $r_{\text{EDOT}} = 5$ a distintos tiempos: $t = 1, 30, 60, 90, 120$ y 180 min. (b) Absorbancias a 253, 850 y 500 nm versus el tiempo de reacción, con sus respectivos ajustes: ajuste exponencial de las absorbancias a 253 nm (línea violeta), ajustes lineales de las absorbancias a 850 y 500 nm (línea roja y verde respectivamente). *Inset:* Ajustes lineales de la inversa y del logaritmo natural de la absorbancia a 253 nm (línea punteada azul y negra, respectivamente).

En los espectros UV-Vis experimentales de la cinética de reacción de Figura 6-7 puede observarse una banda a 253 nm debida a la transición HOMO-LUMO del monómero EDOT, tal cual se desprende del espectro calculado de la Figura 6-8a. A medida que avanza la reacción de polimerización, la intensidad de la banda de EDOT a 253 nm decae exponencialmente (Figura 6-7b) en concordancia con el mecanismo de polimerización radicalaria oxidativa propuesto para PEDOT y otros polímeros conductores [155], [227]. A tiempos de reacción > 1 min se observa la aparición de una banda ancha en la región del rojo del espectro UV-Vis (longitudes de onda > 500 nm), característica de la transición interbanda π - π^* de PEDOT, responsable del color azulado del polímero [228]. La intensidad de esta banda (Figura 6-7a) aumenta monótonamente con el avance de la polimerización, como se muestra por ejemplo para las absorbancias a 850 y 500 nm en la Figura 6-7b. Esto indica que, efectivamente, conforme aumenta el tiempo de reacción, se va formando mayor cantidad de PEDOT.

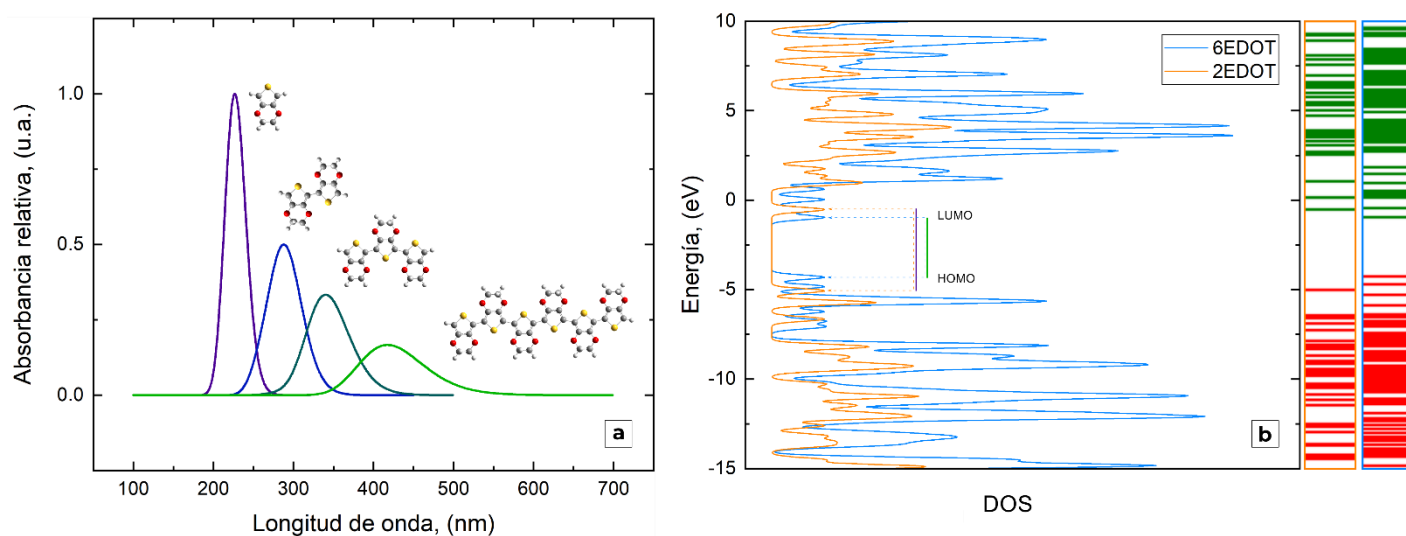


Figura 6-8: (a) Espectros UV-Vis obtenidos por DFT a partir del cálculo TD-SCF, con funcional B3LYP y base 6-31G** realizado en *Gaussian*. La absorbancia fue normalizada y relativizada al número de monómeros. (b) Densidad de estados para los oligómeros con 2 y 6 monómeros de EDOT dónde se señalan los estados HOMO y LUMO.

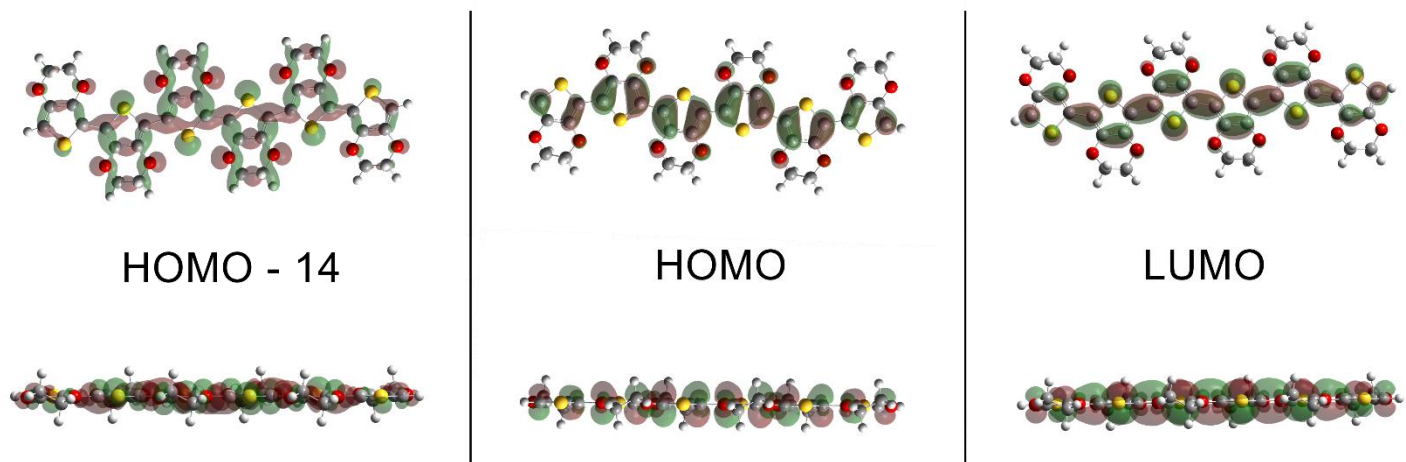


Figura 6-9: Orbitales HOMO, LUMO, y HOMO-14 del oligómero (EDOT)₆ según se obtuvo por DFT a partir del cálculo TD-SCF, con funcional B3LYP y base 6-31G** realizado en *Gaussian*.

Continuando con el análisis, se realizaron ajustes de la dependencia de las absorbancias a 253, 500 y 800 nm con el tiempo, encontrando que la banda a 253 nm decrece exponencialmente mientras que las bandas a 500 y 800 nm crecen linealmente. Adicionalmente, para la cinética a 253 nm se ajustaron la inversa y el logaritmo natural de la absorbancia (ver ecuaciones en la primera columna de la Tabla 6-1). Los parámetros de los ajustes se presentan en la Tabla 6-1 e indicarían que la reacción del EDOT para la formación de los dímeros sigue un mecanismo bimolecular, en consistencia con lo reportado en la literatura [82], [229].

La diferencia de velocidad entre el consumo de EDOT y la formación de PEDOT puede interpretarse considerando el mecanismo radicalario para la polimerización. Según lo reportado por Ohlan et al. [155], el APS induce la oxidación del EDOT cationes radicales, que luego se combinan con otra unidad para formar un dímero neutro. Luego, el dímero neutro debe oxidarse nuevamente, formando un catión radical, para dar oligómeros de mayor longitud de cadena, continuando hasta formar el polímero. Estas dos etapas, hasta la formación del dímero neutro, y la posterior polimerización, pueden ser las responsables de los tipos de respuestas observadas: exponencial en el consumo de EDOT y lineal en la formación de PEDOT.

Profundizando el análisis de la Figura 6-7, la banda que se observa entre 300 y 400 nm crece con el tiempo de reacción junto con la banda atribuida a PEDOT (> 600 nm) indicando que, a esos tiempos de reacción, prevalecen oligómeros de cadena corta, en concordancia con la polimerización lenta del PEDOT. Esto se puede justificar viendo los espectros UV-Vis teóricos (Figura 6-8), donde se ve que la banda que aparece en el UV-Vis se va corriendo del UV al rojo conforme aumenta el número de monómeros en la cadena.

Tabla 6-1: Parámetros de los ajustes de las curvas de absorbancia en función del tiempo a 253, 850 y 500 nm para la síntesis PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ obtenido con $r_{\text{EDOT}} = 5$. Para la dependencia con el tiempo de la absorbancia a 253 nm se ajustó también la inversa y el logaritmo natural de la absorbancia.

Ecuación	λ , (nm)	Parámetros					R ²
		k	A_0	$\ln[A_0]$	$[A_0]^{-1}$	q	
$[A] = q + [A_0].e^{-k.t}$	253	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$3,7 \pm 0,3$	--	--	$2,5 \pm 0,1$	0,99
$\ln[A] = -k.t + \ln[A_0]$		$(3 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	--	$1,56 \pm 0,04$	--	--	0,95
$[A]^{-1} = k.t + [A_0]^{-1}$		$(9,7 \pm 0,7) \times 10^{-4}$	--	--	$(1,9 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	--	0,98
$[A] = k.t + [A_0]$	500	$(2,4 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(4 \pm 1) \times 10^{-2}$	--	--	--	0,99
	850	$(6,5 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-1}$	--	--	--	0,99

En la Figura 6-10 se presentan los espectros de absorbancia del sobrenadante de la reacción de obtención de PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ con $r_{\text{EDOT}} = 5$, a tiempos de reacción cortos (1 min, línea punteada negra de la Figura 6-10) y largos (180 min, línea punteada naranja de la Figura 6-10), junto con el del PSS a distintas concentraciones (líneas verde, de la Figura 6-10). Como puede verse, en la Figura 6-10 y el *inset* incluido, el PSS presenta dos bandas: una con máximo en 282 cm⁻¹ y la otra con máximo en 292 cm⁻¹. Puede observarse que ambas bandas del PSS presentan mayor intensidad relativa al inicio de la reacción.

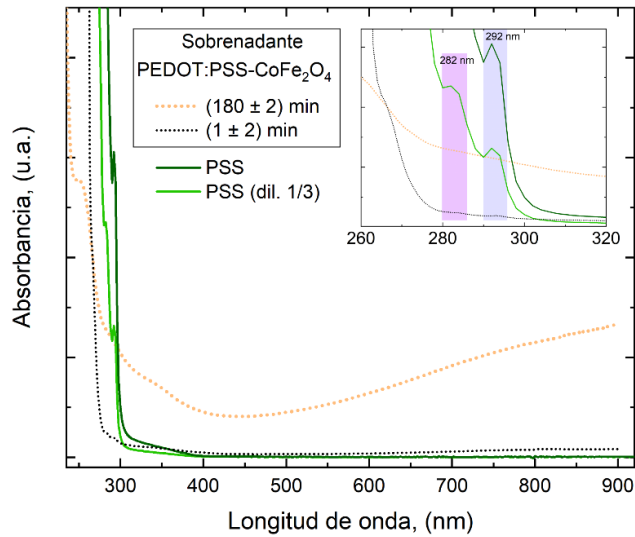


Figura 6-10: Espectros UV-Vis del sobrenadante de la reacción de obtención de PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ con $t_{\text{PEDOT,P}} = 5$ a distintos tiempos: 1 min y 180 min. Espectros UV-Vis del PSS a dos concentraciones: la empleada en la síntesis y diluida al tercio. *Inset:* ampliación en la región de 260 a 320 nm.

Para analizar en detalle la variación temporal en la intensidad de las bandas de PSS, en la Figura 6-11 se presenta una ampliación de los espectros de la Figura 6-7a en la región 270-325 nm. La reducción (relativa) de la intensidad de las bandas del PSS a medida que transcurre la reacción de polimerización se puede atribuirse a la fuerte asociación entre el PSS y las cadenas de PEDOT responsable de formar el aducto PEDOT:PSS (de estructura más rígida en comparación al PSS sin PEDOT), conforme se forma el polímero [225].

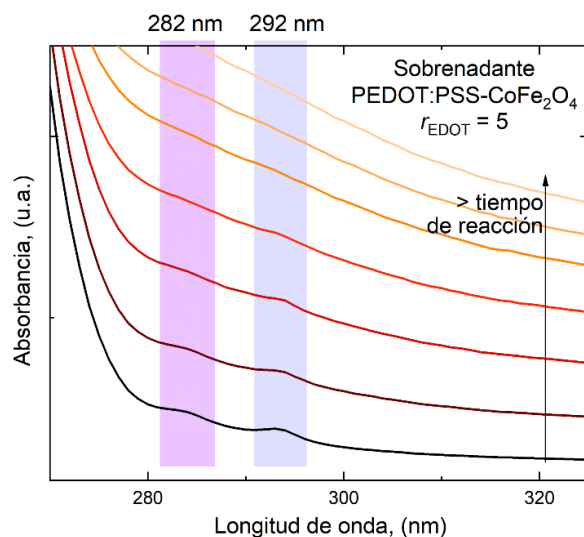


Figura 6-11: Ampliación en la región 290 a 325 nm de los espectros UV-Vis del sobrenadante de la reacción de obtención de PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ con $r_{\text{EDOT},p} = 5$ a distintos tiempos: $t = 1, 30, 60, 90, 120$ y 180 min.

Hasta ahora se realizó el estudio del avance de la reacción de la polimerización del EDOT durante la preparación de un compuesto de PEDOT:PSS-CoFe₂O₄, y fue posible lograr un mejor entendimiento sobre el proceso de formación de estos materiales compuestos en presencia de PSS. Se observó una polimerización relativamente lenta del PEDOT, en comparación al consumo rápido de EDOT, que da lugar a estructuras *core-shell* (con posible interacción del PEDOT con las NPM recubiertas con este a tiempos cortos de reacción) que pueden ser separadas por centrifugación. A la vez se evidenció la asociación entre el PEDOT y el PSS que estabiliza al PEDOT solución. Estos resultados, contribuirán a la comprensión de la génesis de los compositos.

6.3. Efecto de la relación de monómero en las propiedades de compositos

PEDOT:PSS-CoFe₂O₄

En la siguiente sección se presentará la caracterización de los materiales compuestos basados en PEDOT:PSS-CoFe₂O₄, con énfasis en el efecto de variar el r_{PEDOT} en las propiedades eléctricas y magnéticas del material. La notación empleada en esta sección distingue la fase s y la fase p con un subíndice al indicar la r_{PEDOT} . Se denominó $r_{\text{PEDOT,p}}$ a la fase precipitada y $r_{\text{PEDOT,s}}$ a la fase sobrenadante.

6.3.1. Morfología

En la Figura 6-12 se presentan las imágenes TEM de PEDOT:PSS y compositos de PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ obtenido con $r_{\text{PEDOT,p}} = 2, 4$ y 8 . Para comenzar con el efecto de la relación de monómero en las propiedades de la fase p, en las Figuras 6-12b a 6-12d se muestran las micrografías TEM de los materiales compuestos PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ preparados con $r_{\text{PEDOT,p}} = 2, 4$ y 8 . También, en la Figura 6-12a se muestra una micrografía TEM de PEDOT:PSS de magnificación comparable. El PEDOT:PSS tiene una superficie lisa similar a la observada el PEDOT:DBS (Capítulos 4 y 5) y a la fase s (Figura 6-3). En las micrografías TEM de los compositos en la fase p es posible observar *clusters* de NPM recubiertos con polímero, similar a la observada para el PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ $r_{\text{PEDOT,s}} = 2$ (Figura 6-3b). Es posible considerar estos *clusters* como el *core* de las partículas *core-shell* con un *shell* de polímero.

Un resultado llamativo que surge del análisis de las imágenes TEM de los compositos en fase precipitada de la Figuras 6-12b a 6-12c, es que la capa polimérica que recubre a las NPM no varía demasiado en espesor al cambiar la $r_{\text{PEDOT,p}}$. Este resultado se contrasta con lo hallado para los compositos preparados con DBSA (Capítulo 4 y 5), dónde se vio que al incrementar r_{PEDOT} se obtienen regiones dominadas por polímero. Esta diferencia morfológica, puede deberse a que el PSS, al ser un polianión, permanece preferentemente en solución, y con él, el también permanece en solución el PEDOT. A su vez, el PEDOT recubre las NPM, posiblemente por interacción coulombica entre la superficie de las ferritas y las cadenas poliméricas y el recubrimiento solo llega hasta el alcance de dicha interacción, punto a partir del cual el PEDOT pasa a quedar preferentemente en solución con el PSS. Este comportamiento podría ser el resultante de que se obtengan las partículas *core-shell* con un espesor de recubrimiento polimérico prácticamente fijo e independientemente del $r_{\text{PEDOT,p}}$ empleado.

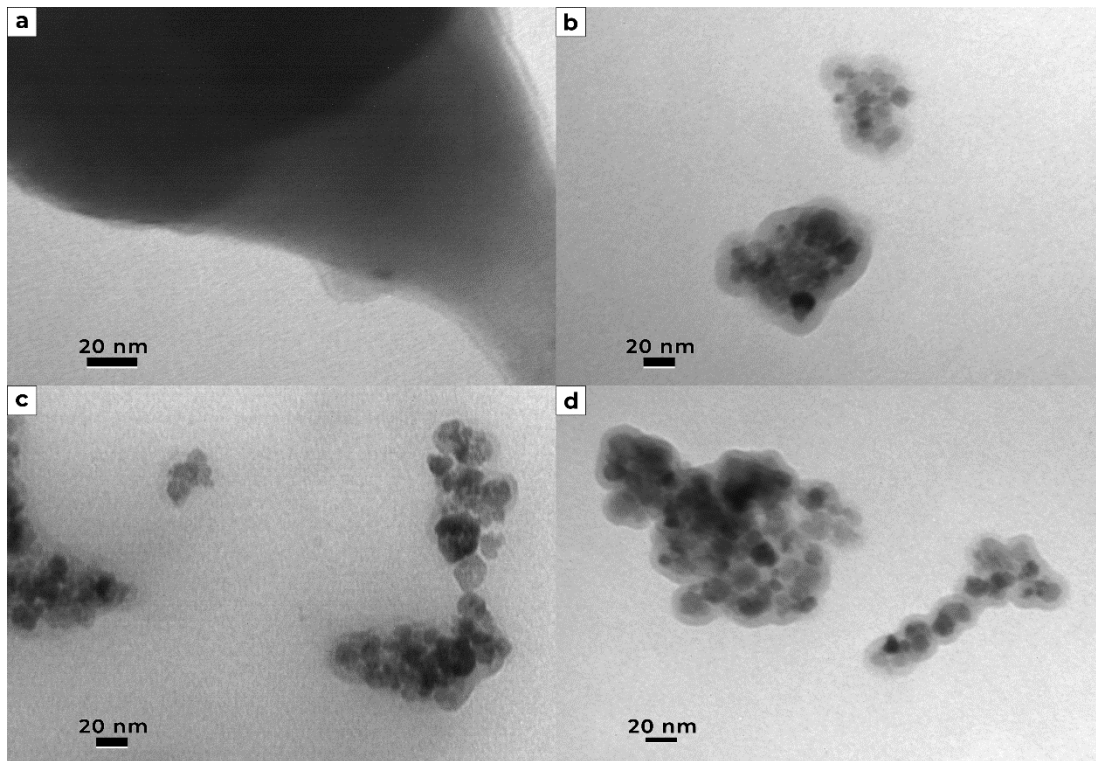


Figura 6-12: Micrografía TEM de (a) PEDOT:PSS y compositos de PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ obtenidos con: (b) $r_{\text{EDOT},p} = 2$; (c) $r_{\text{EDOT},p} = 4$ y (d) $r_{\text{EDOT},p} = 8$.

En la Figura 6-13 se muestran las imágenes SEM de los compositos con $r_{\text{EDOT},p} = 2; 4; 5$ y 20 . Al igual que se observó en las imágenes TEM (Figura 6-12), las micrografías SEM evidenciaron la formación de partículas *core-shell* en la fase precipitada, donde, como se mencionó más arriba, el *core* está constituido por un *cluster* de NPM recubiertos por matriz polimérica (*shell*). La formación de estas estructuras es independiente del r_{EDOT} empleado lo cual, como fue mencionado, contrasta con lo observado para compositos preparados en presencia de DBSA (Capítulo 4 y 5). La diferencia entre el DBSA y el PSS radica en que el DBSA, si bien favorece el crecimiento del polímero, no tiene la particularidad del PSS de favorecer en gran medida la solubilidad del PEDOT, con lo cual, en el caso del DBSA el PEDOT continuaría formándose preferentemente en la interfaz en vez de en la solución.

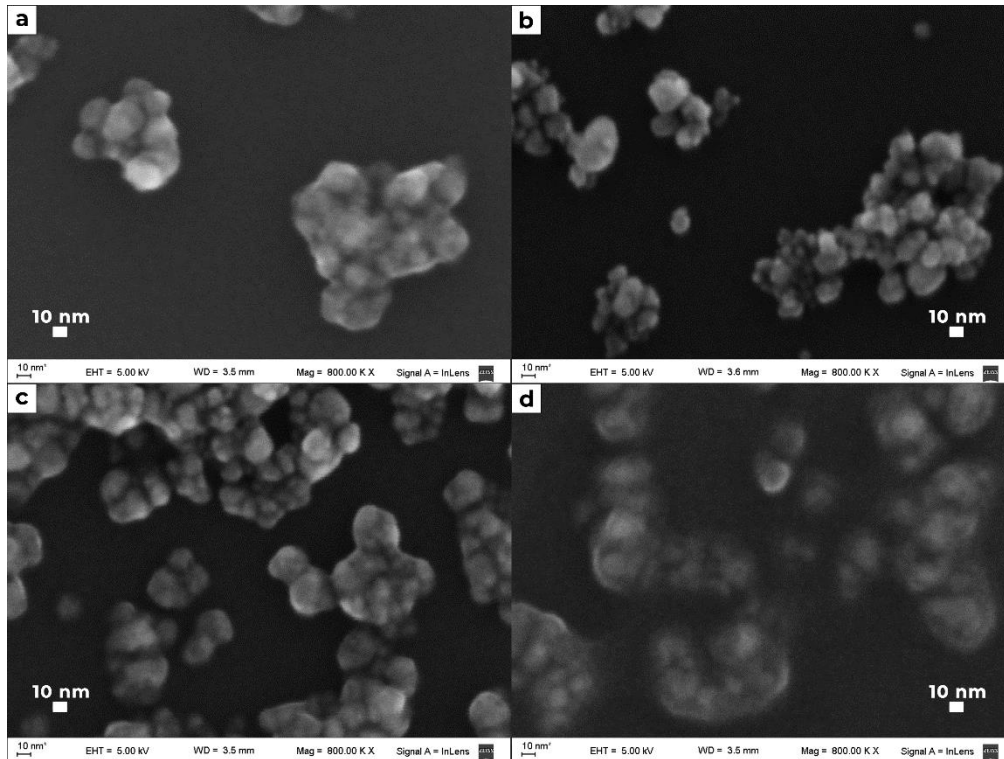


Figura 6-13: Imágenes SEM de los composites PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ en la fase precipitada preparados con: (a) $r_{EDOT,p} = 2$; (b) $r_{EDOT,p} = 4$; (c) $r_{EDOT,p} = 5$ y (d) $r_{EDOT,p} = 20$.

En la Figura 6-14 se presentan las distribuciones de tamaños de las NPM en los materiales compuestos preparados para distintas $r_{EDOT,p}$, y los parámetros estadísticos se resumen en la Tabla 6-2. En contraste con lo observado en la Sección 5.2, las variaciones de tamaño de las NPM durante la polimerización en presencia de PSS resultaron mayores a las halladas para los composites preparados en presencia de DBSA empleando el mismo lote de NPM. Esto podría sugerir que el PSS, de proteger a las NPM, lo hace menos efectivamente que el DBSA. Continuando, no hay una tendencia clara entre los cambios en el tamaño de las NPM en los composites de la fase p. En la Figura 6-14e, destaca la disminución de diámetros del composite obtenido con $r_{EDOT,p} = 16$. Esta disminución puede interpretarse debido a la menor cantidad de partículas en el medio de reacción, frente a la presencia de HCl, que en todos los composites de la fase p se encuentra en igual concentración, dando lugar a cierta disolución parcial de la NPM más exacerbada para $r_{EDOT,p} = 16$.

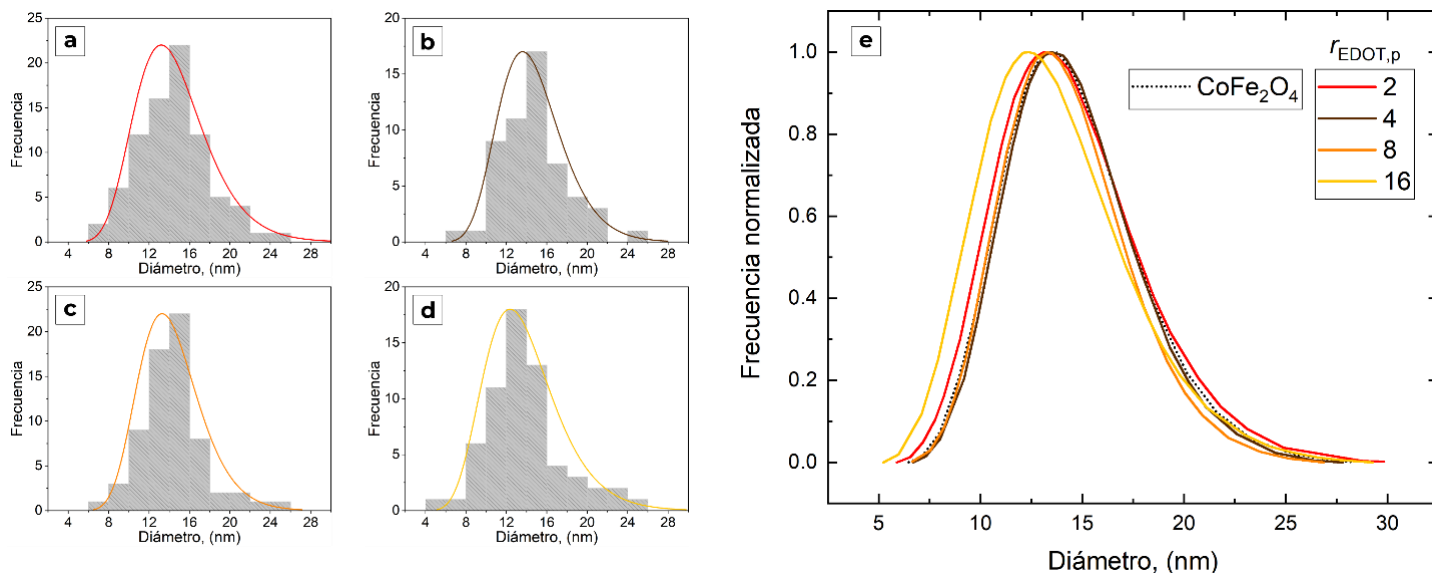


Figura 6-14: Diámetros de las NPM de CoFe_2O_4 obtenidos en base a las micrografías electrónicas (TEM) de los materiales compuestos PEDOT:PSS- CoFe_2O_4 preparados con (a) $r_{\text{EDOT},p} = 2$; (b) $r_{\text{EDOT},p} = 4$; (c) $r_{\text{EDOT},p} = 8$ y (d) $r_{\text{EDOT},p} = 16$. En (c) se comparan las distribuciones de diámetros lognormales normalizadas de los materiales compuestos PEDOT:PSS- CoFe_2O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT},p} = 2$; 4; 8 y 16.

Tabla 6-2: Parámetros estadísticos de la distribución de diámetros de las NPM de CoFe_2O_4 precursoras y en los composites PEDOT:PSS- CoFe_2O_4 : diámetro medio (D_{TEM}), diámetro moda (D_m), desviación estándar (SD), ancho a media altura ($FWHM$), desviación estándar geométrica (GSD) e índice de polidispersión (IPD) obtenidos a partir de las imágenes de microscopía electrónica empleando el *software ImageJ*. Tamaño de muestreo $N \geq 50$ NPM.

Material	D_{NP} (nm)					IPD	
	D_{TEM}	D_m	SD	$FWHM$	GSD		
CoFe_2O_4	14,6	13,4	3	7,5	1,3	0,042	
PEDOT:PSS- CoFe_2O_4	$r_{\text{EDOT}} = 2$	14,6	13,3	3	8,0	1,3	0,042
	$r_{\text{EDOT}} = 4$	14,6	13,6	3	7,3	1,2	0,042
	$r_{\text{EDOT}} = 8$	14,2	13,3	3	7,0	1,2	0,045
	$r_{\text{EDOT}} = 16$	13,8	12,3	4	8,1	1,3	0,084

En conclusión, si bien en estas síntesis no se emplea DBSA como agente protector de NPM, se observa una relativa conservación del tamaño por lo que el PSS parece proteger a las NPM a pesar del medio ácido utilizado para la reacción de polimerización de EDOT. Más aún, el uso de PSS favorece la formación de estructuras tipo *core-shell*, con un *shell* de polímero conductor de espesor prácticamente independiente del valor de r_{EDOT} empleado. Con la evidencia presentada hasta este punto, no es posible descontar que el PSS interactúe con las NPM.

6.3.2. Estructura y composición

6.3.2.1. Estudio de la composición

La composición de los materiales compuestos de la fase p y s se estudió por TGA. Las curvas de descomposición térmica se presentan en la Figura 6-15, dónde puede observarse la variación de la masa respecto de la masa inicial (m/m_0) al incrementar la temperatura. A partir de las curvas de descomposición, se estimaron la fracción másica de ferrita $f_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$, y la proporción molar de EDOT, f_{EDOT} , de los compositos siguiendo el análisis descrito en la Sección 5.2.2.1. Es importante aclarar, que la estimación de f_{EDOT} , es poco representativa, puesto que asume que el material orgánico está constituido exclusivamente por PEDOT sin PSS, puesto que no conocemos la relación de contenido entre estas especies en los compositos obtenidos. Las f_{EDOT} estimadas a partir de los TGA para la fase p y s se presentan en la Tabla 6-3. En este punto, es importante destacar que las mismas representan una mirada bastante simplificada de la composición de los compositos sobre todo para los compositos de la fase sobrenadante, para las cuales se espera un alto contenido de PSS (recordando que el sólido de la fase s se obtiene llevando a sequedad el sobrenadante de la solución de reacción, y por ende todo el PSS precipita). En cambio, las fracciones másicas de CoFe_2O_4 , se estiman a partir de la masa remanente (que corresponde a la ferrita que no combustiona) y en ese sentido resultan más confiables.

La caracterización por TGA demostró que los compositos obtenidos en la fase p presentan bajo contenido de polímero y, también, que no hay correlación entre la composición y las r_{EDOT} empleadas en la síntesis. Este hecho podría explicarse considerando que el PSS compite con las NPM por la interacción con el PEDOT, y que este último permanece preferentemente en solución, como fue mencionado más arriba. Considerando los bajos rendimientos obtenidos de la fase p, y que el PSS favorece la solubilidad del PEDOT, es esperable que los compositos presenten bajo contenido de material orgánico. Más aún, los materiales compuestos de la fase precipitada presentan composiciones similares, independientemente del $r_{\text{EDOT,p}}$ empleado. Estos resultados evidencian que en la fase p no fue posible modular la composición de los compositos variando el r_{EDOT} empleado en la síntesis. En este punto, se marca una diferencia importante entre los compositos basados en PSS y los basados en DBSA, dónde el empleo del surfactante, en lugar del polianión, permite tener un buen control sobre la composición del material al variar r_{EDOT} (Secciones 4.2 y 5.2).

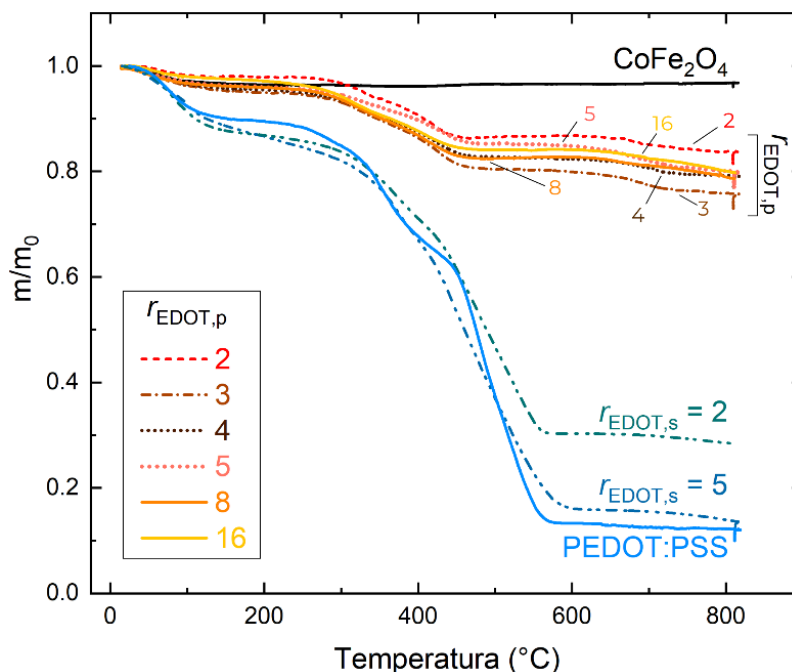


Figura 6-15: Mediciones TGA de NPM de CoFe_2O_4 , PEDOT:PSS y materiales compuestos PEDOT:PSS- CoFe_2O_4 obtenidos en la fase s y p, representadas como la variación de la masa relativa (m/m_0) en función de la temperatura.

Por otro lado, los composites de la fase s, preparados con $r_{\text{EDOT},s} = 2$ y 5, mostraron un mayor contenido de polímero. Además, para estos composites, un mayor $r_{\text{EDOT},s}$ se refleja en una mayor, \bar{f}_{EDOT} . Si bien de la fase s se estudiaron por TGA solo dos casos, la composición encontrada para los composites obtenidos con $r_{\text{EDOT},s} = 2$ y 5 sugiere que en la fase sobrenadante sí es posible modular la composición a diferencia de la fase p. Las \bar{f}_{EDOT} mostraron ser en ambos casos mayores a las nominales, lo cual es esperable considerando que el PSS de la solución permanece en el residuo obtenido al evaporar el solvente.

Tabla 6-3: Fracción másica de CoFe_2O_4 y fracción molar EDOT para los materiales compuestos PEDOT:PSS- CoFe_2O_4 de la fase precipitada y la fase sobrenadante; en base a las medidas de TGA.

	Fracción másica de CoFe_2O_4 , $f_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$	$n(\text{EDOT}) : n(\text{CoFe}_2\text{O}_4)$, f_{EDOT}
$r_{\text{EDOT,p}}$	2	$0,85 \pm 0,03$
	3	$0,80 \pm 0,03$
	4	$0,83 \pm 0,03$
	5	$0,83 \pm 0,03$
	8	$0,83 \pm 0,03$
	16	$0,83 \pm 0,03$
$r_{\text{EDOT,s}}$	2	$3,32 \pm 0,07$
	5	$8,31 \pm 0,07$

El análisis de composición presentado hasta ahora permitió comprender las diferencias entre la fase p y s. Mientras una fase es rica en NPM, la otra es rica en materia orgánica. La caracterización termogravimétrica reveló que, a diferencia de los compositos presentados en los Capítulos 4 y 5, no es posible modular el contenido de polímero variando el r_{EDOT} en la fase precipitada, y sí es posible en la fase sobrenadante en el rango de los compositos con alto contenido de polímero.

6.3.2.2. Difracción de rayos X

Se estudió la cristalinidad de los materiales sintetizados mediante la técnica DRX. En la Figura 6-16 se presentan los patrones de DRX obtenidos para las muestras de PEDOT:PSS- CoFe_2O_4 de la fase s y p. El patrón de DRX de las NPM de CoFe_2O_4 , fue presentado y discutido en la Sección 5.2.2.2 del capítulo anterior, dónde se mencionó que se corresponde con el patrón típico hallado para una espinela (ICDD 03-0864, JCPDS 22-1086) con simetría $Fd3m$ [19], [206]. Los patrones de las compositos con $r_{\text{EDOT,p}} = 2$ y 8 (difractogramas naranja y rojo, Figura 6-16a) son similares entre sí, ambos presentando una banda de difracción ancha a bajo ángulo (centrada en aproximadamente $2\theta = 25^\circ$), característica del polímero amorfo. Los patrones de difracción de los materiales compuestos con $r_{\text{EDOT}} = 2$ del precipitado y del sobrenadante, ambos presentan las señales de las NPM y también la banda ancha debida al polímero conductor. Este resultado concuerda con lo observado mediante microscopías

electrónicas SEM y TEM: parte del PEDOT:PSS así como una fracción de las NPM quedan retenidas en la suspensión. Este resultado sugiere que el PSS, no solo favorece la suspensión del PEDOT, sino también de las NPM. Es decir, podría indicar cierta interacción entre el PSS y las NPM.

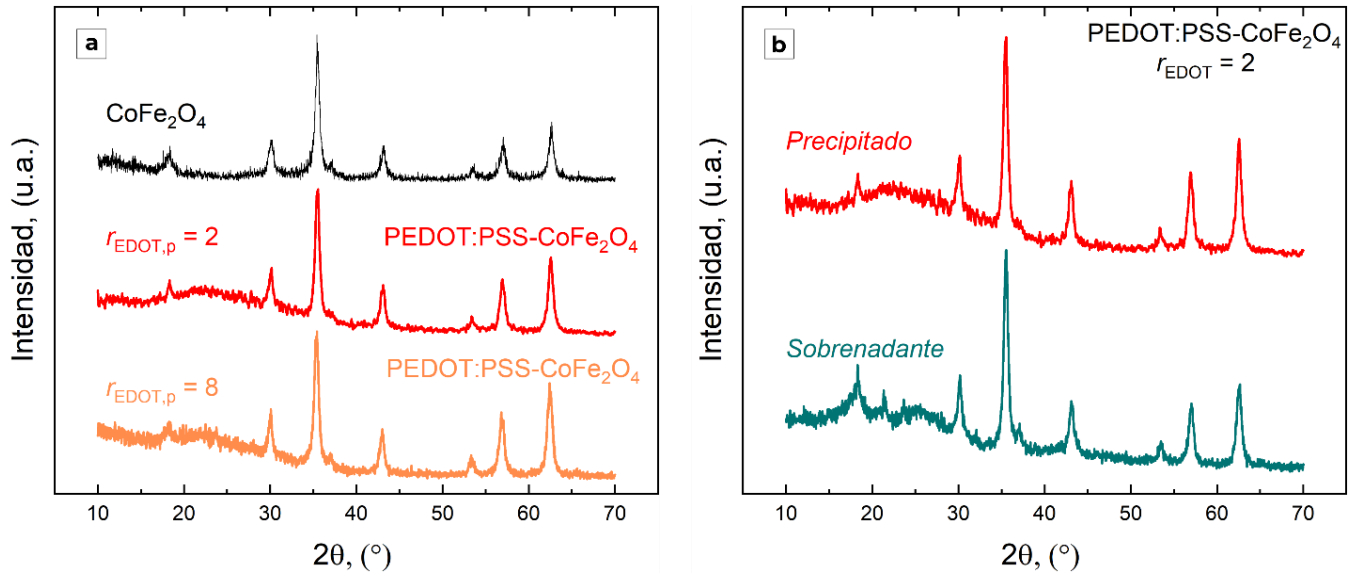


Figura 6-16: Difractogramas de DRX para las NPM de CoFe_2O_4 y materiales compuestos de PEDOT:PSS- CoFe_2O_4 obtenidos con (a) $r_{\text{EDOT},p} = 2$ y 8 y (b) $r_{\text{EDOT},p} = r_{\text{EDOT},s} = 2$.

Para las NPM en los composites de la fase s y p, se determinó el parámetro de red. En la Tabla 6-4 se presentan los parámetros obtenidos, junto con el parámetro de red de las NPM de CoFe_2O_4 sin polímero, que ya fue presentado y discutido en la Sección 5.2.2.2. El parámetro de red de los composites en la fase precipitada obtenidos con $r_{\text{EDOT},p} = 2$ y $r_{\text{EDOT},p} = 8$ fueron $a = 8,387 \text{ \AA}$ y $a = 8,411 \text{ \AA}$, respectivamente, y para el composite de la fase s obtenido con $r_{\text{EDOT},s} = 2$ el parámetro obtenido fue $a = 8,376 \text{ \AA}$ siendo cercanos al valor obtenido para las NPM precursoras y de la ferrita *bulk* ($a = 8,395 \text{ \AA}$) [19]. El diámetro de las cristalitas de las muestras mencionadas fue estimado empleando el método de Scherrer (Ecuación (3-1)), a partir del pico (311) del difractograma. Los valores de d_c obtenidos para las NPM de CoFe_2O_4 en los composites fueron similares en todos los casos a los valores de D_{TEM} de los materiales.

Tabla 6-4: Parámetros estructurales en base al DRX de las NPM de CoFe_2O_4 sin polímero y en los compositos de PEDOT:PSS- CoFe_2O_4 obtenidos con $r_{\text{PEDOT,p}} = 2$ y 8 , y $r_{\text{PEDOT,s}} = 2$. Con fines comparativos se incluyó el diámetro obtenido por TEM.

Material	Parámetros estructurales							h k l
	2θ (rad)	d_{hkl} (Å)	β_{hkl} (2θ , rad)	a , (Å)	d_c (nm)	D_{TEM} (nm)		
CoFe_2O_4		35,479	2,528	0,01993	8,385	14,6	14,6	311
PEDOT:PSS- CoFe_2O_4	$r_{\text{PEDOT,s}}$ 2,0	35,516	2,525	0,02002	8,376	14,5	--	
	$r_{\text{PEDOT,p}}$ 2,0	35,468	2,528	0,01964	8,387	14,8	14,6	
	$r_{\text{PEDOT,p}}$ 8,0	35,363	2,536	0,01975	8,411	14,7	14,2	

En síntesis, a partir de la caracterización por DRX se encontró que en la preparación de los compositos en presencia de PSS se conserva la cristalinidad de las NPM, no habiendo observado variaciones importantes en parámetro de red ni en el tamaño de cristalita.

6.3.2.3. Espectroscopía infrarroja

Con el fin de profundizar en el estudio de la estructura de los materiales preparados se realizaron estudios de FTIR (Figura 6-17). En el espectro FTIR del PEDOT:PSS se observan las bandas características de cada especie (Figura 6-17a), similares a lo reportado en la literatura [123], [230], [231]. El espectro del PEDOT fue discutido en detalle en los capítulos 4 y 5. Brevemente, las bandas más relevantes del PEDOT son a 1512 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento C=C/C-C del anillo tiofénico en su forma aromática, y a $1200\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$, correspondiente al estiramiento del anillo tiofénico de la forma quinóidea [155], [169]. El PEDOT:PSS presenta bandas, en general, notablemente distintas a las del PEDOT, y al PSS por separado (ver perfiles FTIR en la Figura 6-17a). Pueden encontrarse modos vibracionales del PEDOT:PSS en posiciones dónde ni el PEDOT ni el PSS tienen bandas (flechas naranjas, Figura 6-17a) y modos del PEDOT y el PSS que no coinciden con una banda del PEDOT:PSS (flechas y círculos negros, Figura 6-17a). También, en el espectro del PEDOT:PSS pueden encontrarse bandas características del PSS: los picos a 1080 cm^{-1} , 797 cm^{-1} y 667 cm^{-1} pueden atribuirse a los modos S-O del grupo sulfonato y a la deformación fuera del plano (*twisting*) de los enlaces C-H [230]–[233]; y bandas características del PEDOT: la banda 1410 cm^{-1} correspondientes al estiramiento C=C/C-C del anillo aromático

[233]. Estas diferencias en los perfiles FTIR se atribuyen a la fuerte interacción electrostática entre el PEDOT y el PSS que deriva en la mayor rigidez del PSS, como se mencionó anteriormente [225], [226], [231].

Los espectros de los materiales compuestos PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ obtenidos en la fase p se muestran en la Figura 6-17b, junto con los espectros del PEDOT:PSS y de las NPM de CoFe₂O₄. En todos los espectros de los compositos se observaron las señales tanto del polímero como de las NPM, lo que demuestra que ambos materiales se encuentran presentes en los compositos preparados.

Un resultado interesante, ya observado en el estudio cinético de la sección anterior, es que la señal correspondiente al modo Fe-O de las NPM se encuentra corrida hacia el rojo $\sim 16 \text{ cm}^{-1}$ respecto del valor encontrado para las NPM sin polímero (línea negra, Figura 6-17b), pasando de 590 cm^{-1} a 574 cm^{-1} . Este resultado indicaría que existe una fuerte interacción entre las NPM y el polímero. Otro resultado llamativo, radica en que las señales del polímero en los compositos guardan mayor relación con las señales del PEDOT que con las señales del PEDOT:PSS. Esto sugiere que, en los compositos obtenidos en la fase p, el polímero es rico en PEDOT y pobre en PSS.

Un detalle relevante de los espectros de la Figura 6-17b, radica en que las señales del polímero en los compositos de la fase p son en general poco intensas respecto de la correspondiente al modo Fe-O de las NPM. Más aún, todos los espectros de los materiales compuestos son muy similares, no encontrándose un cambio en las intensidades relativas de las diferentes bandas. Esto indicaría, por un lado, que el contenido de polímero en los compositos es bajo, resultado que concuerda con los estudios de composición obtenidos con TGA (Tabla 6-3). Por otro lado, el hecho de que los espectros FTIR de todos los compositos de la fase p sean muy similares, en cuanto a posición de las bandas y a sus intensidades relativas, indicaría que el empleo de PSS en la preparación de estos da lugar a materiales prácticamente idénticos en concordancia con las observaciones de TGA, TEM, y DRX. El análisis realizado hasta ahora deja en claro que, en la fase precipitada, las propiedades estructurales no pueden modularse con f_{PEDOT} .

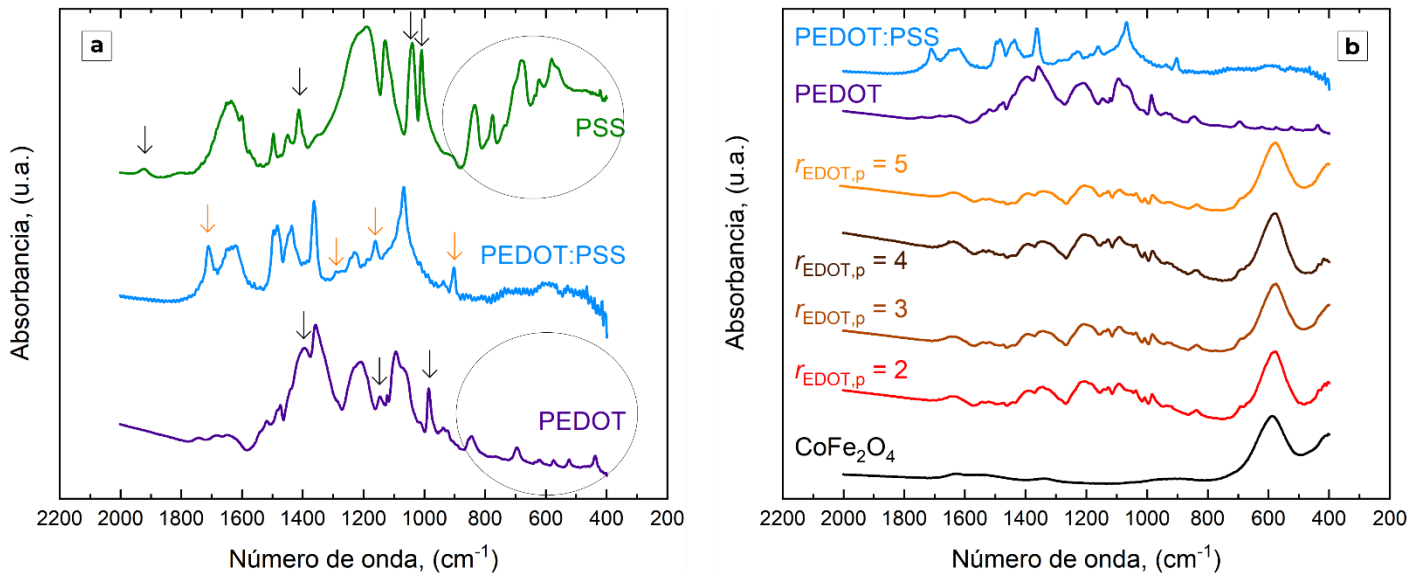


Figura 6-17: Espectros de FT-IR de: (a) PSS, PEDOT:PSS y PEDOT; (b) materiales compuestos PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ con $r_{\text{EDOT},p} = 2, 3, 4$ y 5 . En (b) se incluyeron los espectros de las NPM de CoFe₂O₄, y PEDOT:PSS con fines comparativos. En la figura (a): las flechas naranjas señalan bandas del PEDOT:PSS que ni el PEDOT, ni el PSS presentan; las flechas y círculos negros señalan bandas presentes en el PEDOT o el PSS que el PEDOT:PSS no presenta.

6.3.3. Propiedades eléctricas

Los valores de conductividad eléctrica determinada a dos puntas de los compuestos PEDOT:PSS y PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ de la fase p y s se presentan en la Tabla 6-5. Debido al método empleado para la determinación de las conductividades, en este caso no se pudo evaluar la presencia de resistencias de contacto. Considerando lo discutido previamente en la Sección 4.2.3 y lo observado de las determinaciones a 4 terminales, es probable que la resistencia de los materiales esté subestimada, en particular, en el caso de las conductividades más altas (resistividades más bajas) donde las resistencias de contacto presentan mayor efecto.

Considerando los valores presentados en la Tabla 6-5 es posible observar que los composites de la fase p presentan menor conductividad eléctrica que los composites de la fase s y que el PEDOT:PSS sin NPM. Las conductividades de los composites obtenidos con $r_{\text{EDOT},p} = 2$ y 5 fueron similares entre sí lo cual se atribuye a que la composición de estos materiales, en particular el contenido de polímero que como vimos anteriormente modula la conductividad, es también similar entre ambos. Para los composites de la fase s obtenidos con $r_{\text{EDOT},s} = 2$ y 5 se da una situación similar, con la salvedad de que las conductividades son más altas, debido alto contenido de polímero de estos composites. La mayor conductividad observada para los composites de la fase

s, respecto de la conductividad de PEDOT:PSS, puede deberse en realidad a una subestimación de la conductividad del PEDOT:PSS, como se mencionó más arriba, por el hecho de no estar corrigiendo adecuadamente las resistencias de contacto. Para, dilucidar con mayor detalle las tendencias en los compositos de la fase s y compararlas con las del PEDOT:PSS es necesario entonces, valerse de las medidas a 4 terminales.

Tabla 6-5: Conductividades eléctricas del PEDOT:PSS y de los compositos PEDOT:PSS-CoFe₂O₄. determinadas a temperatura ambiente a 2 terminales.

Material		Conductividad, (S cm ⁻¹)	
Composito			
PEDOT:PSS-CoFe ₂ O ₄	$r_{\text{PEDOT,p}}$	2	5×10^{-4}
		5	6×10^{-4}
	$r_{\text{PEDOT,s}}$	2	3×10^{-1}
		5	2×10^{-1}
PEDOT:PSS		3×10^{-2}	

6.3.4. Propiedades magnéticas

En la Figura 6-18 se presentan las curvas de histéresis obtenidas a temperatura ambiente de los compositos PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ de la fase p, y en la Tabla 6-6 se resumen los valores H_c, M_s y M_r obtenidos a partir de dichas curvas de magnetización de estos materiales.

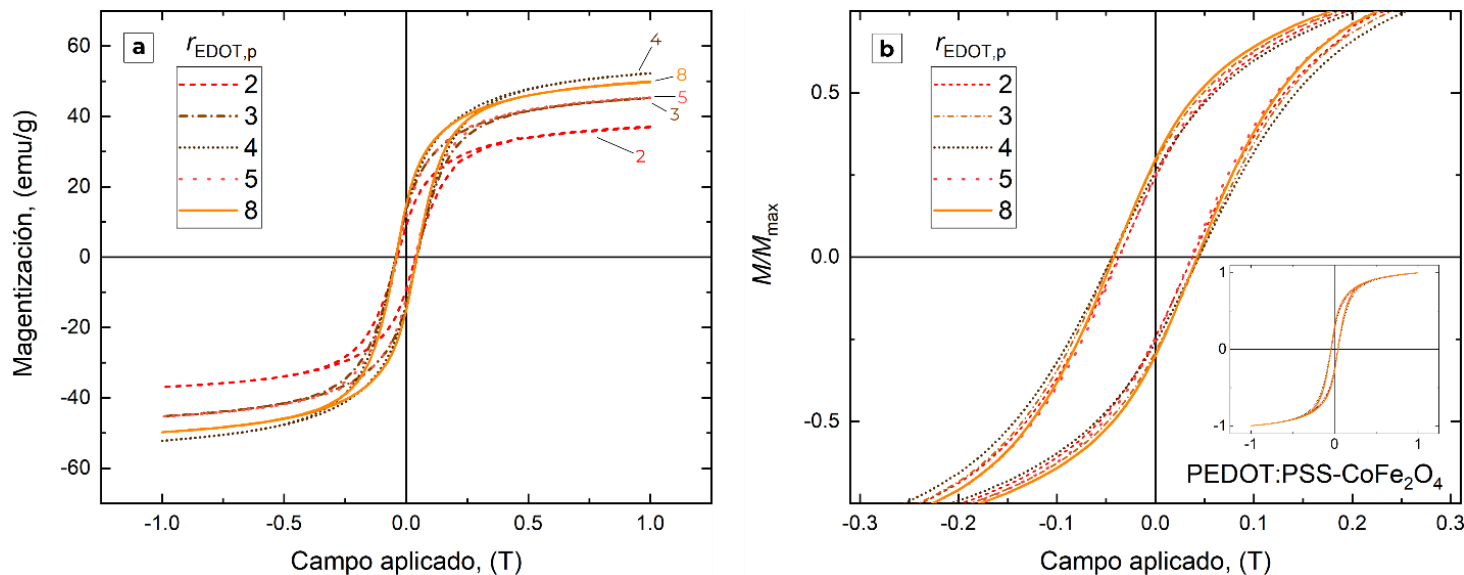


Figura 6-18: (a) Curvas $M(H)$ determinadas a temperatura ambiente para los composites PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ obtenidos con $r_{EDOT,p} = 2, 3, 4, 5$ y 8 . (b) Curvas $M(H)$ normalizadas determinadas a temperatura ambiente para los composites PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ obtenidos con $r_{EDOT,p} = 2, 3, 4, 5$ y 8 , ampliadas en la región $\pm 0,31$ T. *Inset:* curvas normalizadas en la región de campo aplicado ± 1 T.

Un análisis rápido de las curvas de magnetización de la Figura 6-18 revela que los materiales compuestos presentan comportamiento ferromagnético como se espera, al igual que las NPM de CoFe₂O₄ precursoras. Profundizando el análisis, es posible notar que las M_{max} alcanzadas no siguen una tendencia clara con el r_{EDOT} , ni con \bar{f}_{EDOT} . Teniendo en cuenta, entonces, las estimaciones realizadas por TGA, se hubiera esperado que todas las curvas $M(H)$ de los composites obtenidos en la fase p sean prácticamente coincidentes, en particular, que presenten valores muy similares de M_{max} y también de M_s , esta última determinada a partir de la Ley Simplificada de la Aproximación de la Saturación. La variabilidad observada puede ser, entonces, consecuencia de la contribución de múltiples factores: se observó variabilidad en las distribuciones de tamaño de los composites, posiblemente debido a una menor eficacia del PSS de proteger las NPM del medio de reacción en comparación al DBSA, a la vez que se encontró cierta variabilidad en las \bar{f}_{EDOT} en la caracterización por TGA. Esto puede sumarse también a la posible interacción entre el PEDOT y las NPM, que como se propuso en capítulos anteriores, podría afectar las propiedades magnéticas de las NPM.

Continuando con el análisis, al normalizar las curvas $M(H)$ por las M_{max} correspondientes (Figura 6-18b) se obtienen curvas que no resultan coincidentes, es decir, que presentan diferentes valores de H_c y de M_r/M_{max} (Tabla 6-6). Principalmente, se encuentra que los valores de H_c y de las remanencias relativas (M_r/M_{max}) de los

compositos de la fase p son diferentes a los valores hallados para las nanopartículas de CoFe_2O_4 precursoras. Como se mencionó antes, esto podría estar reflejando la variabilidad en tamaños sumado a la influencia de la interacción del PEDOT con las NPM. Esto pone de manifiesto, nuevamente, que no es posible modular los parámetros magnéticos de los compositos de la fase p con $r_{\text{PEDOT,p}}$ como ya se dedujo a partir de las caracterizaciones anteriores.

Tabla 6-6: Parámetros magnéticos a temperatura ambiente de las curvas $M(H)$ de las NPM de CoFe_2O_4 y los compositos de PEDOT:PSS- CoFe_2O_4 en la fase precipitada obtenidos con $r_{\text{PEDOT,p}} = 2, 5, 3, 4, 5, 8$ y 32 .

Parámetros	Material					
	NPM CoFe_2O_4	$r_{\text{PEDOT,p}} = 2$	$r_{\text{PEDOT,p}} = 3$	$r_{\text{PEDOT,p}} = 4$	$r_{\text{PEDOT,p}} = 5$	$r_{\text{PEDOT,p}} = 8$
H_c (10^{-4} T)	$395,2 \pm 0,5$	$375,3 \pm 0,4$	$441,2 \pm 0,3$	$439,5 \pm 0,3$	$363,3 \pm 0,4$	$423,0 \pm 0,4$
M_r (emu.g^{-1})	$12,22 \pm 0,03$	$9,02 \pm 0,03$	$13,05 \pm 0,03$	$13,58 \pm 0,03$	$11,38 \pm 0,03$	$14,92 \pm 0,03$
M_{max} (emu.g^{-1})	$47,47 \pm 0,03$	$37,00 \pm 0,05$	$45,26 \pm 0,04$	$52,20 \pm 0,05$	$45,40 \pm 0,06$	$49,80 \pm 0,05$
M_s (emu.g^{-1})	$53,7 \pm 0,1$	$41,10 \pm 0,05$	$49,84 \pm 0,04$	$57,76 \pm 0,05$	$49,56 \pm 0,02$	$54,45 \pm 0,04$
M_r/M_{max}	$0,257 \pm 0,001$	$0,244 \pm 0,001$	$0,288 \pm 0,001$	$0,260 \pm 0,001$	$0,251 \pm 0,001$	$0,300 \pm 0,001$
M_r/M_s	$0,228 \pm 0,001$	$0,219 \pm 0,001$	$0,262 \pm 0,001$	$0,235 \pm 0,001$	$0,230 \pm 0,001$	$0,274 \pm 0,001$
$M_{r,\text{mag}}$ (emu.g^{-1} de NPM)	--	48 ± 1	63 ± 2	70 ± 2	59 ± 2	66 ± 2

A continuación, se compara el comportamiento magnético de la fase s y la fase p. En la Figura 6-19 se presentan las curvas de histéresis obtenidas a temperatura ambiente correspondientes a los compositos PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 obtenidos con $r_{\text{PEDOT}} = 2$ y 5 en ambas fases. A su vez en la Tabla 6-7 se incluyen los parámetros magnéticos H_c , M_r , M_s y M_{max} de las curvas de los compositos de la fase s obtenidos con $r_{\text{PEDOT,s}} = 2$ y 5 .

En primer lugar, los materiales de la fase s presentan comportamiento ferromagnético, confirmando la presencia de NPM de CoFe_2O_4 en concordancia con los resultados presentados hasta este punto.

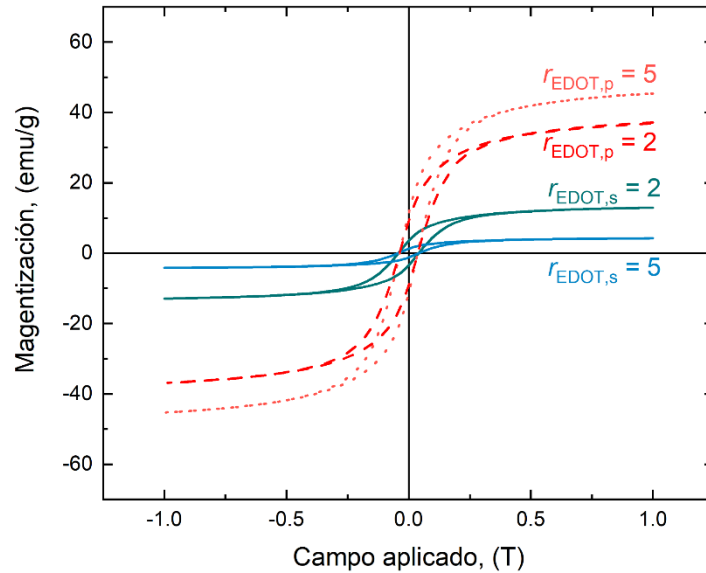


Figura 6-19: (a) Curvas $M(H)$ determinadas a temperatura ambiente de los composites PEDOT:PSS- CoFe_2O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT},p} = 2$ y 5 , y $r_{\text{EDOT},s} = 2$ y 5 . (b) Curvas $M(H)$ normalizadas determinadas a temperatura ambiente de los composites PEDOT:PSS- CoFe_2O_4 obtenidos con $r_{\text{EDOT},s} = 2$ y 5 .

Tabla 6-7: Parámetros magnéticos a temperatura ambiente de las curvas $M(H)$ de las NPM de CoFe_2O_4 y de los composites de PEDOT:PSS- CoFe_2O_4 en la fase sobrenadante obtenidos con $r_{\text{EDOT},s} = 2$ y 5 .

Parámetros	Material		
	NPM CoFe_2O_4	PEDOT:PSS- CoFe_2O_4 - Fase sobrenadante	
		$r_{\text{EDOT},s} = 2$	$r_{\text{EDOT},s} = 5$
H_c (10 ⁻⁴ T)	$395,2 \pm 0,5$	$413,39 \pm 0,5$	418 ± 5
M_r (emu.g ⁻¹)	$12,22 \pm 0,03$	$3,48 \pm 0,02$	$1,23 \pm 0,01$
M_{max} (emu.g ⁻¹)	$47,47 \pm 0,03$	$12,95 \pm 0,02$	$4,21 \pm 0,02$
M_s (emu.g ⁻¹)	$53,7 \pm 0,1$	$14,26 \pm 0,01$	$4,665 \pm 0,002$
M_r/M_{max}	$0,257 \pm 0,001$	$0,269 \pm 0,002$	$0,292 \pm 0,004$
M_r/M_s	$0,228 \pm 0,001$	$0,244 \pm 0,002$	$0,264 \pm 0,002$
$M_{r,\text{mag}}$ (emu.g ⁻¹ de NP)	--	43 ± 1	$28,2 \pm 0,9$

Al comparar las magnetizaciones obtenidas para los composites con $r_{\text{EDOT},s} = 2$ y 5 (Figura 6-19a), se observa que a mayor $r_{\text{EDOT},s}$, menor es la magnetización de saturación del composite, como era de esperarse debido al mayor contenido de polímero esencialmente no magnético. Es decir, para la fase s sí se verifica la tendencia entre la composición y la saturación.

Comparando las curvas obtenidas para los composites de la fase s y fase p, para cada uno de los r_{EDOT} (2 y 5) se ve que la magnetización (en emu/g) resulta menor en los materiales obtenidos a partir de la fase s. Esto está de

acuerdo con que en la fase s hay más proporción de PEDOT:PSS, como se observó en TEM, DRX y TGA. A su vez, en $r_{\text{EDOT},s} = 2$ la magnetización es mayor que en $r_{\text{EDOT},s} = 5$, lo que indica que este último tiene mayor contenido de PEDOT:PSS. Esto último muestra en la fase sobrenadante es posible sintonizar la magnetización con el $r_{\text{EDOT},s}$ empleado en la síntesis como también se vio en las otras caracterizaciones (y como fue observado al emplear DBS en la preparación de los compositos).

Las caracterizaciones y análisis realizados hasta aquí indican que, a partir de una misma síntesis en presencia de PSS (con igual r_{EDOT}), es posible obtener materiales compuestos con composiciones y propiedades magnéticas diferentes, de acuerdo con la fase (s o p) que se seleccione.

Con el objetivo de evaluar las interacciones entre NPM en las fases p y s, se estudiaron las curvas de remanencia de los compositos de PEDOT:PSS-CoFe₂O₄. En las Figura 6-20a y 6-20b se presentan las curvas DCD y las IRM, respectivamente, para las NPM de CoFe₂O₄ y compositos de PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 2$ en la fase p y s. En un primer análisis, es posible notar tanto en IRM como en DCD que el comportamiento del material compuesto de la fase p muestra una apreciable desviación con respecto al de la fase s y de las NPM originales.

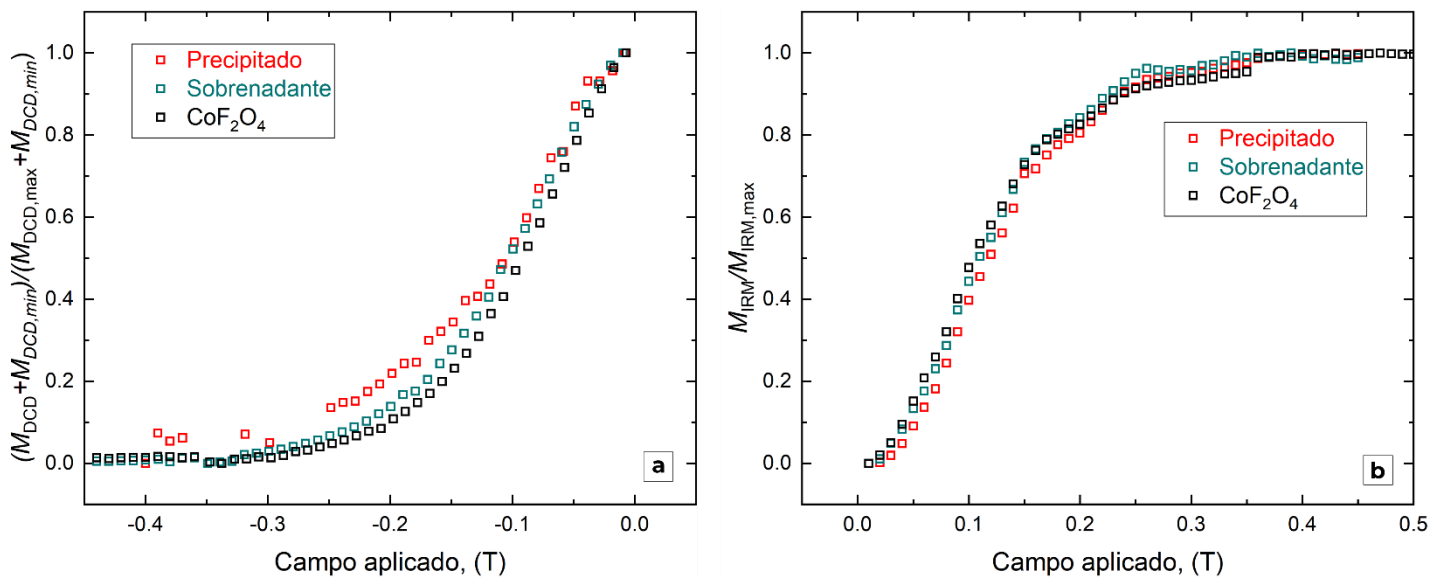


Figura 6-20: Curvas de magnetización, (a) IRM y (b) DCD, de los compositos PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ obtenidos con $r_{\text{EDOT},p} = r_{\text{EDOT},s} = 2$ y las NPM de CoFe₂O₄.

Para dilucidar la implicancia de las variaciones observadas en las curvas de DCD e IRM de los compositos estudiados se determinó el gráfico de Henkel para la fase precipitada y sobrenadante, presentado en la Figura

6-21. En el mismo se observan desviaciones negativas respecto de la curva no interactuante lo que indica que las interacciones magnéticas predominantes en los tres sistemas son las interacciones dipolares. Es posible observar en la Figura 6-22 que el composito de las fase p, rico en estructuras tipo *core-shell* (Sección 6.3.1), presenta menores desviaciones negativas. Dada la morfología *core-shell* (*core* de cluster de NPM y *shell* de polímero) propia de la fase p, no hay motivos para sugerir una reducción de las interacciones dipolares, debido a la separación entre NPM, puesto que, a partir de la inspección de las imágenes TEM, las NPM se encuentran próximas entre sí, similar a lo observado para el composito PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ preparado con $r_{\text{EDOT},d} = 2$. Entonces, una posible alternativa, sería proponer que la menor desviación negativa se debe a un incremento de la contribución de interacciones de intercambio, presentes en el material, y, en particular, una de estas contribuciones puede ser la interacción RKKY mediada por el polímero conductor, como se mencionó en los Capítulos 4 y 5. La presencia de interacciones tipo RKKY acercaría la curva del sistema hacia la recta identidad en el grafico Henkel. Finalmente, que la magnitud de las interacciones dipolares del composito en la fase s se asemeje al comportamiento encontrado para las NPM solas respalda la posibilidad de que las NPM no se encuentran asociadas a PEDOT.

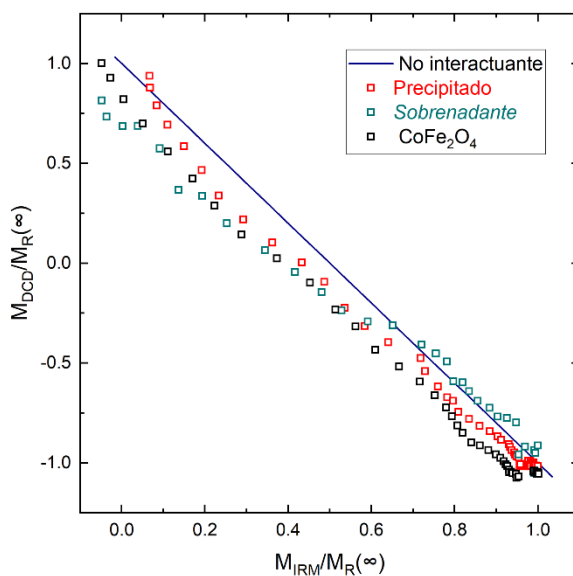


Figura 6-21: Gráfico de Henkel de las NPM de CoFe₂O₄ y los compositos PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ obtenidos con $r_{\text{EDOT},p} = r_{\text{EDOT},s} = 2$. La línea punteada se corresponde a un sistema de S-W no interactuante.

En resumen, en el presente capítulo se logró estudiar la síntesis en presencia de PSS y obtener compositos dominados por NPM (en la fase p) o polímero (en la fase s). Se encontró que en presencia de PSS no es posible modular la composición de los compositos obtenidos en la fase p variando la r_{EDOT} , en contraste con lo observado en capítulos anteriores. En cambio, el r_{EDOT} , tiene un efecto en la composición de la fase s, sin embargo, en este caso, y con el método empleado para aislar el material, sólo se obtienen compositos que en general son ricos en polímero donde, es probable que las NPM no estén interaccionando con el PEDOT. También se encontró que los compositos de la fase p prevalecen las estructuras tipo *core-shell*, con un *core* de *cluster* de NPM y *shell* de polímero para todo los $r_{\text{EDOT,p}}$ evaluados. Respecto de las propiedades eléctricas y magnéticas, se encontró que las mayores diferencias se daban entre materiales provenientes de las distintas fases s y p. Se verificaron las propiedades magnéticas e interacciones en los compositos, encontrando que predominan las interacciones dipolares tanto en la fase p como en la fase s.

6.4. Conclusiones del Capítulo 6

Es el presente capítulo se presentaron los resultados de la síntesis de PEDOT:PSS y materiales compuestos basados en PEDOT:PSS y CoFe_2O_4 . Al igual que en capítulos anteriores, se realizó la caracterización exhaustiva de la morfología, estructura, composición, y propiedades eléctricas y magnéticas de las dos fases que resultan de la síntesis: la fase precipitada y la fase sobrenadante. La fase precipitada demostró ser rica en NPM, y estructuras tipo *core-shell*, con un *core* de *cluster* de NPM y *shell* de polímero. Por su lado la fase sobrenadante demostró ser rica en polímero.

Los materiales obtenidos presentaron comportamiento magnético y eléctrico: se obtuvieron materiales bifuncionales con comportamiento ferromagnético en el régimen bloqueado a temperatura ambiente y buena conductividad eléctrica. Los materiales de la fase p presentaron mayor magnetización (en emu/g) que los materiales obtenidos en la fase s. A su vez, los materiales de la fase p presentaron menores conductividades eléctricas (en 3 órdenes de magnitud) que los compositos de la fase s.

Se logró evaluar la relación entre las variables de síntesis y las características y propiedades finales del material. Se encontró que, a diferencia de las síntesis de los compositos en presencia de DBSA, el r_{PEDOT} no permite modular la composición de los compositos en un amplio rango de proporciones polímero : NPM. En particular, para la fase p, no se observó una correlación entre el r_{PEDOT} y la composición final en el material. Para la fase s, si se observó cierta correlación, pero en los dos casos estudiados el contenido de polímero fue elevado. A partir de esto, se logró interpretar el comportamiento magnético y eléctrico antes mencionado, verificando nuevamente, que un mayor contenido de polímero resulta en una menor magnetización (en emu/g) y mayor conductividad eléctrica, en sintonía con lo observado en los Capítulos 4 y 5. También, se determinó que en los compositos obtenidos en presencia de PSS prevalecen las interacciones dipolares, tanto en la fase s como en la fase p.

Capítulo 7

RAMAN DE LAS NANOPARTÍCULAS Y MATERIALES COMPUESTOS

7.1. Presentación del Capítulo 7

En el presente capítulo se presenta la caracterización Raman realizada para las NPM, los polímeros y los compositos basados en PEDOT, estudiados en capítulos anteriores, junto con nuevos especialmente sintetizados para esta caracterización. El capítulo cuenta con cuatro secciones principales de resultados. En la Sección 7.2 se presentan los Raman experimentales de distintas ferritas nanoparticuladas. El objetivo de la sección es evaluar la estructura e identidad de las NPM obtenidas por coprecipitación, en particular las empleadas en la preparación de los compositos presentados en los Capítulos 4, 5 y 6. En la Sección 7.3 se presentan los espectros Raman teóricos del EDOT y oligómeros de hasta 5 monómeros, obtenidos a partir de cálculos DFT. El objetivo del estudio consiste en familiarizarse con los distintos modos vibracionales concernientes a las unidades básicas que constituyen el PEDOT, para de esta manera poder profundizar en la comprensión de los espectros Raman de los polímeros, y luego de los compositos. En la Sección 7.4 se presentan los Raman experimentales de los polímeros: PEDOT, PEDOT:DBS y PEDOT:PSS. Este análisis es fundamental para luego dar lugar al estudio de las señales Raman en los materiales compuestos. Finalmente, en la Sección 7.5 se presentan los Raman experimentales de los materiales compuestos estudiados en la tesis, con el objetivo principal de comprender el efecto de incorporar ferritas nanoestructuradas en la matriz polimérica, para confirmar la presencia de interacciones entre las NPM y el polímero conductor, y dilucidar el tipo de interacción presente.

A lo largo del presente capítulo, el estudio de los espectros Raman experimentales se fundamentó tanto en lo obtenido a partir de los cálculos teóricos, como también, como en un profundo análisis bibliográfico de los espectros reportados.

7.2. Raman de las ferritas nanoparticuladas

En la presente sección se presentan los estudios de Raman dispersivo con longitud de excitación $\lambda^{\text{ex}} = 633 \text{ nm}$ de las NPM de CoFe_2O_4 , $\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Inicialmente, se presentan los espectros Raman de las NPM de CoFe_2O_4 sintetizadas a dos temperaturas de coprecipitación: $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (NPM de $\sim 7,8 \text{ nm}$) y $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (NPM de $\sim 14,0 \text{ nm}$) y se evalúa el efecto del tamaño de las NPM en los espectros Raman de las ferritas. Seguido de esto, se caracteriza la ferrita de composición mixta: $\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y se estudia el efecto de la sustitución de cationes a la vez que se evalúa la integridad de las fases de las ferritas coprecipitadas. Luego se caracteriza la respuesta Raman de las NPM de Fe_3O_4 y de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita). El interés en esta última radica en que podría ser un subproducto de la coprecipitación de la magnetita y/o magnetitas subestequiométricas (con vacancias). Finalmente, se aborda el estudio de los espectros Raman de las magnetitas subestequiométricas. En esta sección se guarda especial interés en evaluar la posible presencia de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) con el objetivo de profundizar sobre la identidad de las NPM empleadas en la síntesis de los compositos.

Las espinelas tienen la fórmula molecular general MFe_2O_4 (dónde $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{etc.}$) con cationes en sitios tetraédricos (A) y octaédricos (B) según la distribución: $\text{A}^{\text{III}}[\text{B}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}]\text{O}^{\text{II}}_4$ [211], [234].

La Figura 7-1 muestra los espectros Raman de nanopartículas de CoFe_2O_4 de distinto diámetro medio (14,0 y 7,8 nm) obtenidas a dos temperaturas de coprecipitación (80 y $60 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente). Las ferritas con estructura cristalina cúbica, pertenecen al grupo espacial centrosimétrico $Fd3m$ [235]–[237]. Las estructuras cristalinas de este grupo presentan un centro de inversión por lo que los modos vibracionales Raman e IR se excluyen mutuamente [238]. A partir del análisis factorial de grupos se predicen cinco fonones activos en Raman para la estructura de las espinelas: un A_{1g} , un E_g y tres 3T_{2g} [235]. Sin embargo, cambios en la ocupación de los sitios octaédricos y tetraédricos en la espinela, pueden reducir la simetría del sistema e incrementar el número de modos activos en Raman [235]–[237]. Los modos obtenidos para la nanopartículas de CoFe_2O_4 de distinto diámetro medio, preparadas a 60 y $80 \text{ }^\circ\text{C}$, se presentan y asignan en la Tabla 7-1. Estas NPM muestran varios modos activos en Raman: dos A_{1g} , dos T_{1g} y un E_g en concordancia con resultados Raman reportados para NPM de CoFe_2O_4 [235], [239], [240].

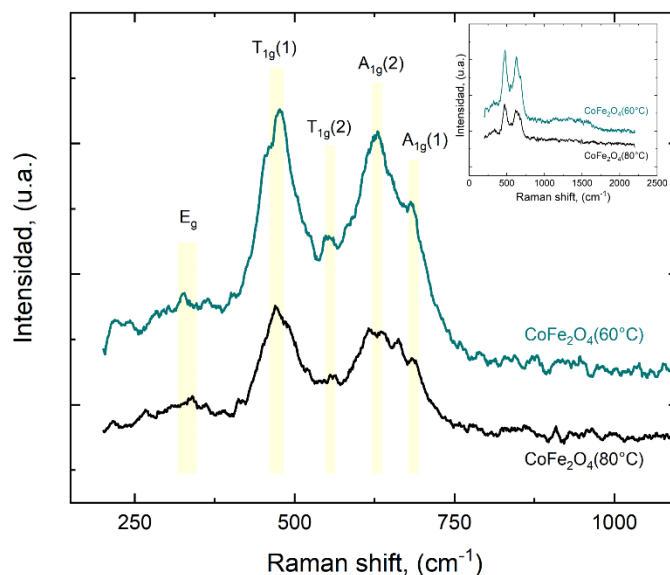


Figura 7-1: Espectros Raman de las NPM de CoFe_2O_4 de distintos diámetros medios, coprecipitadas a distintas temperaturas: 60 y 80 °C. *Inset:* Raman en la región 200 – 2200 cm^{-1} . Espectros con *smooth* promediando 10 puntos vecinos. $\lambda^{\text{ex}} = 633 \text{ nm}$.

Tabla 7-1: Asignación de los modos Raman de las NPM de CoFe_2O_4 de distintos diámetros medios, coprecipitadas a distintas temperaturas: 60 y 80 °C. *Fuente: Chandramohan et al. [235]

Modo	Posición del máximo (cm^{-1})		
	$\text{CoFe}_2\text{O}_4(60^\circ\text{C})$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4(80^\circ\text{C})$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 \text{ bulk}^*$
$A_{1g}(1)$	682 ± 2	685 ± 2	695.3
$A_{1g}(2)$	629 ± 4	635 ± 4	624.6
$T_{1g}(1)$	470 ± 3	469 ± 2	470.1
$T_{1g}(2)$	551 ± 9	455 ± 8	575.4
E_g	328 ± 5	340 ± 5	311.8

El modo Raman $A_{1g}(1)$ puede asignarse al estiramiento simétrico Fe-O en el sitio tetraédrico (A), mientras que el modo $A_{1g}(2)$ puede estar asociado con la vibración del enlace Co-O en el sitio tetraédrico (A). El modo E_g se corresponde con la flexión simétrica Fe-O, el modo $T_{2g}(2)$ puede asignarse a la flexión antisimétrica Fe-O, el modo $T_{2g}(1)$ es el estiramiento antisimétrico del Fe-O, y por último, el modo $T_{2g}(3)$ se debe al movimiento de traslación del Fe-O [241], [242].

En la Tabla 7-1 puede observarse que la posición del máximo del modo A_{1g} de las NPM de CoFe_2O_4 presenta un desplazamiento hacia el rojo respecto del valor esperado para la ferrita de cobalto *bulk* [235]. El desplazamiento del pico Raman A_{1g} puede explicarse dentro del marco del modelo de confinamiento de fonones en nanocristales [243], [244]. Este modelo fue propuesto originalmente por Richeter, Wang and Ley [245], y en

la literatura suele encontrarse como “modelo RWL”. Dentro de este modelo, el desplazamiento Raman debido al confinamiento de fonones, puede ser descrito según:

$$\Delta\omega = \omega(D_{\text{NPP}}) - \omega_0 = -A \left(\frac{a}{D_{\text{NPP}}} \right)^\gamma \quad (7-1)$$

Dónde $\omega(D_{\text{NPP}})$ es el desplazamiento Raman para una partícula de diámetro D_{NPP} , ω_0 es la frecuencia en el centro de la zona Brillouín (usualmente simbolizada con la letra Γ). A y γ son constantes que describen el confinamiento vibracional en nanocristales y a es el parámetro de red. Empleando el modelo de confinamiento de fonones podemos estimar el diámetro de las NPM a partir del desplazamiento del máximo del modo Raman $A_{1g}(1)$ de las ferritas. Para ello, primero se obtuvieron los parámetros A y γ a partir del ajuste de los datos experimentales reportados por Chandramohan et al. [235] para nanosistemas de CoFe_2O_4 . El ajuste se presenta en la Figura 7-2, y los parámetros obtenidos fueron $A = 77 \pm 11$ y $\gamma = 0,7 \pm 0,1$.

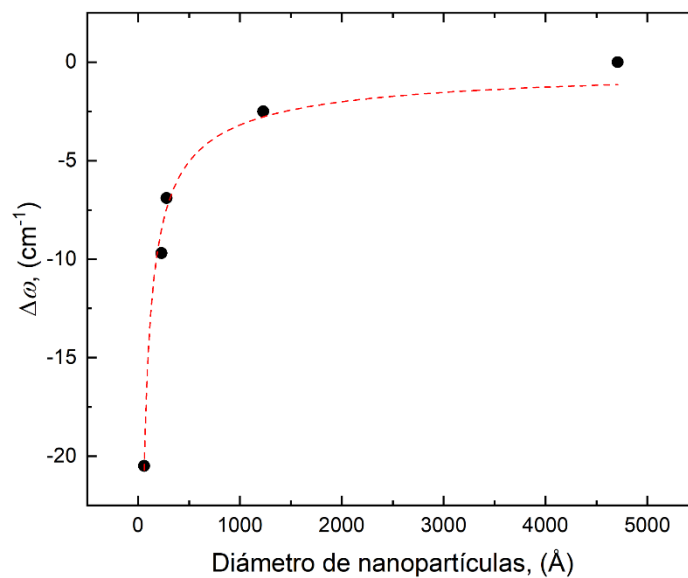


Figura 7-2: Ajuste empleando la Ecuación (7-1) de la dependencia del desplazamiento Raman del modo $A_{1g}(1)$ con el diámetro de partícula de CoFe_2O_4 a partir de los datos reportados por Chandramohan et al. [235] considerando el parámetro de red de la CoFe_2O_4 *bulk*, $a = 8,395 \text{ \AA}$. $R^2 = 0,98$.

Se estimó el diámetro de las NPM empleando los parámetros experimentales A y γ obtenidos del ajuste de la Figura 7-2. Para ello, se aproximó $\omega_0 = 695,3 \text{ cm}^{-1}$ como valor de la frecuencia del fonón de un cristal de CoFe_2O_4 perfecto en el punto Γ a partir de la frecuencia del modo $A_{1g}(1)$ de la ferrita *bulk*, Tabla 7-1. También, se emplearon

los parámetros de red de obtenidos por DRX para las NPM en cuestión (Tabla 5-11). Para el caso de NPM de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(60^\circ\text{C})$ el diámetro estimado por este modelo RWL es (9 ± 5) nm ($D_{\text{TEM}} = 7,8$ nm), mientras que para las NPM de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(80^\circ\text{C})$ el diámetro estimado es (12 ± 8) nm ($D_{\text{TEM}} = 14$ nm). Puede notarse que los errores relativos asociados a la estimación son grandes lo cual es razonable si se considera que: 1) para el intervalo de tamaños de las NPM estudiadas, la variación de $\Delta\omega$ es muy sensible a cambios en el diámetro, como puede verse en la pendiente a bajos diámetros de la curva del ajuste en la Figura 7-2) se cuenta con una bajo número de datos experimentales. Sin embargo, es interesante que los valores y la tendencia en tamaño encontrada para estos sistemas se condice con los diámetros hallados en base a TEM, siendo el diámetro de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(80^\circ\text{C})$ mayor que el de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(60^\circ\text{C})$.

El análisis realizado permite asociar las menores frecuencias de los modos vibracionales activos Raman de las NPM (en comparación con el *bulk*) al tamaño de partícula de las mismas en el marco del modelo RWL: a menor tamaño de partícula, menor es la frecuencia de los modos Raman A_{1g} de la red cristalina.

Continuando con el estudio Raman de las NPM, en la Figura 7-3 se comparan los espectros Raman de las NPM de CoFe_2O_4 y Fe_3O_4 , a la vez se incluyó el espectro de una NPM de composición mixta para evaluar la identidad de las NPM. Puede observarse que los perfiles Raman de los tres sistemas son diferentes. Las NPM de $\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ presentan dos bandas en el rango estudiado: $A_{1g}(1)$ y la $T_{1g}(1)$, y no se observa el modo E_g intenso propio de la magnetita. Un resultado que surge del análisis es que el método de coprecipitación permite obtener fases integras de los compositos que responden a la estequiometría elegida en la síntesis. Esto puede verse dado que de la formación de las NPM mixtas no se obtiene una mezcla de dos fases de Fe_3O_4 y CoFe_2O_4 (para la cual se encontrarían todos los modos vibracionales de estas dos NPM en el Raman) si no que se encuentra una ferrita con identidad propia. Este resultado evidencia la versatilidad del método de coprecipitación empleado.

Tabla 7-2: Modos Raman de las NPM de CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y Fe_3O_4 coprecipitadas a 80°C .

Modos CoFe_2O_4	Posición del máximo de las bandas (cm^{-1})			Modos Fe_3O_4
	CoFe_2O_4	$\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Fe_3O_4	
$A_{1g}(1)$	685 ± 2	686	680	A_{1g}
$A_{1g}(2)$	635 ± 4	--	--	--
$T_{1g}(1)$	469 ± 2	473	--	--
$T_{1g}(2)$	455 ± 8	--	490	T_{1g}
E_g	340 ± 5	--	344	E_g
$T_{1g}(3)$	216 ± 5	--	--	--

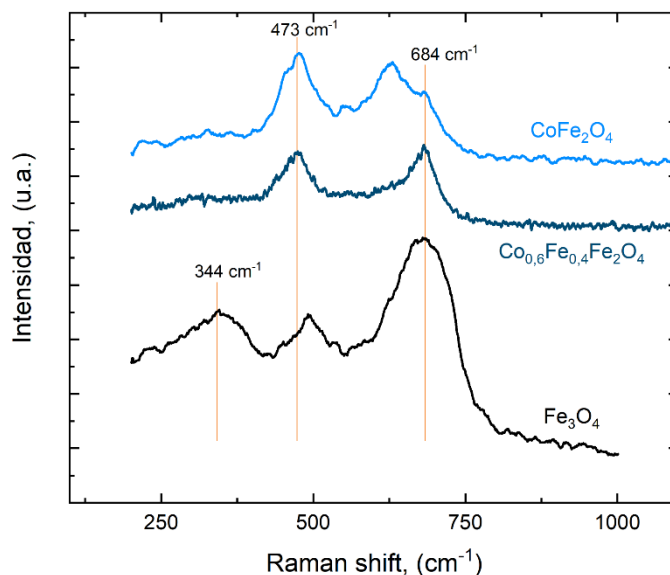


Figura 7-3: Espectros Raman de las NPM de CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y Fe_3O_4 coprecipitadas a $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Continuando con el análisis Raman, de las NPM, la Figura 7-4 muestra los espectros Raman de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) y de la hematita (Fe_2O_3), ambas obtenidas a $80\text{ }^\circ\text{C}$. De las cinco bandas predichas por la teoría para la espinela, la magnetita presenta cuatro: un A_{1g} , un E_g y dos T_{2g} , de las cuales se observan tres en los espectros adquiridos (la cuarta banda debería observarse a $\sim 195\text{ cm}^{-1}$ (T_{2g}), por debajo de la mínima frecuencia adquirida) [238], [246]. La hematita forma parte de un grupo de simetría distinto que la magnetita: D^6_3d , y presenta siete modos activos Raman: dos A_{1g} y cinco E_g [247]. Los modos hallados experimentalmente de la hematita son: $225, 247, 293, 299, 498\text{ cm}^{-1}$, y la asignación se detalla en la Figura 7-4a en base a lo reportado en la literatura [247], [248].

Shebanova et al. [248] afirma que la magnetita es susceptible de ser oxidada a hematita durante los experimentos Raman conducidos en contacto con aire. En particular, presenta ejemplos de la bibliografía dónde se determinaron espectros de magnetita con picos correspondientes a hematita y, también, espectros que se corresponden esencialmente a hematita a menos de algunos picos poco intensos, lo que muestra un poco el nivel de confusión en la literatura reportada en torno a este tema. También, fundamentan que el poder de dispersión Raman de la hematita es mucho mayor que el de la magnetita, por lo que incluso una cantidad residual de hematita resultará en la presencia de picos espurios en el espectro Raman de magnetita. Más aún, concluyen que no es improbable que picos observados a 300 y $410\text{--}420\text{ cm}^{-1}$ reportados en algunos estudios sobre magnetita, se debieron a una pequeña oxidación en el curso del experimento Raman por efectos térmicos inducidos por el láser de excitación. En el caso de las NPM de Fe_3O_4 , observamos efectivamente la conversión parcial a hematita,

inducida por efecto del láser al aumentar la potencia. En la Figura 7-4b se muestra un espectro de magnetita antes y luego de tratar con el láser de excitación a distintas potencias. En ese ensayo, eventualmente, se corroboró la pérdida total de las señales de magnetita.

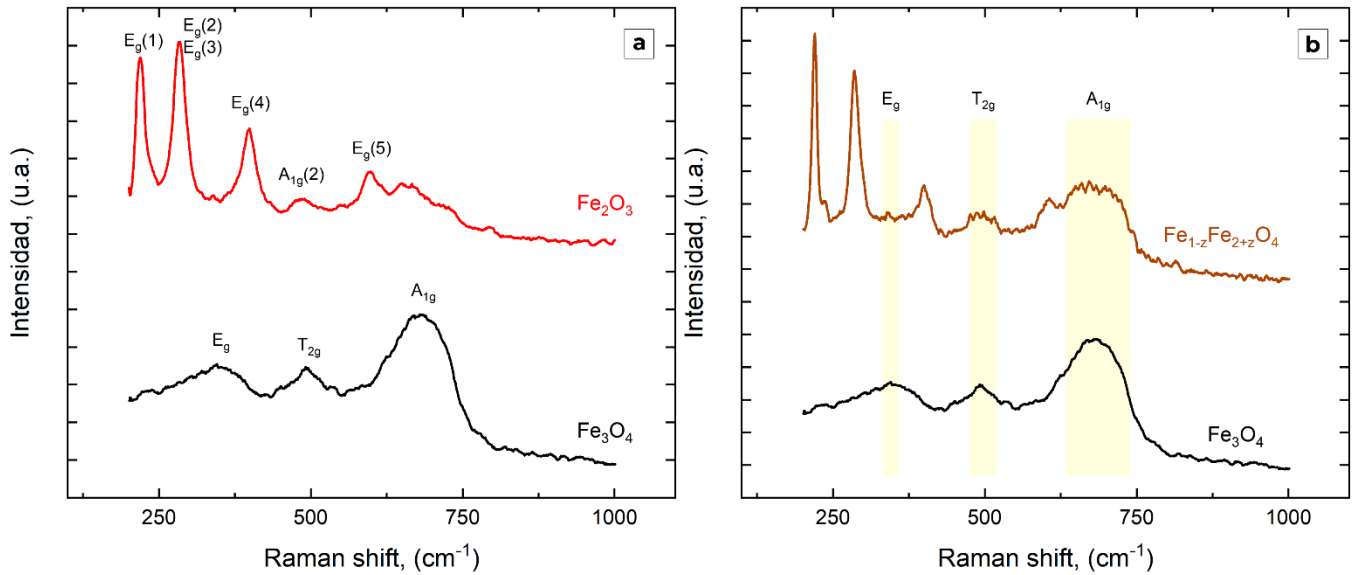


Figura 7-4: Espectros Raman de las NPM de (a) Fe_3O_4 (línea negra) y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (línea roja) coprecipitadas a $80\text{ }^\circ\text{C}$; (b) Fe_3O_4 (línea negra) y Fe_3O_4 con conversión parcial a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (línea marrón) Espectros con *smooth* promediando 10 puntos vecinos.

La Figura 7-5 muestra los espectros Raman de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) y de las magnetita subestequiométricas (con vacancias de Fe(II)): $\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$. La asignación de los modos de las NPM de $\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se incluyó en la Tabla 7-3. Para todas las NPM con vacancias, no se encontraron señales correspondientes a una fase de hematita.

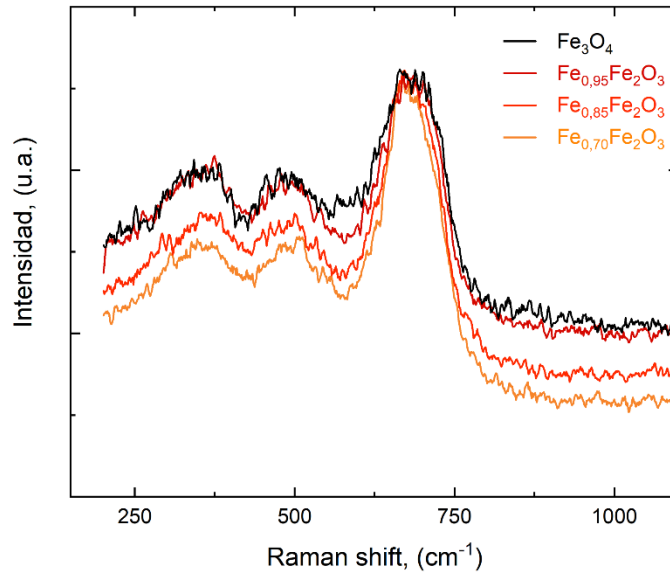


Figura 7-5: Espectros Raman de las NPM de Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ coprecipitadas a 80°C .

Para estudiar la presencia de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en las nanopartículas de Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtenidas, se realizó un ajuste múltiple no lineal de las bandas Raman de las ferritas (Figura 7-6). Para interpretar los resultados es importante tener en cuenta que en base a lo reportado, si bien los espectros Raman de la magnetita y la maghemita presentan señales Raman similares, el modo A_{1g} de la maghemita (A_{1g}^γ) se encuentra desplazado hacia el rojo respecto del modo A_{1g} de la magnetita, como se encuentra informado [249], [250] y como también puede visualizarse en la Figura 7-4. Los valores reportados, experimentales y calculados por DFT, para la magnetita del modo A_{1g} son 670 cm^{-1} y 666 cm^{-1} respectivamente, en cambio, para la maghemita los valores que se obtienen son 700 cm^{-1} para el experimental y 695 cm^{-1} para el calculado [249], [250].

Analizando las contribuciones al modo A_{1g} para las muestras de Fe_3O_4 y las NPM subestequiométricas, se evidenció que la fase de magnetita es mayoritaria respecto de la de maghemita. Sin embargo, al aumentar el número de vacancias introducidas en las NPM, la proporción de maghemita se incrementa significativamente. Este resultado puede evaluarse al comparar las áreas del ajuste del espectro Raman, en particular, el cociente de áreas de los modos A_{1g}^γ y A_{1g} o área relativa A_{1g}^γ/A_{1g} . El área relativa A_{1g}^γ/A_{1g} puede interpretarse como la relación maghemita/magnetita, denominada $f_{\text{maghemita}}$, resumidas en la Tabla 7-3. Las $f_{\text{maghemita}}$ obtenidas fueron 0,23; 0,38; 0,49 y 0,58, para las NPM de $\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con $x = 0; 0,05; 0,15$ y $0,30$, con lo cual, es posible apreciar que el contenido de maghemita se incrementa conforme se introducen vacancias en la ferrita.

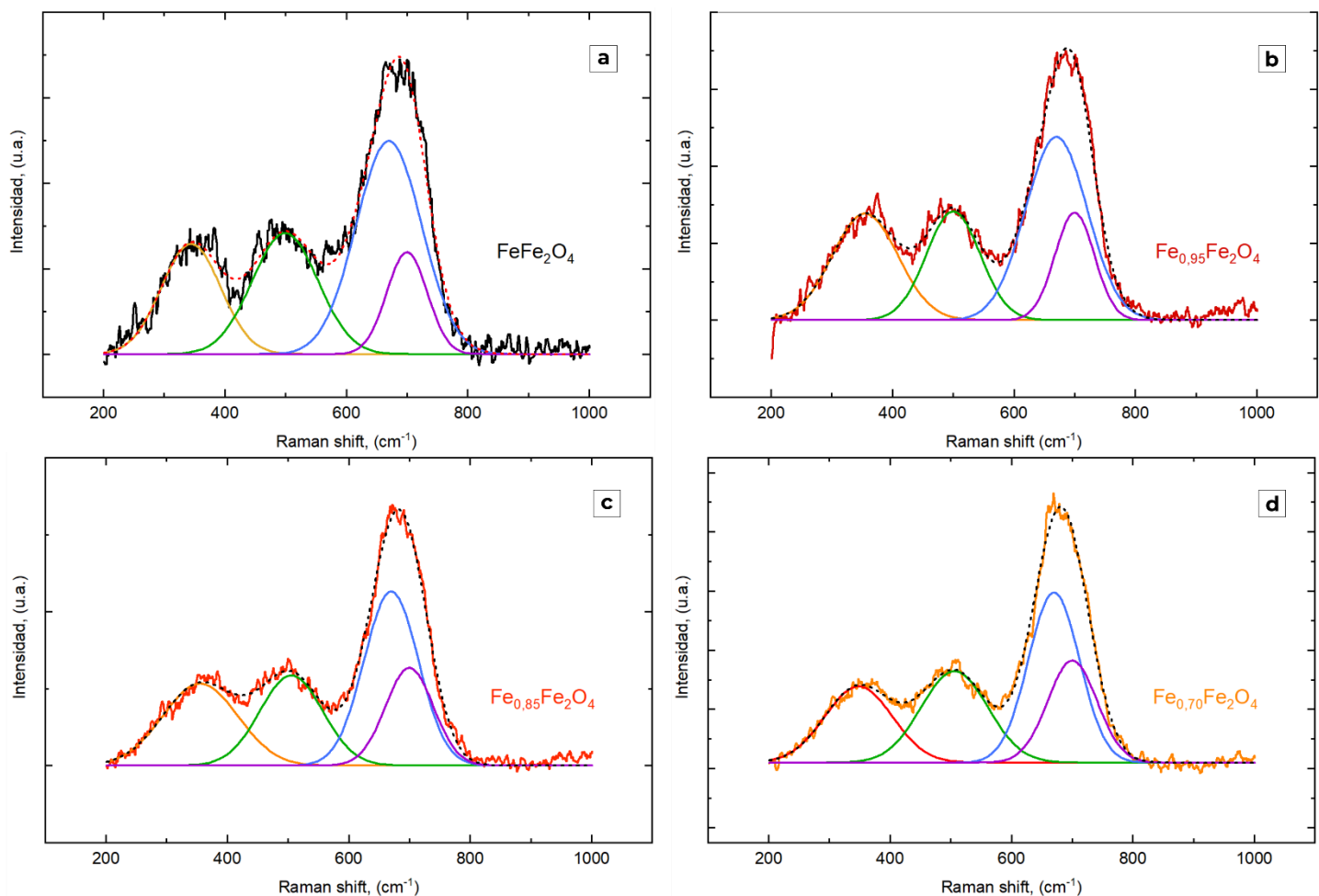


Figura 7-6: Ajuste de los modos Raman correspondiente a las fases de la magnetita (A_{1g}), de la maghemita (A_{1g}^{γ}) y de ambas (E_g y T_{1g}) de las NPM coprecipitadas a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ de (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (c) $\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y (d) $\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Tabla 7-3: Parámetros obtenidos de los ajustes de los modos Raman correspondientes a las fases de la magnetita (A_{1g}), de la maghemita (A_{1g}^{γ}) y de ambas (E_g y T_{1g}) de las NPM coprecipitadas a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ de Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Fracción de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) estimada.

Modo	Fe_3O_4		$\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$		$\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$		$\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$	
	Máx. (cm^{-1})	Área (u.a.)	Máx. (cm^{-1})	Área (u.a.)	Máx. (cm^{-1})	Área (u.a.)	Máx. (cm^{-1})	Área (u.a.)
E_g	344	0,3158	354	0,3744	355	0,4099	348	0,3582
T_{1g}	499	0,3856	500	0,3136	505	0,3800	506	0,4255
A_{1g}	670	0,6758	670	0,6064	670	0,6339	670	0,6059
A_{1g}^{γ}	700	0,2001	700	0,2273	700	0,3144	700	0,3516
$f_{\text{maghemita}}$	0,29		0,38		0,49		0,58	

En esta sección, fue posible evaluar la identidad de las NPM sintetizadas por coprecipitación. Se encontró que debido al nanoconfinamiento de los fonones, se corren al rojo los modos vibracionales Raman en las NPM, respecto de los modos en el material *bulk*, como se esperaba. Por otro lado, se pudo evidenciar que el método de coprecipitación utilizado para la síntesis de las ferritas permite obtener NPM de CoFe_2O_4 sin contaminación detectable de otro tipo de ferritas que pudiera formarse durante la síntesis. Finalmente se mostró que las NPM obtenidas de Fe_3O_4 , si bien presentan magnetita como fase mayoritaria, son en realidad una combinación de dos fases, magnetita / maghemita, que coexisten, y cuya proporción depende del número de vacancias presentes. Mas precisamente, se encontró que, a mayor cantidad de vacancias introducidas, aumenta la proporción de maghemita.

7.3. Raman de PEDOT, PEDOT:DBS, PEDOT:PSS y oligómeros

En esta sección se discuten los espectros Raman para PEDOT obtenido en presencia o ausencia de un surfactante (DBSA), o de un polianión (PSS). Previamente, se presentarán y discutirán los espectros teóricos calculados por DFT del EDOT y oligómeros de EDOT para fundamentar las bases del análisis posterior de los espectros experimentales.

7.3.1. Cálculos DFT de los Raman del EDOT y oligómeros de EDOT

El estudio teórico de los modos Raman del monómero y los oligómeros de EDOT se inició con el cálculo del espectro Raman para el monómero EDOT, y oligómeros hasta 5 unidades de EDOT por DFT en Gaussian. Para realizar los cálculos DFT se empleó el funcional B3LYP y la base 6-31G**. En la Figura 7-7a se muestra el espectro Raman calculado para el monómero EDOT. Para interpretar las señales calculadas se incluyeron en la Figura 7-7a los modos Raman del EDOT obtenidos experimentalmente, en particular su posición e intensidad relativa, en base a lo reportado por Moraes et al. [251]. En primer lugar, se puede observar en la Figura 7-7a que el EDOT presenta un gran número de modos Raman activos, a diferencia de, por ejemplo, el bajo número de modos Raman en las NPM de ferritas, discutidas en la sección anterior.

Un aspecto importante es que las señales Raman calculadas se encuentran desplazadas a mayores frecuencias, respecto de las señales Raman experimentales del monómero. Una inspección visual rápida, arroja que el perfil de intensidad de los modos guarda similitud con el perfil de intensidad de los modos obtenidos experimentalmente. Entonces, comparando los perfiles de intensidades experimentales y teóricos es posible vincular los modos calculados con los modos experimentales del EDOT. En la Figura 7-7a, los modos RAMAN experimentales (barras rojas) y los calculados (línea celeste) ya se encuentran vinculados de a grupos, para facilitar la comparación. El corrimiento a mayores frecuencias, del espectro Raman calculado respecto del experimental, no es exclusivo de los modos Raman. En la Figura 7-7b se presentan los espectros FTIR calculados por DFT (línea roja) y los modos vibracionales experimentales (barras verdes), dónde puede verse que también el espectro teórico se encuentra desplazado a mayores frecuencias. Debido a que, en general, el cálculo teórico sobreestima la frecuencia del oscilador armónico cuántico de manera, en general, uniforme [252], es común en la bibliografía, la introducción de un factor de escalado para corregir las frecuencias de los espectros teóricos a partir de la comparación con los espectros experimentales [252], [253]. En nuestro caso, es posible notar un desfase uniforme entre los modos vibracionales IR experimentales y calculados (Figura 7-7b) por lo que la

aplicación de un factor de escalado sería directa y con ello se lograría corregir de forma sencilla la sobrestimación en frecuencias hallada con el cálculo por DFT. En cambio, para los modos Raman, la sobreestimación de frecuencias en el cálculo teórico no es uniforme, y por lo tanto la aplicación de un factor de escalado no sería tan directa de corregir como en el caso de los modos IR. De todos modos, para el abordaje presentado en este capítulo, no se considera fundamental el corregir las frecuencias de los modos, pues basta con comprender que los espectros teóricos sobreestiman la frecuencia de los modos vibracionales.

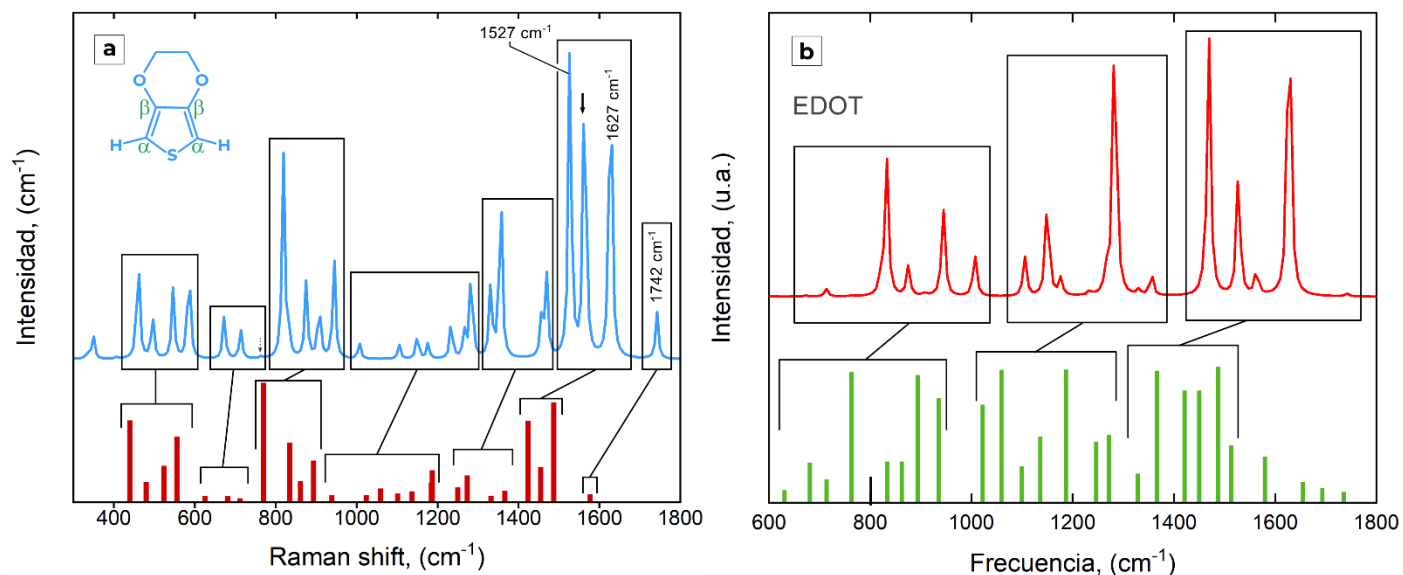


Figura 7-7: Espectros vibracionales teóricos calculados por DFT con funcional B3LYP y base 6-31G** del EDOT: (a) espectro Raman (arriba, línea celeste) y (b) espectro IR (arriba, línea roja). Correlación de las señales calculadas por DFT con las posiciones e intensidades relativas del (a) espectro experimental Raman del EDOT obtenido con $\lambda^{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$ en el rango $400\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ (abajo, barras rojo oscuro) adaptado de Moraes et al. [251], y (b) espectro experimental IR del EDOT (abajo, barras verde claro) adaptado de Wu et al. [254]. *Inset* en (a): molécula de EDOT dónde se señalan los carbonos α y β .

Continuando con el análisis, en la Tabla 7-4 se comparan la actividad (o intensidad) normalizada respecto de la actividad del modo Raman a 1627 cm^{-1} ($I/I_{1627, \text{Raman}}$) de los modos Raman e IR calculados. Analizando los valores de la Tabla 7-4, para el EDOT, el modo más intenso en Raman en el rango de frecuencias $400 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, coincide con el modo más intenso en IR (pico más intenso en las Figuras 7-7a y 7-7b), como era esperado [255]. Comparando la actividad normalizada Raman e IR, muchos de los modos son activos tanto en Raman como en

IR, también en concordancia con lo reportado [255]. Por ejemplo, el modo vibracional a 1355 cm^{-1} tiene actividades Raman e IR similares, tal cual fue hallado por otros autores [255].

Tabla 7-4: Posición y actividad normalizada de los modos Raman e IR de mayor intensidad del EDOT calculados por DFT con funcional B3LYP y base 6-31G**.

Posición (cm^{-1})	Actividad normalizada, $I/I_{1627,\text{Raman}}$	
	Raman	IR
1627	1,000	7,910
1527	1,002	2,856
1563	0,740	0,152
1355	0,508	0,530
819	0,491	0,254
1283	0,260	6,901
944	0,251	2,006
459	0,249	0,037
1469	0,237	5,995
585	0,234	0,007

Profundizando el análisis de los modos vibracionales Raman, en la Figura 7-8 se presentan las topologías de tres modos (dos simétricos y uno asimétrico, descritos a continuación) que involucran a los carbonos α y β del anillo tiofénico (ver detalle en el *inset* de la Figura 7-7a). Con flechas azules se representaron los vectores de desplazamiento.

Para representar la topología se eligieron dos esquemas: el primero presenta las estructuras con el máximo y mínimo de la vibración, sumado un punto intermedio (estructuras de i a iii de la Figura 7-8a, respectivamente); el segundo presenta una superposición de las tres estructuras anteriores (estructura iv de la Figura 7-8a). El modo Raman de la Figura 7-8a, se observó a 1527 cm^{-1} y se corresponde con el estiramiento simétrico $\text{C}_\beta-\text{C}_\beta$ del anillo tiofénico, que ocurre en conjunto con la deformación fuera del plano de los hidrógenos en los metilenos (*wagging*). Otro modo Raman simétrico del anillo tiofénico del EDOT, es el modo a 1627 cm^{-1} de la Figura 7-8b

que implica el estiramiento simétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ del anillo tiofénico. Continuando, en la Figura 7-8c se muestra el modo Raman observado a 1742 cm^{-1} que corresponde al estiramiento asimétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ a 1742 cm^{-1} . Es interesante que estos no involucran al azufre del EDOT, y solo muy marginalmente a los oxígenos del grupo etilendioxi.

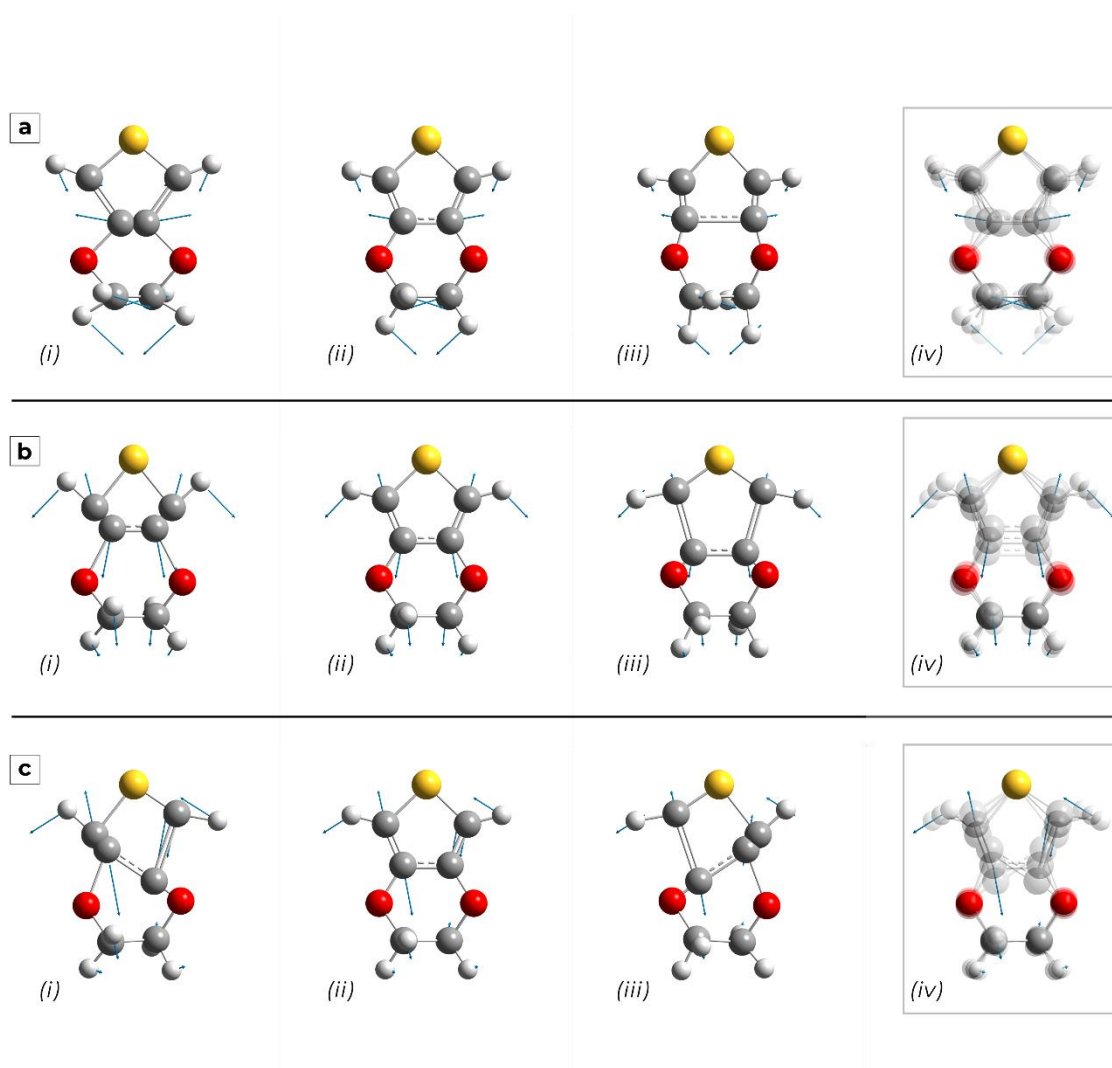


Figura 7-8: Topología de los modos vibracionales Raman del EDOT calculados por DFT con funcional B3LYP y base 6-31G^{**}: (a) estiramiento simétrico $C_{\beta}-C_{\beta}$ a 1527 cm^{-1} , (b) estiramiento simétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ a 1627 cm^{-1} , y (c) estiramiento asimétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ a 1742 cm^{-1} . En *i* y *iii* se capturan los máximos/mínimos estiramientos, y en *ii* se representa un estiramiento intermedio entre *i* y *iii*. En *iv* se representa la topología superpuesta (de *i* a *iii*) del modo vibracional correspondiente. Las flechas azules corresponden a los vectores de desplazamiento.

Para profundizar el análisis, se realizaron los cálculos de los modos Raman de los oligómeros del EDOT, del dímero hasta el pentámero. Los espectros Raman teóricos obtenidos se presentan en la Figura 7-9, normalizados

respecto de la banda de mayor intensidad en el rango estudiado (hasta frecuencias 2000 cm^{-1}). Un primer análisis de la Figura 7-9a sugiere que al incrementar el número de unidades EDOT en el oligómero, el espectro Raman se simplifica considerablemente. Esto es así dado que los oligómeros presentan modos vibracionales colectivos que involucran a los enlaces alternados dobles y simples de los sucesivos anillos tiofénicos (ver Sección 2.1.4), y estos modos colectivos presentan intensidades considerablemente mayores que los modos no colectivos (los correspondientes al monómero EDOT). Cabe destacar, que los modos de menor intensidad del EDOT, también permitidos por las reglas de selección para el PEDOT, se encuentra presentes. Si bien estos picos no se observan en el espectro del, por ejemplo, $(\text{EDOT})_5$ de la Figura 7-9a, debido a su menor intensidad relativa respecto de los modos colectivos, si se amplía lo suficiente el espectro en el rango de frecuencias hasta 1400 cm^{-1} , tal como se ilustra en la Figura 7-9b, sí pueden detectarse.

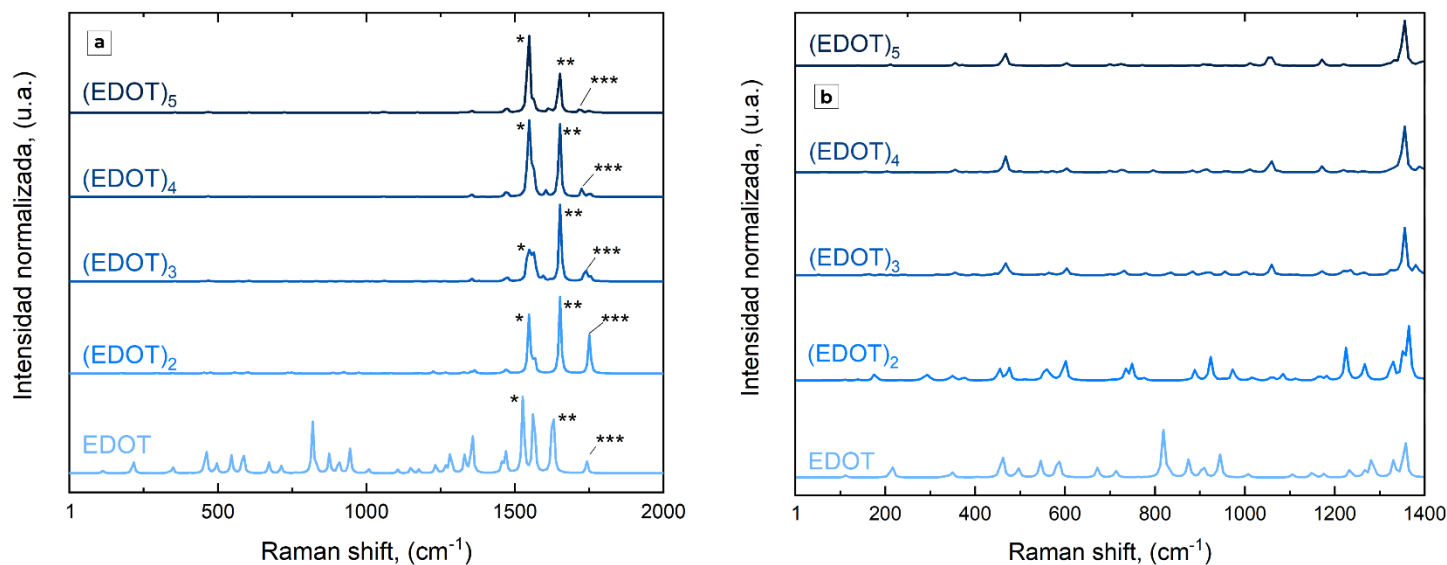


Figura 7-9: Espectros Raman del monómero EDOT, y los oligómeros $(\text{EDOT})_x$ con $x = 2; 3; 4$ y 5 calculados por DFT con funcional B3LYP y base 6-31G**. (a) espectros con intensidades normalizadas respecto de la señal de mayor intensidad hasta 2000 cm^{-1} . (b) ampliación de los espectros de (a) en la región $1\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, normalizadas respecto de la señal de mayor intensidad de la región.

Continuando con el análisis, en la Figura 7-10 se presentan las topologías de tres modos Raman (dos simétricos y uno asimétrico) del dímero de EDOT correspondientes a los modos señalados con asteriscos en la

Figura 7-9a. Como se hizo para el caso del EDOT presentado en la Figura 7-8, se eligieron modos Raman que involucran a los carbonos α y β del anillo tiofénico, análogos a los estudiados para el monómero.

En las Figuras 7-10a, 7-10b y 7-10-c se presentan, entonces, las topologías de los modos observados a 1549 cm^{-1} , 1652 cm^{-1} y 1742 cm^{-1} correspondientes al estiramiento simétrico $C_{\beta}-C_{\beta}$ del anillo tiofénico, al estiramiento simétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ del anillo tiofénico y al estiramiento asimétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$, respectivamente. Es interesante notar que cuando ocurre un tipo de vibración en uno de los anillos, el anillo vecino repite la misma vibración siendo esto lo que da lugar al denominado modo colectivo.

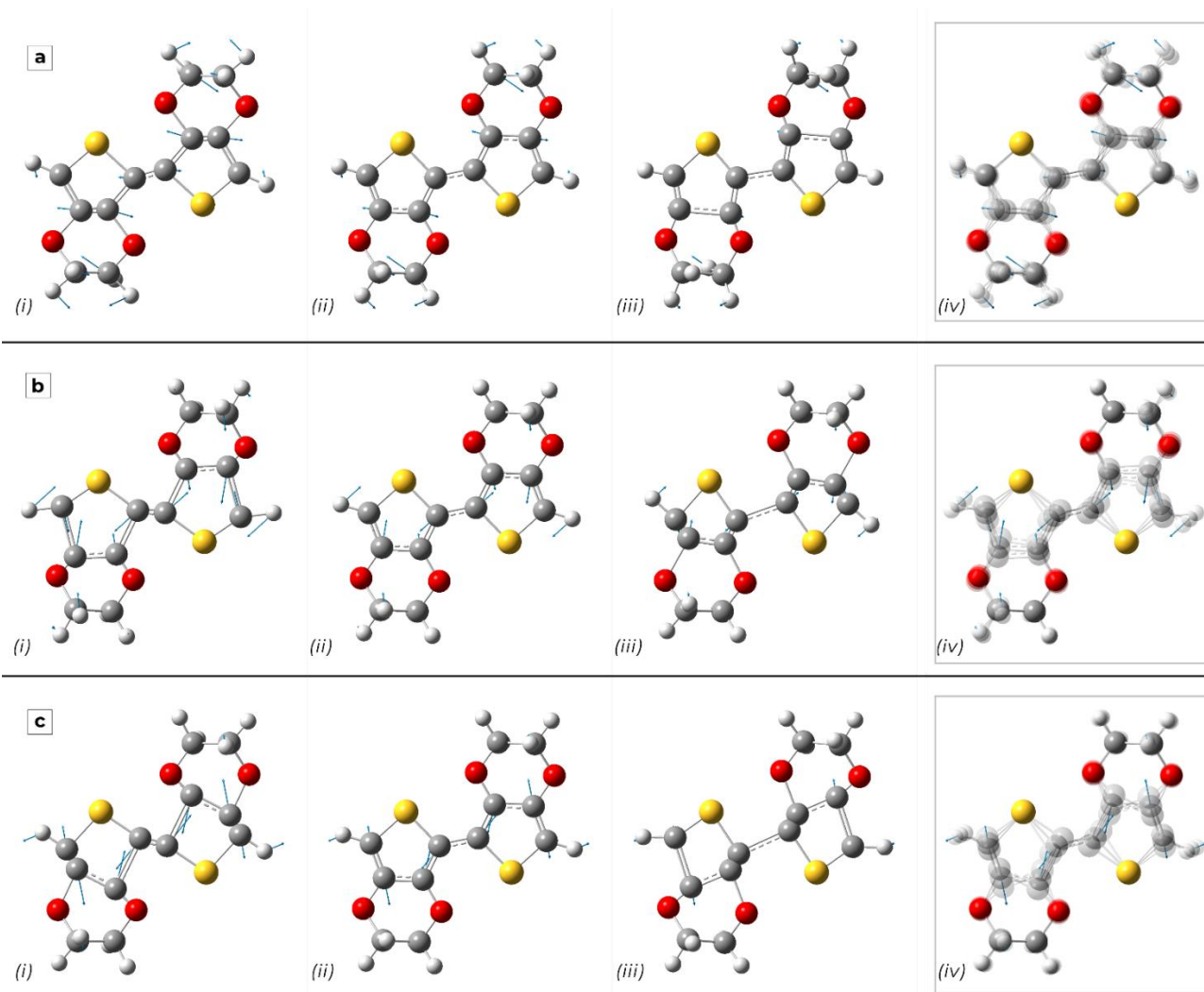


Figura 7-10: Topología de los modos vibracionales Raman del $(\text{EDOT})_2$ calculados por DFT con funcional B3LYP y base 6-31G^{**}: (a) estiramiento simétrico $C_{\beta}-C_{\beta}$ a 1549 cm^{-1} , (b) estiramiento simétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ a 1652 cm^{-1} , y (c) estiramiento asimétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ a 1751 cm^{-1} . En *i* y *iii* se capturan los máximos/mínimos estiramientos, y en *ii* se representa un estiramiento intermedio entre *i* y *iii*. En *iv* se representa la topología superpuesta (de *i* a *iii*) del modo vibracional correspondiente. Las flechas azules corresponden a los vectores de desplazamiento.

En las Figuras 7-11a y 7-11b se presentan las topologías de los modos correspondientes a los estiramientos simétricos $C_{\beta}-C_{\beta}$ del $(EDOT)_3$ y $(EDOT)_4$, respectivamente. En contraste con lo observado para el dímero de EDOT, en estos casos la vibración involucra solo a los $C_{\beta}-C_{\beta}$ de los anillos centrales. El cálculo DFT arrojó modos que complementan a estos y que involucran el estiramiento simétrico $C_{\beta}-C_{\beta}$ de los anillos tiofénicos de los extremos. Estos modos complementarios se ubican próximos en frecuencia a los modos de la Figura 7-11, y son considerablemente menos activos. Esto muestra que el modo colectivo tiene cierto alcance, es decir, no crece indefinidamente con el largo del polímero, y es más activo en el centro de la molécula.

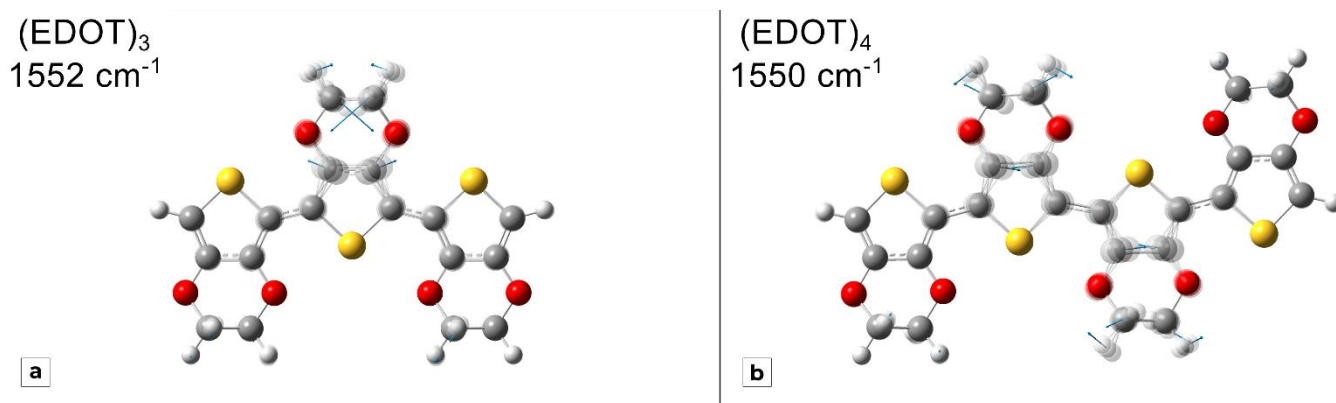


Figura 7-11: Topología de los modos vibracionales Raman calculados por DFT con funcional B3LYP y base 6-31G** de los estiramientos simétricos $C_{\beta}-C_{\beta}$ de (a) $(EDOT)_3$ a 1552 cm^{-1} y (b) $(EDOT)_4$ a 1550 cm^{-1} . Las flechas azules corresponden a los vectores de desplazamiento.

Continuando con el análisis, en la Figura 7-12 se presenta en detalle el espectro Raman en la región $1300-1800\text{ cm}^{-1}$ del $(EDOT)_5$ y en la Figura 7-13 se indican las topologías de los modos más intensos. En particular, en la Figuras 7-13a y 7-13b se muestran los modos a 1547 cm^{-1} y 1542 cm^{-1} que son complementarios y corresponden a los estiramientos simétricos $C_{\beta}-C_{\beta}$ (y *wagging* $-CH_2$). En las Figuras 7-13c y 7-13d se presentan dos modos complementarios correspondientes a estiramientos simétricos $C_{\alpha}=C_{\beta}$.

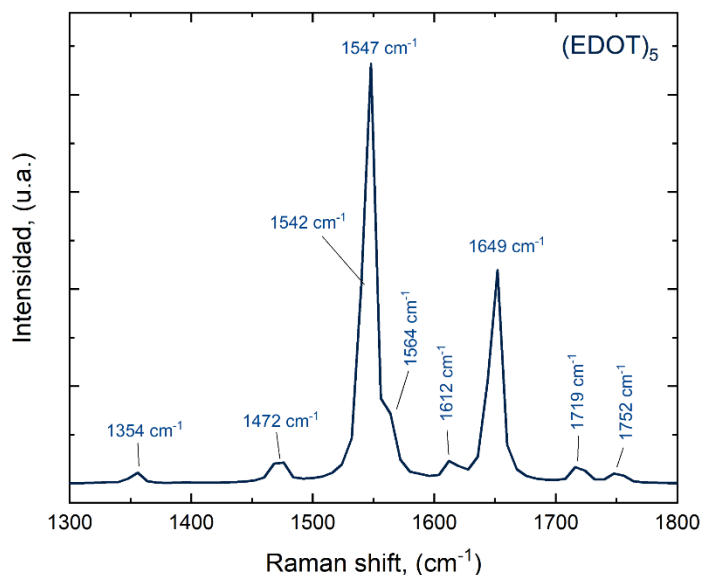


Figura 7-12: Ampliación del espectro Raman de $(\text{EDOT})_5$ calculado por DFT con funcional B3LYP y base 6-31G**, en la región 1300-1800 cm^{-1} .

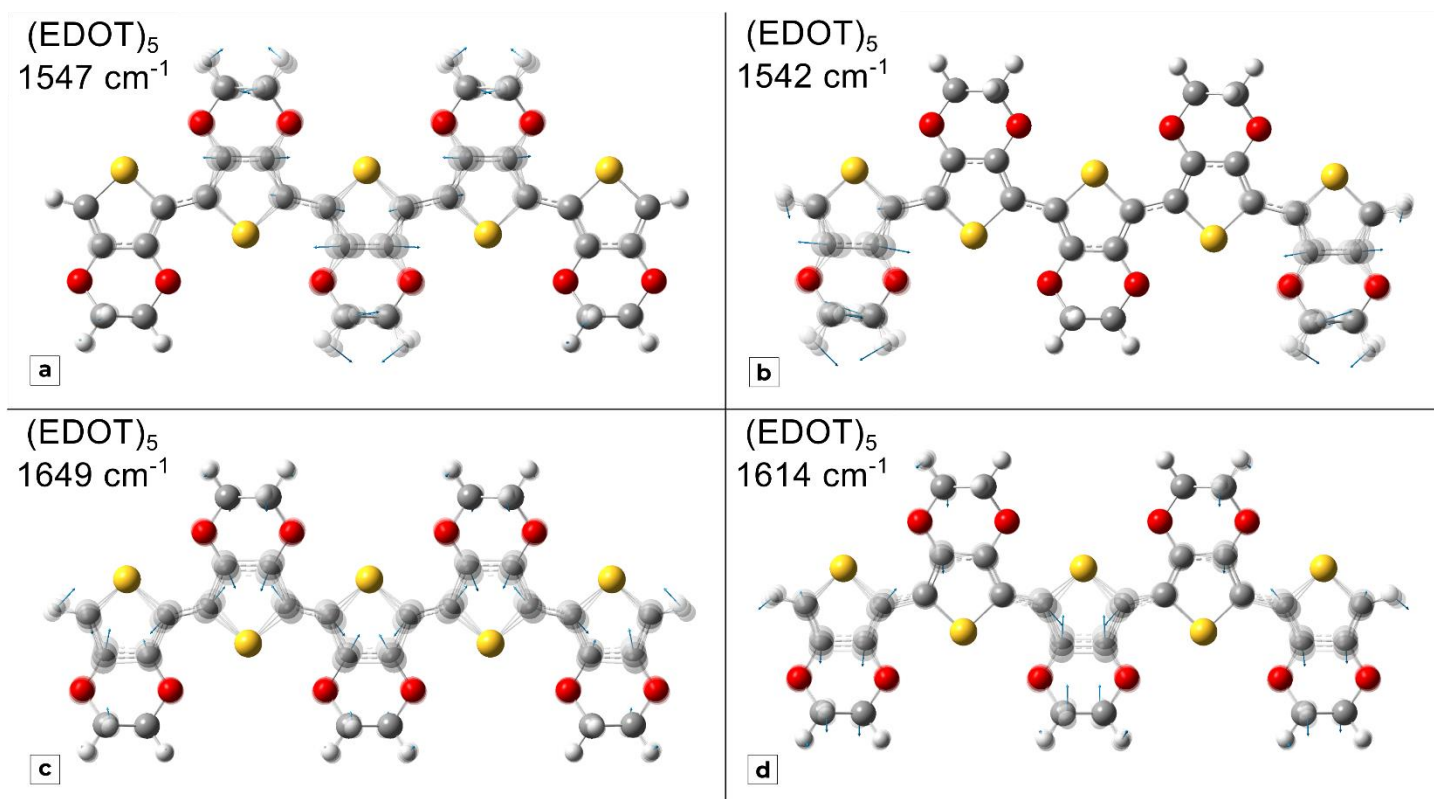


Figura 7-13: Topología de los modos vibracionales Raman calculados por DFT con funcional B3LYP y base 6-31G** de $(\text{EDOT})_5$. Estiramientos simétricos $\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$ (y *wagging* $-\text{CH}_2$) a: (a) 1547 cm^{-1} y (b) 1542 cm^{-1} . Estiramientos simétricos $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ a 1649 cm^{-1} , y 1614 cm^{-1} . Las flechas azules corresponden a los vectores de desplazamiento.

En la Figura 7-14 se presenta la topología del modo asimétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ del $(EDOT)_5$ observado a 1752 cm^{-1} . Para este caso, nuevamente se verifica que las vibraciones más activas se concentran en los monómeros centrales de la molécula puesto que si bien hay modos complementarios con las vibraciones centradas en los extremos, estos son menos activos.

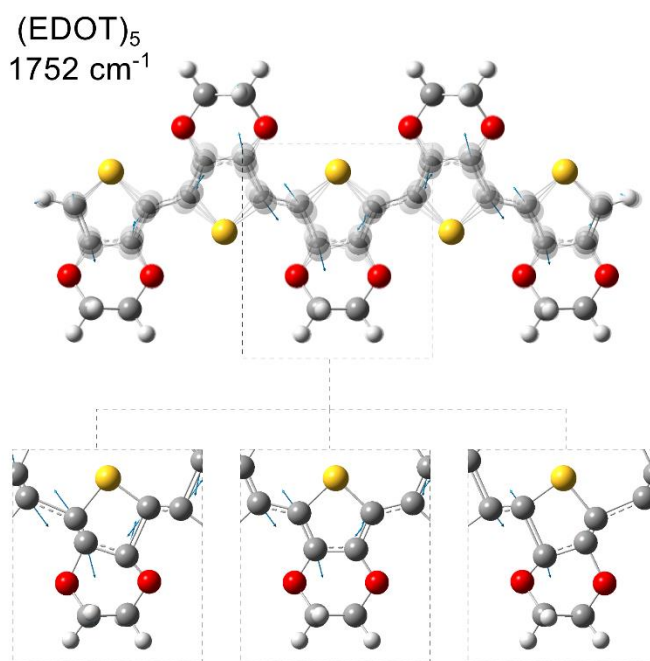


Figura 7-14: Topología del modo vibracional Raman calculado por DFT con funcional B3LYP y base 6-31G** de $(EDOT)_5$: estiramientos asimétricos $C_{\alpha}=C_{\beta}$ a 1752 cm^{-1} . Arriba: topología superpuesta del modo vibracional considerando estiramiento mínimo, intermedio y máximo. Abajo: capturas individuales de los estiramiento mínimo, intermedio y máximo. Las flechas azules corresponden a los vectores de desplazamiento.

A modo de ejemplo se presentan los modos que no involucran al anillo tiofénico, y en la Figura 7-15 se presenta la topología de algunos de ellos. Se presenta una flexión simétrica H—C—H observada a 1564 cm^{-1} (Figura 7-12a), el balanceo simétrico (o *wagging*) de los metilenos del grupo etiléndoxi posicionadas a 1472 cm^{-1} y 1468 cm^{-1} (Figuras 7-12b y 7-12c), y un balanceo simétrico (o *twisting*) también de los metilenos del grupo etilendioxi centrado en 1354 cm^{-1} (Figura 7-12a). Estos modos, si bien no son tan activos como los modos colectivos, tiene una intensidad considerable (ver intensidades de los picos en la Figura 7-12).

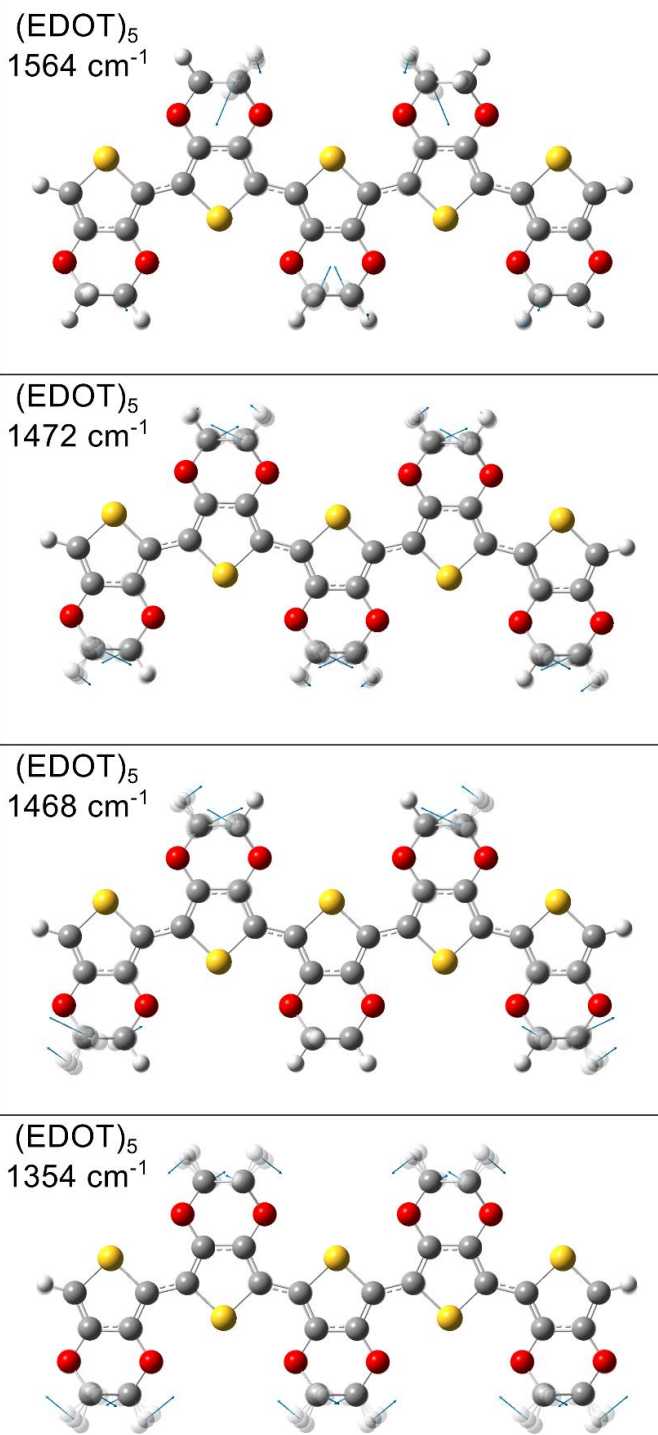


Figura 7-15: Topología de los modos vibracionales Raman de (EDOT)₅ calculados por DFT con funcional B3LYP y base 6-31G**. (a) flexión simétrica H—C—H a 1564 cm⁻¹, (b) y (c) balanceo simétrico (*wagging*) H₂C—CH₂ a 1472 cm⁻¹ y 1468cm⁻¹, respectivamente, y (d) balanceo asimétrico (*twisting*) H₂C—CH₂ a 1354 cm⁻¹.

Con el fin de realizar un análisis comparativo de los espectros Raman de los oligómeros, en la Figura 7-16 se presenta la región ampliada entorno de las bandas de mayor actividad de los espectros Raman teóricos (del monómero al pentámero), donde se destacan los corrimientos en las bandas (líneas punteadas roja, amarilla y violeta). En la Tabla 7-5 se incluyen las posiciones de las principales bandas presentadas en la Figura 7-16.

Analizando las posiciones de los máximos, es posible observar cierta variación en la posición de las bandas con el número de monómeros, es decir, los modos de los oligómeros se encuentran corridas respecto de la señal del EDOT (ver Tabla 7-5). Al pasar del monómero al dímero, puede observarse un corrimiento importante de las bandas hacia mayor energía, luego se observa un muy leve corrimiento a menor energía. Al pasar del dímero al trímero, podemos observar un corrimiento pequeño a mayor energía de las bandas de estiramiento asimétrico. Luego, al pasar del trímero al tetrámero y pentámero, el corrimiento de este modo es a menor energía, como ha sido reportado para otros oligómeros conjugados [129]. En cambio, para el estiramiento asimétrico (línea rosa) las bandas se desplazan notablemente a menor energía. A partir del trímero, las estructuras del (EDOT)₄ y (EDOT)₅ mostraron un corrimiento a menor energía, mientras que la banda del desplazamiento antisimétrico se desplaza aún más a menor energía.

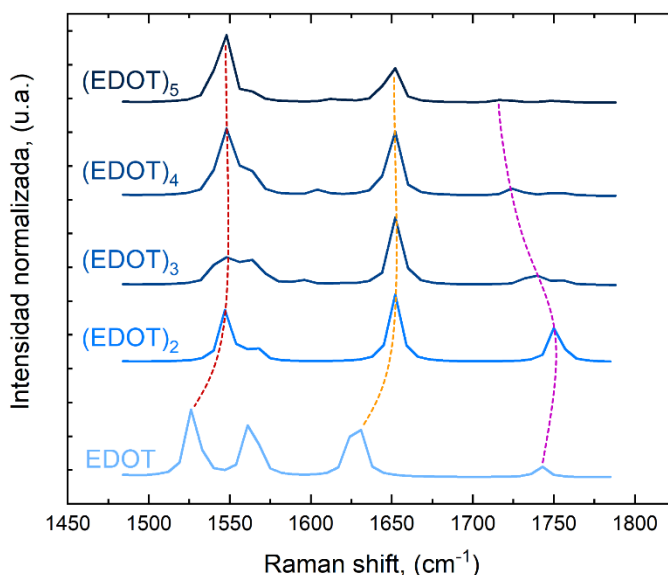


Figura 7-16: Espectros Raman normalizados respecto de la señal de mayor intensidad del monómero EDOT, y los oligómeros (EDOT)_x con x = 2; 3; 4 y 5 calculados por DFT con funcional B3LYP y base 6-31G**. Indicando el desplazamiento de los estiramientos simétricos C_β-C_β/C_α=C_β (línea punteada roja y amarilla) y asimétricos C_α=C_β (línea punteada rosa).

Tabla 7-5: Posición y la actividad normalizada de los modos Raman e IR de mayor intensidad del EDOT, (EDOT)₂, (EDOT)₃, (EDOT)₄ y (EDOT)₅ calculados por DFT con funcional B3LYP y base 6-31G**.

Modo	Raman shift (cm ⁻¹)				
	EDOT	(EDOT) ₂	(EDOT) ₃	(EDOT) ₄	(EDOT) ₅
Est. sim. C _β —C _β	1526	1547	1549	1548	1547
Est. sim. C _α =C _β	1631	1653	1653	1651	1649
Est. asim. C _α =C _β	1743	1750	1740	1724	1719

Finalmente, con el objetivo de comparar el efecto del dopado en el espectro Raman, se calculó por DFT el espectro del catión radical, (EDOT)₃^{•+} empleando un cálculo irrestricto (*unrestricted*). En la Figura 7-17 se grafica el espectro obtenido para (EDOT)₃^{•+} junto con el espectro de (EDOT)₃, con fines comparativos. Las señales de ambos espectros se centraron respecto de la posición del máximo ($\bar{\nu}/\bar{\nu}_{\max}$, denotando con $\bar{\nu}$ el Raman shift y con $\bar{\nu}_{\max}$ la posición del máximo) para evaluar el corrimiento relativo de los modos Raman, respecto del máximo.

En la Figura 7-17 es posible notar que con el incremento del estado de oxidación la banda correspondiente al estiramiento simétrico C_β—C_β se desplaza (flecha naranja, Figura 7-17) hacia mayores energías (mayor $\bar{\nu}/\bar{\nu}_{\max}$). También, el modo principal, correspondiente al estiramiento simétrico C_α=C_β se ensancha (flecha rosa, Figura 7-17) hacia mayores energías. Entonces, la oxidación (o dopado) del oligómero afecta las posiciones relativas de las bandas del modo ECC.

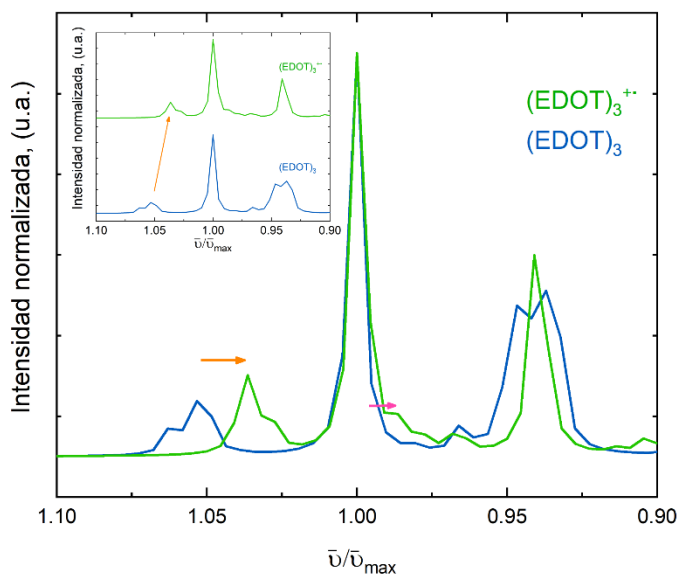


Figura 7-17: Espectros Raman normalizados respecto de la señal de mayor intensidad de oligómero (EDOT)₃ y del catión radical (EDOT)₃⁺ calculados por DFT con funcional B3LYP y base 6-31G**.

En la presente sección se presentaron los espectros Raman teóricos, obtenidos a partir de cálculos DFT del EDOT y oligómeros hasta (EDOT)₅. En particular se realizó un análisis detallado de los modos vibracionales Raman concernientes a las unidades básicas que constituyen el PEDOT. Se corroboró que con el aumento de monómeros las señales Raman varían en intensidad, aumentando preferentemente la actividad de los modos Raman de estiramientos simétricos por sobre el resto de los modos de la molécula conjugada. A su vez, el aumento de número de monómeros en la molécula se reflejó en un corrimiento de los modos hacia menor energía (a partir de la incorporación del cuarto monómero en la cadena). También, se corroboró que el aumento del estado de oxidación se refleja como el corrimiento de bandas correspondientes a estiramientos simétricos del modo ECC. Estas observaciones constituyen los fundamentos básicos para comprender los espectros Raman experimentales de los polímeros que se presentan en la siguiente sección.

7.3.2. Raman experimentales de PEDOT, PEDOT:DBS y PEDOT:PSS

En la presente sección se abordará el análisis de los espectros RAMAN experimentales del PEDOT, PEDOT:DBS y PEDOT:PSS, sistemas ya estudiados en los capítulos anteriores de esta tesis mediante diversas técnicas de caracterización. Se realizará un estudio comparativo de los modos Raman con el objetivo de evaluar el nivel de dopado de los polímeros sintetizados, y el posible efecto de la identidad del contraión sobre la cadena de polímero conductor. Inicialmente se presentará y discutirá el espectro del polímero PEDOT, teniendo en cuenta el estudio teórico presentado en la sección anterior. Se hará especial énfasis en el estudio del modo ECC (ver teoría del modo ECC en Sección 2.1.4) de los polímeros sintetizados. Se presentará una caracterización de Raman resonante, con el objetivo de comparar la distribución de longitudes de conjugación π efectiva en PEDOT. Luego, se presentará la caracterización Raman del PEDOT:DBS y el PEDOT:PSS haciendo énfasis, también aquí, en el modo ECC. En el caso del PEDOT:DBS se presentarán, adicionalmente, los espectros Raman para materiales preparados empleando distintos tiempos de polimerización.

El espectro Raman de PEDOT se muestra en la Figura 7-18. El espectro obtenido es comparable a los reportados por otros autores [110], [172], [251], tanto en número de modos vibracionales activos, como en perfil de intensidades. En el espectro Raman del PEDOT presentado en la Figura 7-18 se destaca un conjunto de bandas

(en torno a 1400 cm^{-1}) cuya intensidad es marcadamente superior al resto. Dichos modos corresponden al denominado modo simétrico ECC (Sección 2.1.4). Brevemente, este modo se origina en el estiramiento colectivo de la columna vertebral C=C/C-C mencionada previamente en el Capítulo 2, que resulta del de la conjugación π extendida en el material [125], [129].

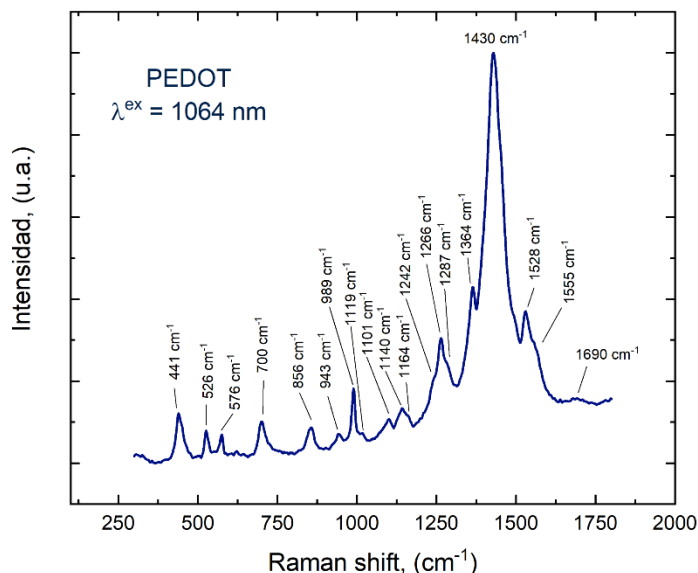


Figura 7-18: Espectro FT-Raman de PEDOT diluido en KBr(s), obtenido con $\lambda^{\text{ex}} = 1064\text{ nm}$.

En la Tabla 7-6 se comparan las señales Raman del modo ECC, experimentales, del PEDOT sintetizado por polimerización *in situ*, con las teóricas del (EDOT)₅. A partir de las señales observadas en el oligómero, y teniendo en cuenta que, por un lado, el espectro teórico sobrestima las frecuencias de modos vibracionales como se discutió en la sección anterior y que, por el otro, la incorporación sucesiva de monómeros mostró cierta tendencia de que los modos Raman se corran al rojo, es posible realizar una asignación aproximada, considerando el perfil de intensidades de las banda, de las bandas Raman del espectro experimental del PEDOT.

Tabla 7-6: Asignación de las señales del modo ECC del PEDOT a partir de los modos Raman de (EDOT)₅ calculados por DFT con funcional B3LYP y base 6-31G**. Abreviaturas: exp = experimental, calc = calculada, sim = simétrico, asim = asimétrico.

Modos		Variación frec. (Calc-Exp, cm ⁻¹)	Asignación aproximada
PEDOT Exp. (cm ⁻¹)	(EDOT) ₅ Calc. (cm ⁻¹)		
1528	1752	224	Est. sim. C _α =C _β
1430	1649	219	Est. sim. C _α =C _β
1364	1547	183	Est. sim. C _β -C _β
1287	1393	106	Est. asim. C _α =C _{α'} inter-anillo Balanceo sim. (<i>wagging</i>) H-C-H
1266	1357	91	Est. sim. C _α =C _{α'} inter-anillo Balanceo asim. (<i>twisting</i>) H-C-H
1242	1333	91	Balanceo asim. (<i>twisting</i>) H-C-H

Para complementar y verificar la asignación anterior, se compararon las señales experimentales obtenidas con espectros Raman experimentales y teóricos de PEDOT, reportados en la bibliografía. Basados en la caracterización espectroelectroquímica y teórica reportada por Garreau et. al. [104], se comparó con el espectro del PEDOT neutro (no oxidado) y PEDOT electropolimerizado a 0,3V. Se escogió el espectro del PEDOT sintetizado a este potencial dada la semejanza del perfil de intensidades con nuestro polímero sintetizado por la vía química, como se enfatizará más abajo. En la Tabla 7-7 se presenta la comparación de las posiciones de las bandas. Cabe destacar que la asignación realizada extrapolando los datos del (EDOT)₅ es, en términos generales, la esperada.

Tabla 7-7: Asignación de las señales del espectro Raman del PEDOT obtenido con $\lambda^{ex} = 1064$ nm. Comparación con valores experimentales y calculados reportados en bibliografía. Abreviaturas: exp = experimental, calc = calculada, sim = simétrico, asim = asimétrico, def =deformación, act = actividad, mi = muy intensa, i = intensa, m = intensidad media, d = débil, md = muy débil. “PEDOT(Neutro)” hace referencia a polímero obtenido por síntesis electroquímica sin dopar. “PEDOT (0,3 V)” hace referencia al polímero obtenido por síntesis electroquímica al potencial indicado. *Datos extraídos de Garreau et al. [104]

Modos				Descripción aproximada de los modos vibracionales Raman*	Act.
PEDOT Exp. (cm ⁻¹)	PEDOT(Neutro)* Exp. (cm ⁻¹)	PEDOT (0,3 V)* Exp. (cm ⁻¹)	PEDOT (0,3 V)* Exp. (cm ⁻¹)		
1690					d
1555				Est. asim. C _α =C _β	md
1528	1520	1509		Est. sim. C _α =C _β	i
1430	1431	1444	1431	Est. sim. C _α =C _β	mi
1364	1369	1366		Est. sim. C _β –C _β	d
1287			1263	Est. C _α =C _{α'} inter-anillo	m
1266	1470	1267		Est. C _α =C _{α'} inter-anillo + C _β –H	m
1242	1226	1228			md
1164					m
1140			1144		m
1101	1111	1110		Def. C–O–C	d
1119		1061		Est. C–O	md
989	991	988	988	Def. anillo dioxietilénico	m
943		964		Def. anillo dioxietilénico	d
856			852	Def. anillo dioxietilénico	m
		806			-
700	692	691	701	Def. simétrico C–S–C	i
576	571	577			d
526			526		m
		486			-
441		440		Def. anillo dioxietilénico	i

La posición (en cm⁻¹) en el espectro Raman correspondiente al modo de estiramiento simétrico C_α=C_β (señal de mayor intensidad a 1430 cm⁻¹), permite estimar el estado de oxidación o dopado del polímero [104]. Como se mencionó en la Sección 7.3.1, el grado de dopado afecta la posición de las bandas Raman. Las señales Raman de PEDOT sintetizado electroquímicamente a potenciales altos (aprox. 1000 mV vs Ag/AgNO₃/AgCl) da un polímero oxidado con predominancia de una estructura bipolarónica [104]. Si el mismo es sintetizado electroquímicamente a potenciales negativos (aprox. -1000 mV vs Ag/AgNO₃/AgCl)

se obtiene un polímero más reducido o neutro, con estructuras aromáticas y quinóideas en equilibrio [104]. En nuestro caso, y en base a la comparación que surge de la Tabla 7-7, notamos que el PEDOT sintetizado químicamente con APS, y bajo las condiciones de síntesis elegidas en esta tesis, se encuentra en un estado de oxidación intermedio entre los dos recién mencionados. Es posible deducir lo anterior por la semejanza en el perfil de intensidades y la posición de la banda más intensa, que se maximiza para el caso del polímero sintetizado electroquímicamente, aplicando un potencial intermedio, de aproximadamente 300 mV vs Ag/AgNO₃ (PEDOT(0,3V) de la Tabla 7,7). Para este grado de dopado se ha reportado que predominan las estructuras quinóideas y polarónicas [104], [152]. Entonces, los resultados sugieren que el PEDOT preparado en esta tesis presenta un dopado redox intermedio, donde predominan las estructuras quinóideas con formación de polarones.

Con el fin de profundizar la caracterización del modo ECC del PEDOT, se procedió a realizar un ajuste múltiple no lineal, empleando distribuciones gaussianas, del modo ECC del PEDOT obtenido por polimerización *in situ* y así mejorar la evaluación de los modos vibracionales que constituyen a cada banda. En primer lugar, se determinaron las derivadas primera y segunda del modo ECC (Figura 7-19), se evaluaron los distintos puntos de inflexión del espectro y se eligieron 11 frecuencias como valores semilla para posicionar las distribuciones gaussianas del ajuste (líneas punteadas de la Figura 7-19). En la Figura 7-20 se presenta el ajuste del modo ECC del PEDOT, y en la Tabla 7-8 se detallan las posiciones y áreas de las distribuciones gaussianas, del modo c, obtenidas del ajuste. El ajuste del modo ECC resultó en un conjunto de bandas comparable a las previamente reportados en la literatura [251], [256], [257]. En concordancia con la asignación del modo ECC se propone la siguiente asignación de las bandas surgidas del ajuste de la Figura 7-10: vibración C_α=C_α del anillo tiofénico (bandas rotuladas a), estiramiento simétrico C_β-C_β (bandas rotuladas b), estiramiento simétrico C_α=C_β (bandas rotuladas c) y estiramiento simétrico y asimétrico C_α=C_β (bandas rotuladas d) [256]. Esta asignación será útil al momento de evaluar el efecto del PSS y el DBSA en el PEDOT, como se discutirá más adelante.

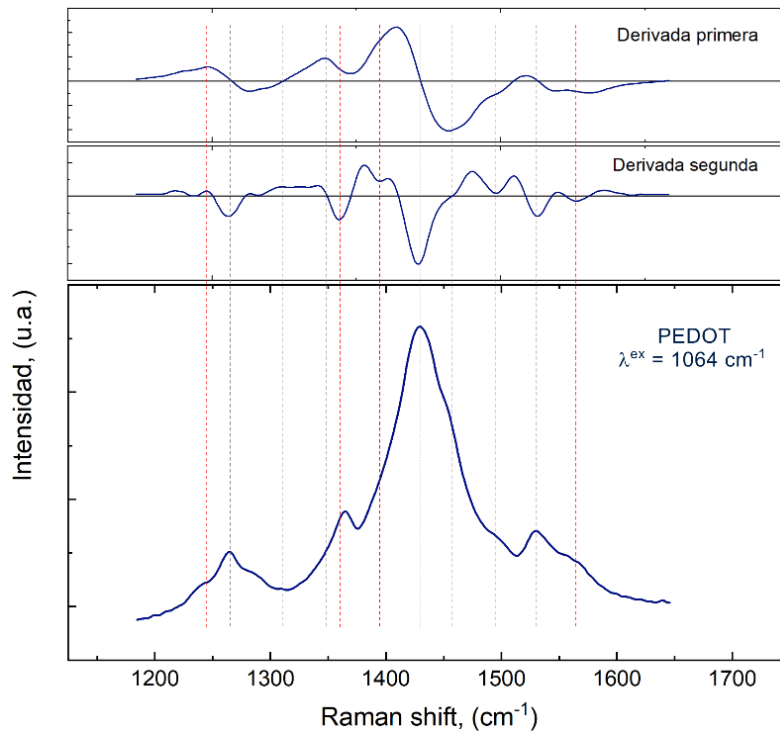


Figura 7-19: Espectro Raman del modo ECC del PEDOT obtenido con $\lambda^{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$ y sus derivadas primera y segunda.

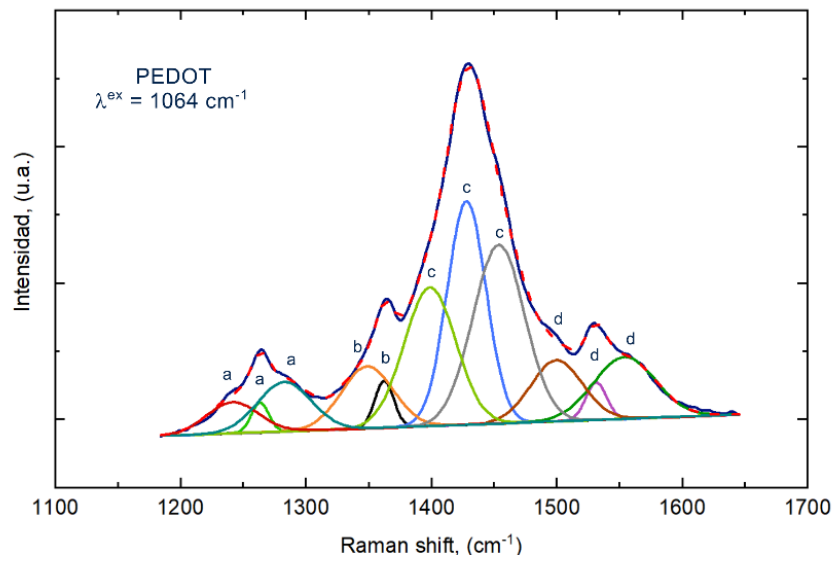


Figura 7-20: Ajuste no lineal del modo ECC del espectro Raman del PEDOT.

Tabla 7-8: Parámetros obtenidos de los modos (a, b, c y d) obtenidos a partir del ajuste de los modos Raman ECC del PEDOT.

Bandas (de izq. a der. por color)	PEDOT Raman shift (cm ⁻¹)	Modos
Rojo (a)	1242	vibración C _α =C _α del anillo tiofénico
Verde (a)	1264	
Turquesa (a)	1277	
Naranja (b)	1342	estiramiento simétrico C _β -C _β
Negro (b)	1363	
Verde (c)	1401	estiramiento simétrico C _α =C _β
Celeste (c)	1426	
Gris (c)	1449	
Marrón (d)	1490	estiramiento simétrico C _α =C _β
Violeta (d)	1532	
Verde (d)	1561	estiramiento asimétrico C _α =C _β

Continuando con el análisis del PEDOT, se realizó un estudio de Raman resonante empleando líneas laser de distinta λ^{ex} . En la Figura 7-21 se muestran dichos espectros. En principio, comparando los espectros de la Figura 7-21a, puede verse que para las distintas longitudes de onda de excitación se detecta un conjunto de bandas comparables (si bien no son idénticas), por lo que la asignación de modos realizada para el espectro obtenido con $\lambda^{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$ (línea de arriba azul oscuro, Figura 7-21, cuyos modos fueron asignados en la Tabla 7-7), puede, en principio, extrapolarse a otro espectro del PEDOT obtenido con distinta λ^{ex} . Haciendo un análisis más detallado, se encuentran diferencias en cuanto a la cantidad e intensidad de bandas, lo cual se debe a que con distintas λ^{ex} se intensifican las señales Raman de las distintas subpoblaciones de las cadenas poliméricas de la muestra de PEDOT, en función de la polidispersión presente en el material, como se mencionó en el Capítulo 2. Brevemente, se intensifican las señales de la subpoblación de cadenas de PEDOT que su *gap* HOMO-LUMO (o cuya banda de absorción) se encuentre cercana a la energía del láser. Por ejemplo, cuanto menor sea la λ^{ex} , mayor es la energía del láser de excitación, entonces la subpoblación de cadenas poliméricas intensificadas son las que tienen la banda de absorción a mayor energía y, por ende, con menor número de monómeros conjugados contribuyendo a la formación de las bandas (es decir, menor longitud de la cadena polimérica). Recordando, en la Sección 7.3.1 se comentó que el *gap* HOMO-LUMO se reduce conforme aumenta el número de unidades monoméricas que contribuyen a la formación de las bandas. En síntesis, a menor λ^{ex} se intensifican las señales de las cadenas menos conjugadas, o con menor conjugación efectiva. Para estas cadenas, se dice que es menor la

longitud de conjugación efectiva, resultando también en una menor cantidad de monómeros que efectivamente solapan (o conjugan) orbitales de simetría π .

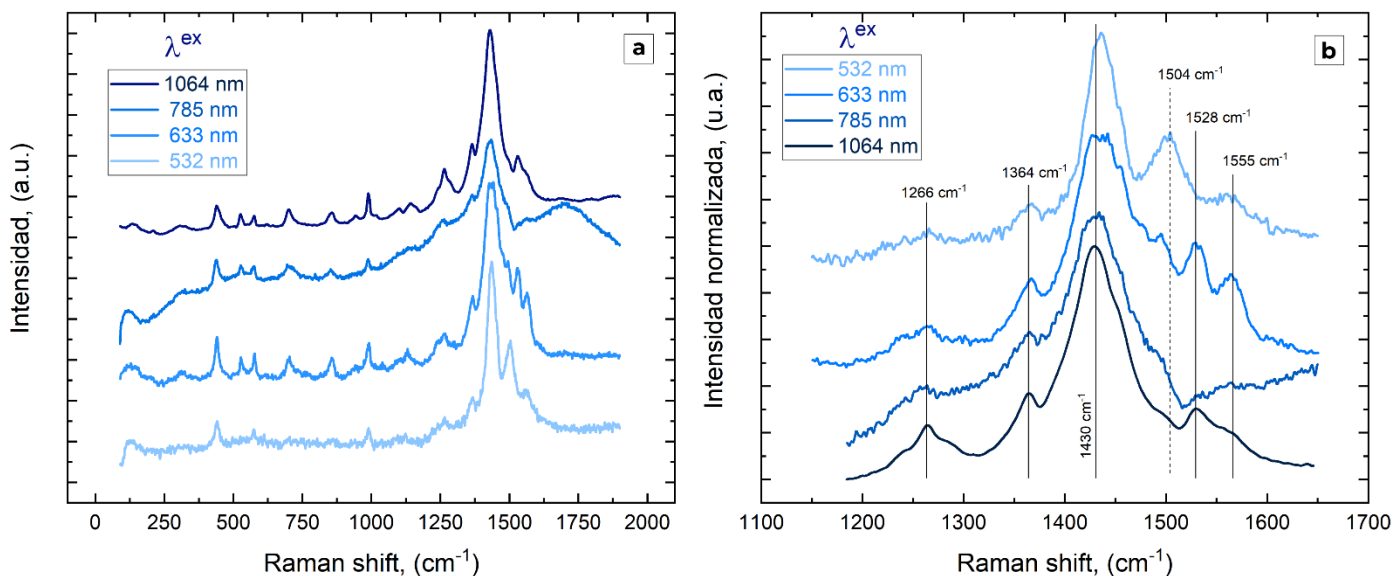


Figura 7-21: Espectros Raman de PEDOT obtenido con $\lambda^{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$, 785 nm , 633 nm y 532 nm . (a) Espectro en la región $90\text{-}1900 \text{ cm}^{-1}$. (b) Ampliación del modo ECC del espectro Raman del modo ECC del PEDOT.

La similitud en el ancho y posición de las bandas de los espectros de la Figura 7-21a obtenidos con distintas λ^{ex} es un indicio de la baja polidispersión del PEDOT obtenido por vía química, con las condiciones de síntesis empleadas en esta tesis (más adelante se presentará un caso donde sí cambia notablemente la polidispersión). En la Figura 7-21b se muestra el modo ECC en detalle, en el cual puede observarse que en términos generales los modos asociados al estiramiento simétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ del polímero (a 1430 cm^{-1}) no se ensanchan ni divide en múltiples señales. A su vez, tampoco se observa un corrimiento de las señales, lo cual indica que las cadenas de PEDOT con distinta longitud de conjugación efectiva presentan un nivel de dopado similar. Un resultado interesante, es el cambio la intensidad de la señal a 1504 cm^{-1} en el espectro obtenido con $\lambda^{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$ respecto de los obtenidos con mayor λ^{ex} . Este modo, correspondiente al estiramiento asimétrico $C_{\alpha}\neq C_{\beta}$, cobra relevancia para aquellas cadenas con menor longitud de conjugación efectiva, como fue predicho según los cálculos teóricos presentados en la Sección 7.3.1.

Continuando con la caracterización Raman de los polímeros, en las Figuras 7-22a y 7-22b, se muestran y comparan los espectros Raman de PEDOT:DBSA, sintetizados empleando dos tiempos de polimerización muy diferentes: 3 horas (PEDOT:DBS-3h) y 1 semana (PEDOT:DBS-1s). En los espectros no es posible detectar señales del DBSA. Sin embargo, esto no implica que el DBSA no se encuentre presente en el material, sino que, probablemente, los modos vibracionales colectivos del PEDOT son los responsables de intensificar en gran medida la señal del polímero, los cuales superan ampliamente a la intensidad de los modos del DBSA, que no pueden ubicarse entre las señales del espectro.

Es esperable que, a mayor tiempo de polimerización, mayor sea la longitud de las cadenas de PEDOT, y que esto repercuta en el aumento de la longitud de conjugación [126]. Recientemente Almeida et al. [126] reportaron que un continuo incremento de la longitud en la cadena incide en la longitud de conjugación y en el corrimiento al rojo del estiramiento simétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ (banda principal del modo ECC) del PEDOT. Cabe destacar, que la conjugación aumenta con la cantidad de monómeros en la cadena, pero no crece monótonamente con el largo de la cadena del polímero conductor, debido a que las cadenas de polímero se pliegan y torcionan afectando la coplanaridad de los orbitales de simetría π disminuyendo la eficiencia de solapamiento y limitando la conjugación [125], [129], [256], [258]. Los cambios observados en los espectros Raman del PEDOT:DBS-3h y el PEDOT:DBS-1s en lo que respecta a la longitud de conjugación efectiva pueden correlacionarse con la conductividad eléctrica hallada para estos materiales [129], [256], [258]. Polímeros con mayor longitud de conjugación reducen el *band gap* favoreciendo el transporte de cargas intrínseco en el material. El valor de conductividad eléctrica de PEDOT:DBS-1s resultó ser aproximadamente veinte veces el correspondiente al PEDOT:DBS-3h (6,1 y 0,3 S cm^{-1}), hecho que podría explicarse, entonces, considerando una mayor longitud de conjugación efectiva en el PEDOT:DBS-1s.

Con el fin de realizar una mejor comparación de los espectros Raman de las Figuras 7-22a y 7-22b, en la Figura 7-23 se presenta el modo ECC de los polímeros obtenidos a distintos tiempos de reacción. En esta zona pueden observarse cambios en la intensidad relativa de los modos de estiramiento simétrico $C_{\beta}-C_{\beta}$, y del estiramiento asimétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ al pasar del PEDOT:DBS sintetizado en 3 horas al obtenido en 1 semana. El cambio en la intensidad relativa mencionado puede observarse en detalle en la Figura 7-24 donde se presentan los modos ECC normalizados de ambos polímeros. En general, el aumento de la actividad Raman del estiramiento simétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ observado para el PEDOT:PSS-1s respecto del PEDOT:DBS-3h sugiere un aumento en la longitud de conjugación efectiva posiblemente asociada a una mayor longitud de cadena de PEDOT:PSS-1s o bien, a un mejor empaquetamiento de las mismas. En concordancia con lo anterior se tiene que la reducción

relativa del modo asimétrico observada para PEDOT:PSS-1s respecto del PEDOT:DBS-3h, que a su vez muestra un corrimiento al rojo de 2 cm^{-1} , siendo este modo particularmente sensible al aumento de la longitud de cadena, en base a lo observado en los cálculos DFT de los oligómeros.

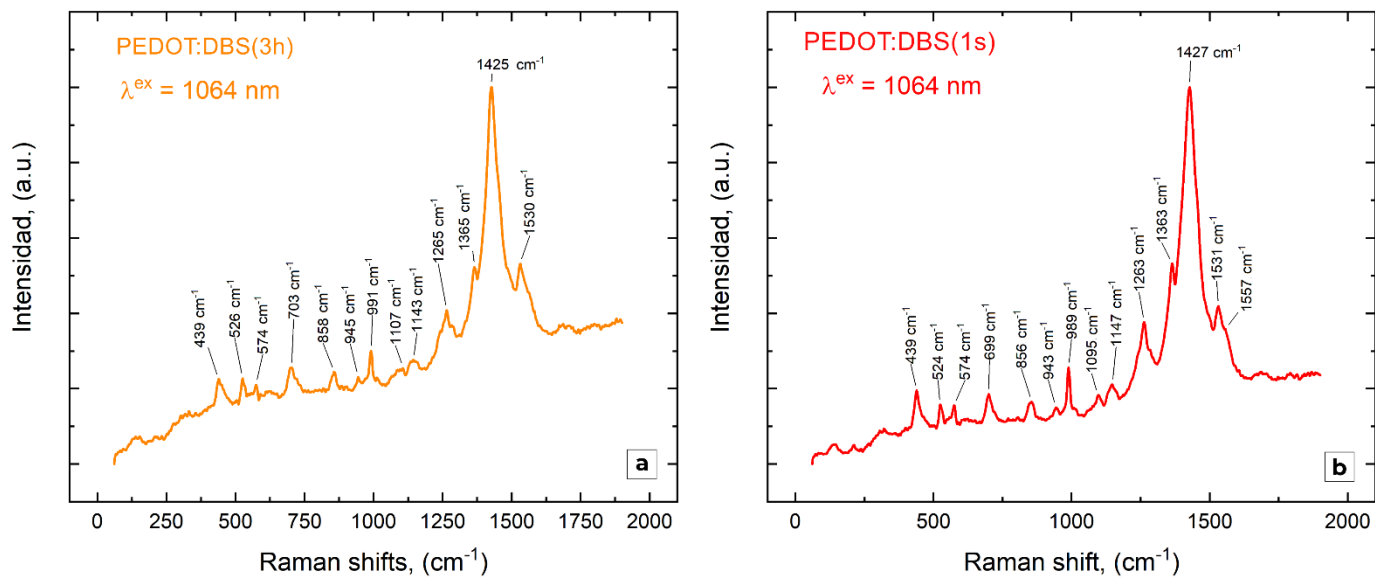


Figura 7-22: Espectros Raman de (a) PEDOT:DBS-3h y (b) PEDOT:DBS-1s obtenidos con $\lambda^{\text{ex}} = 1064\text{ nm}$.

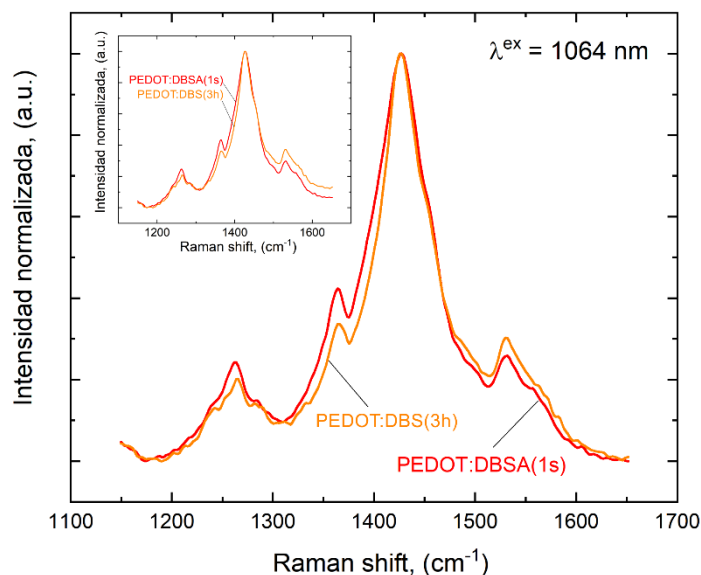


Figura 7-23: Detalle de los modos ECC normalizados de los polímeros PEDOT:DBSA-3h y PEDOT:DBSA-1s presentado con corrección de línea de base. *Inset:* espectros normalizados originales sin la corrección de línea de base.

Para profundizar en los cambios en la intensidad relativa de los modos ECC de los polímeros, y con esto mejorar el análisis sobre la presencia de cadenas poliméricas de distintas longitudes de conjugación para los dos tiempos de polimerización, se realizó un ajuste múltiple no lineal de los modos Raman empleando distribuciones gaussianas, al igual que se hizo para los polímeros anteriores. En la Figura 7-24, se presentan los ajustes realizados y en la Tabla 7-9 se resumen los parámetros obtenidos. Es posible observar que el cociente de las áreas ($A_{\text{ver}}/A_{\text{cel}}$) de los primeros dos modos c (verde y celeste, respectivamente) del ajuste varía con el tiempo de polimerización. Esta variación puede atribuirse a cambios en el dopado (u oxidación) de las cadenas poliméricas al avanzar la reacción de polimerización [126]. Para menor tiempo de reacción (PEDOT:DBSA-3h) se observa una mayor relación de área entre estos modos (Tabla 7-9) respecto del material obtenido con mayor tiempo de reacción (PEDOT:DBSA-1s). Esto sugiere que a tiempos cortos de reacción (3 horas) el PEDOT:DBSA se encuentra menos oxidado que a tiempos largos de reacción (1 semana) [126]. Por lo tanto, se confirma que a mayor tiempo de reacción se obtienen polímeros con cadenas más largas y más dopados.

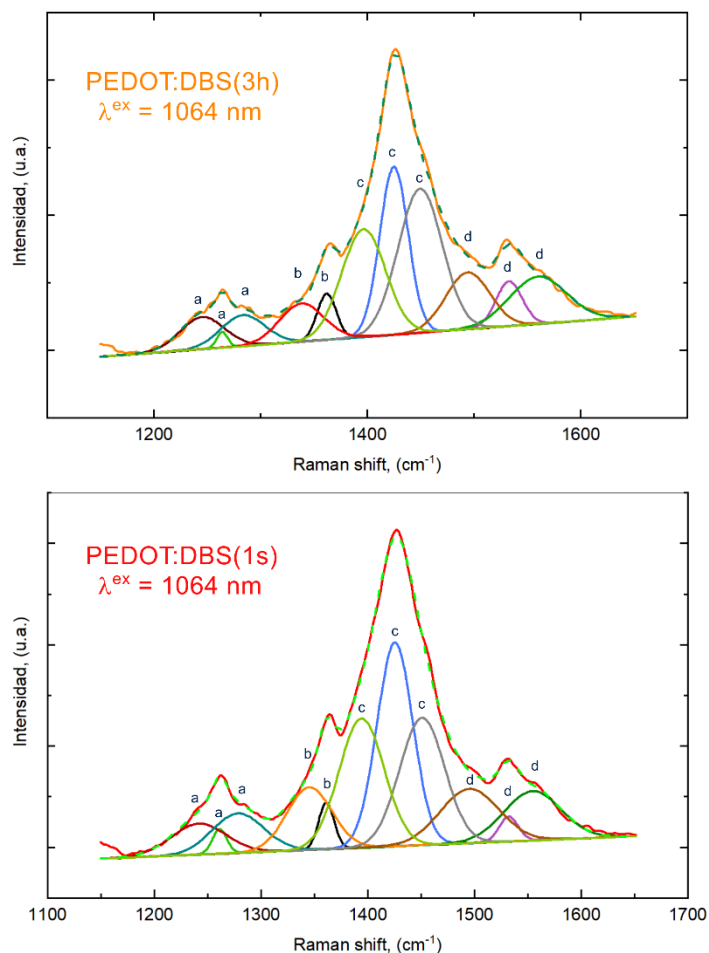


Figura 7-24: Ajustes de los modos ECC obtenidos con $\lambda_{ex} = 1064$ nm de (a) PEDOT:DBS-3h y (b) PEDOT:DBS-1s.

Tabla 7-9: Parámetros obtenidos de los modos *c* obtenidos a partir del ajuste de los modos Raman ECC del PEDOT:DBS-3h. PEDOT:DBS-1s.

Modos <i>c</i>	PEDOT:DBS-3h		PEDOT:DBS-1s	
	Máx. (cm ⁻¹)	Área (u.a.)	Máx. (cm ⁻¹)	Área (u.a.)
Verde	1396	0,2996	1396	0,2996
Celeste	1425	0,3008	1425	0,3008
Gris	1449	0,3996	1449	0,3996
A_{ver}/A_{cel}	1,00		0,80	

Es posible observar otros cambios en las bandas obtenidas del ajuste. Por ejemplo para el modo simétrico C_{β} - C_{β} se observa que la banda *b* (línea negra, Figura 7-24), aumenta su intensidad considerablemente al pasar del PEDOT:DBS-3h al PEDOT:DBS-1s. A su vez, se observa un incremento en la banda *c* (verde claro, Figura 7-24) correspondiente al modo simétrico C_{α} = C_{α} del anillo tiofénico. Por otro lado, al comparar las bandas de

estiramiento asimétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ se observa una reducción importante de la intensidad de la banda d (línea violeta, Figura 7-24). Entonces, considerando las conclusiones alcanzadas del análisis de la relación de áreas (A_{ver}/A_{cel}) respaldado por lo reportado por Almeida et al. [126] es posible asociar también los cambios observados en los modos b (línea negra) c (línea verde) y d (línea violeta) con el cambio en la longitud de las cadenas de polímero y el aumento en el dopado que resulta del incremento del tiempo de polimerización.

Hasta ahora, se realizó un análisis estructural del PEDOT y el PEDOT:DBS a partir de los espectros Raman de los polímeros. A continuación se analizará el espectro Raman del PEDOT:PSS, otro de los sistemas estudiados en esta tesis, el cual se presenta en la Figura 7-25.

Un primer análisis del espectro de la Figura 7-25 del PEDOT:PSS, permite identificar las señales correspondientes al PEDOT, pero no pueden distinguirse señales atribuibles al PSS. Como se mencionó para el caso del PEDOT:DBS, los modos colectivos del PEDOT son sumamente intensos y enmascaran la señal proveniente del polianión.

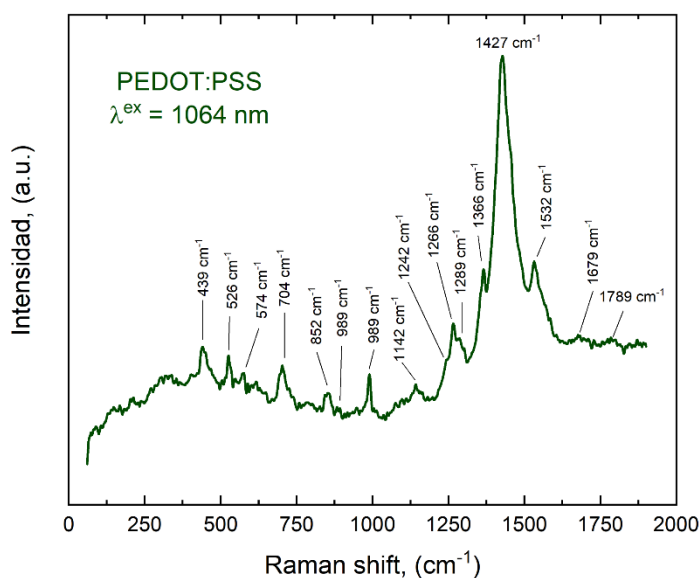


Figura 7-25: Espectro FT-Raman de PEDOT:PSS diluido en KBr(s), obtenido con $\lambda^{ex} = 1064 \text{ nm}$.

El estudio Raman resonante del PEDOT:PSS se realizó empleando las líneas láser $\lambda^{ex} = 1064, 785, 633, 514, 488 \text{ nm}$. Los espectros Raman obtenidos se presentan completos en la Figura 7-26a y ampliando el modo ECC en la Figura 7-26b.

En primer lugar, es posible observar que a menor λ^{ex} menor es la intensidad relativa del modo principal (banda correspondiente al estiramiento asimétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$, a 1427 cm^{-1} para $\lambda^{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$) respecto de los modos a mayor energía. A su vez, también al disminuir λ^{ex} , se observan corrimientos a mayor energía de la banda principal correspondientes al estiramiento simétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$. En particular el estiramiento simétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ se desplaza de 1428 cm^{-1} ($\lambda^{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$) a 1440 cm^{-1} ($\lambda^{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$). El detalle de estos desplazamientos puede observarse en la Figura 7-27a.

En conjunto, estos cambios observados para la misma muestra con distinta λ^{ex} alegan un dopado no homogéneo en la muestra de PEDOT:PSS estudiada. En particular, un corrimiento a mayor energía de las bandas del estiramiento asimétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ sugiere un mayor nivel de dopado redox, implicando que cadenas con menor longitud de conjugación efectiva se encuentran más oxidadas [126], [256].

Una posible explicación para interpretar los cambios en el nivel de dopaje podría surgir como resultado del cambio en el grado de apareamiento del PEDOT con el PSS: en primer lugar, las cargas negativas del PSS estabilizarían la acumulación de cargas positivas correspondiente a un mayor estado de oxidación (o dopado), además cadenas cortas de PEDOT pueden llegar a aparearse en su completitud formando estructuras más rígidas con el PSS y alcanzando una mayor estabilización en comparación a las cadenas más largas que presentan mayor grado de libertad (particularmente en las regiones no apareadas con PSS indicadas con sombreado amarillo en la Figura 7-27b), para las cuales es lógico pensar que es menos probable lograr un apareamiento completo, como se esquematiza pictóricamente en la Figura 7-27b [126].

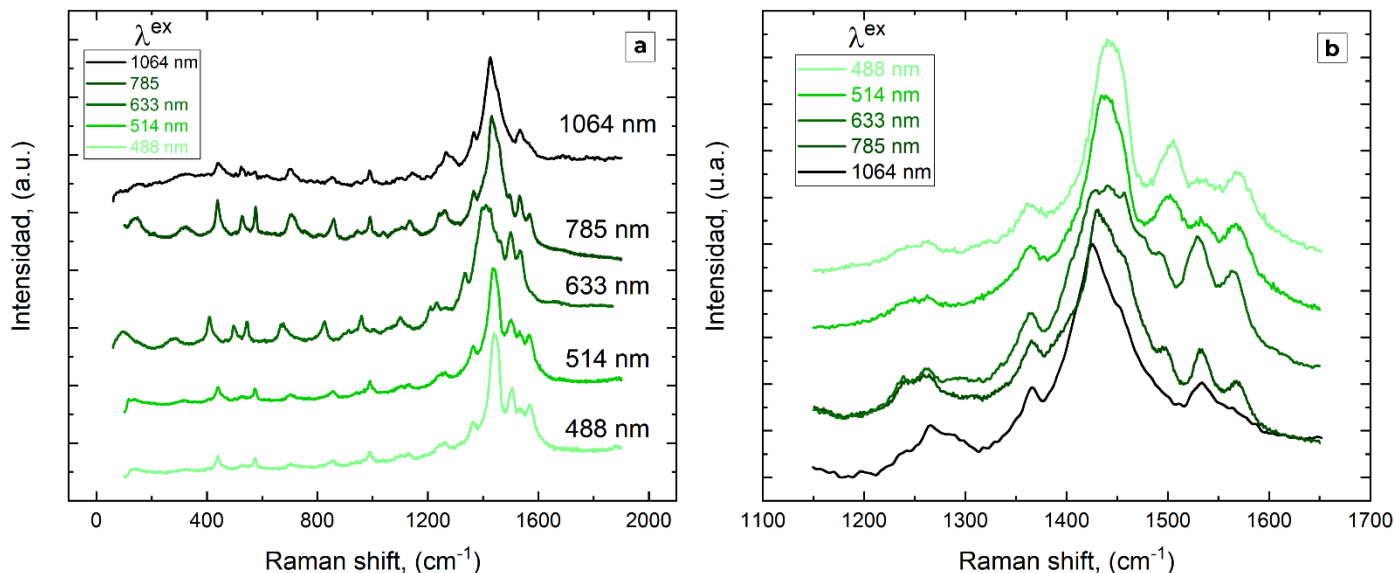


Figura 7-26: Espectro FT-Raman normalizados de PEDOT:PSS disperso en KBr con $\lambda^{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$, 785 nm, 633 nm y 532 nm, 514 nm, 488 nm. (a) Espectros en el rango 100-1900 cm^{-1} . (b) Detalle del modo ECC del PEDOT:PSS.

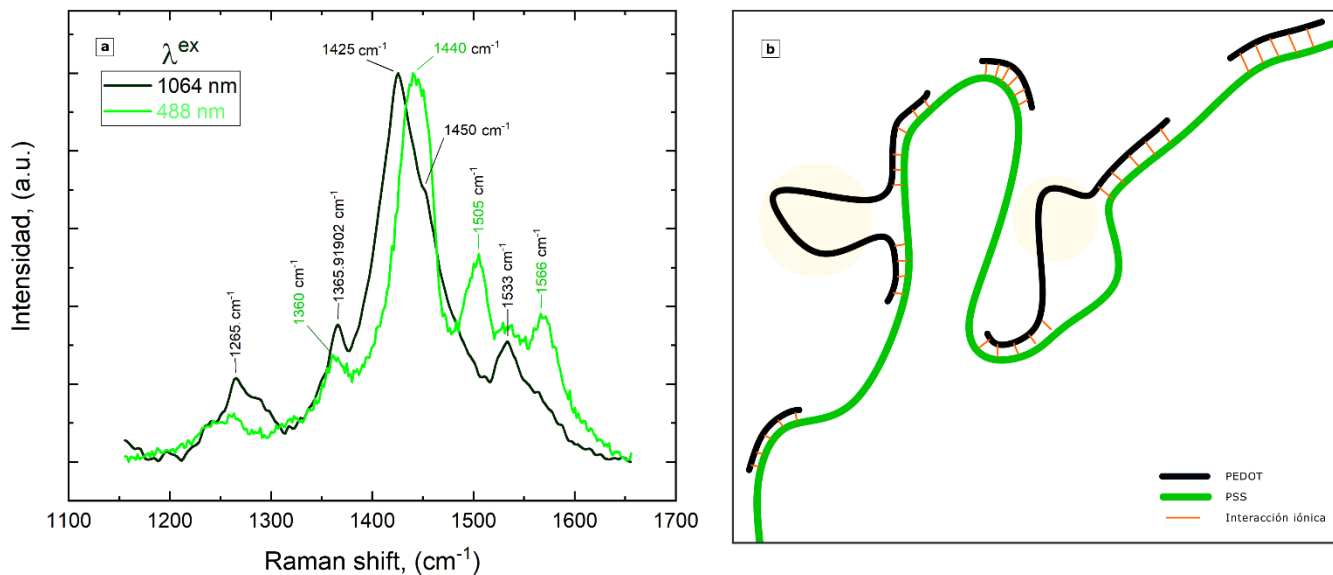


Figura 7-27: (a) Espectro FT-Raman normalizados del modo ECC de PEDOT:PSS disperso en KBr con $\lambda^{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$ y 488 nm. (b) Esquema de cadenas de PEDOT completa y parcialmente apareadas con PSS.

Para el modo ECC del PEDOT:PSS adquirido con $\lambda^{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$ también se realizó el ajuste múltiple no lineal, para conocer la contribución de los distintos modos a cada una de las bandas observadas en el espectro Raman y así establecer el nivel de dopado en el PEDOT:PSS.

A partir del ajuste realizado surge un resultado llamativo: el estiramiento simétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ muestra una baja contribución de la vibración c (línea celeste) en comparación al mismo modo observado para PEDOT (Figura 7-20) y PEDOT:DBS (Figura 7-24). Esto indica que la vibración del modo simétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ es menos lo cual puede deberse al apareamiento del PEDOT dopado con el PSS formando una estructura de mayor rigidez [126], [226].

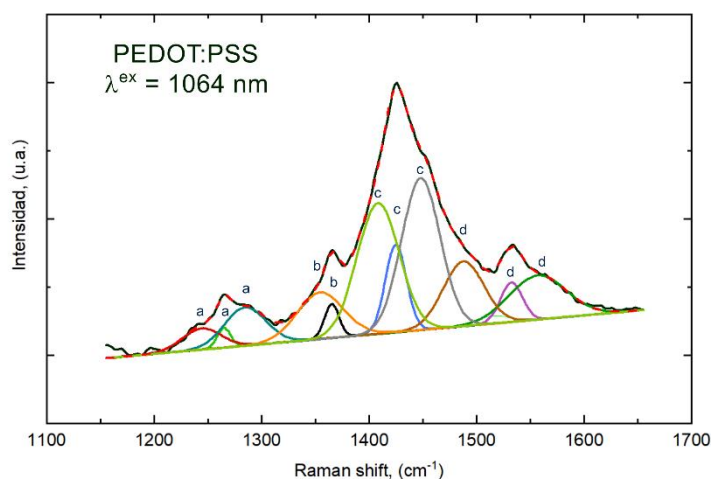


Figura 7-28: Ajuste del modo ECC de PEDOT:PSS disperso en KBr obtenido con $\lambda^{ex} = 1064$ nm.

Tabla 7-10: Parámetros obtenidos de los modos c obtenidos a partir del ajuste de los modos Raman ECC del PEDOT, PEDOT:DBS-3h. y PEDOT:PSS.

Modos c	PEDOT		PEDOT:DBS-3h		PEDOT:PSS	
	Máx. (cm ⁻¹)	Área (u.a.)	Máx. (cm ⁻¹)	Área (u.a.)	Máx. (cm ⁻¹)	Área (u.a.)
Verde	1399	0,2850	1396	0,2996	1408	0,4158
Celeste	1428	0,3475	1425	0,3008	1424	0,1398
Gris	1453	0,3675	1449	0,3996	1448	0,4444
A_{ver}/A_{cel}	0,82		1,00		1,3	

En la Tabla 7-10 se comparan las posiciones e intensidades de las bandas c (verde, celeste y gris) de las Figuras 7-20, 7-24 y 7-28, obtenidos a partir de los ajustes de los modos ECC del PEDOT; PEDOT:DBS-3h, PEDOT:DBS-1s y PEDOT:PSS. Llamativamente, sobresale la relación de áreas (A_{ver}/A_{cel}) del PEDOT:PSS respecto de las de PEDOT y PEDOT:DBS. Este resultado indica un menor dopado en el PEDOT asociado al PSS, sin embargo, se debe considerar la poca homogeneidad en el dopado de este polímero antes mencionada. Es probable que las cadenas más largas, más intensificadas en el espectro dado su mayor número monómeros y mayor conjugación,

sean las más reducidas, en cambio las cadenas más cortas y menos intensificadas en el espectro podrían ser las más oxidadas.

En la Figura 7-29 y en la Tabla 7-11 se comparan las señales de PEDOT, PEDOT:DBS y PEDOT:PSS $\lambda^{\text{ex}} = 1064$ nm. A esta longitud de onda resuenan las cadenas más largas de cada material. Al realizar la comparación se observan diferencias en cuanto a las intensidades relativas y posiciones de las bandas Raman de los polímeros. Se observa un angostamiento del modo principal hacia menor energía lo que sugiere que en presencia de DBSA y PSS aumenta la longitud de conjugación, lo que sugiere que el DBS y el PSS favorecen la polimerización. El dopado con DBS o PSS también afectó la posición e intensidad de las bandas a ~ 1528 cm^{-1} del PEDOT, lo que sugiere que dentro de la población de cadenas poliméricas las de mayor longitud de conjugación estarían más oxidadas que las del PEDOT solo.

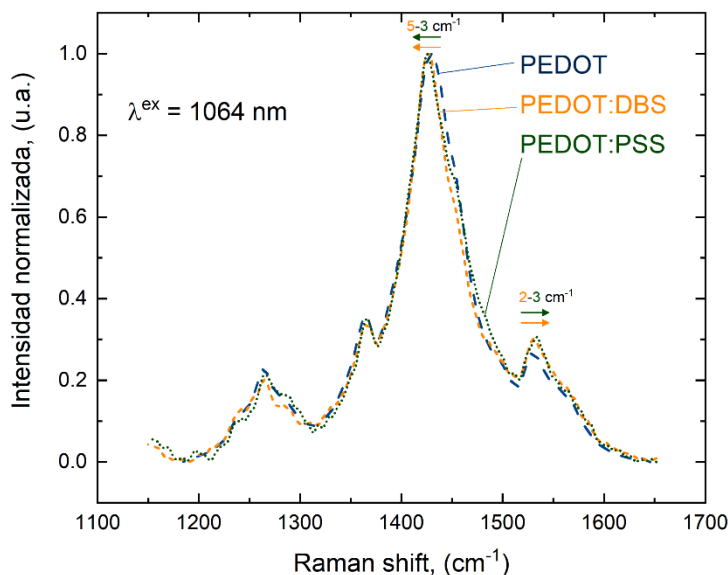


Figura 7-29: Modo ECC normalizado de PEDOT solo y dopado con DBS y PSS determinados con $\lambda^{\text{ex}} = 1064$ nm.

Tabla 7-11: Principales modos vibracionales de PEDOT, PEDOT:DBS y PEDOT:PSS determinados con $\lambda^{ex} = 1064$ nm.

PEDOT	Modos Raman (cm ⁻¹)		PEDOT PSS
	PEDOT:DBS 3h	1s	
1555	-	1577	-
1528	1530	1532	1532
1430	1426	1428	1428
1364	1366	1364	1366
1266	1266	1264	1266
1140	1144	1148	1144
1101	1107	1096	1107
989	991	989	991
943	945	943	-
856	858	856	850
700	704	700	704
576	574	574	-
526	526	524	526
441	439	439	441

Los estudios realizados hasta este punto revelaron la complejidad y variedad de diferencias estructurales en las cadenas de polímero en las síntesis en presencia de DBS y PSS. En la próxima sección, la complejidad se incrementa al incorporar NPM de distinta naturaleza.

Con el objetivo facilitar la interpretación de los efectos en la estructura del PEDOT y cómo se reflejan en el perfil del modo ECC, se elaboró un esquema que resume las variaciones en posición e intensidad relativa de las bandas Raman a partir de la información bibliográfica [110], [126], [172], [251], [256]–[260], de los cálculos realizados por DFT, y teniendo en cuenta los cambios observados para PEDOT preparado con distintos contraiones (DBS y PSS) y distintos tiempos de polimerización. El esquema se presenta en la Figura 7-30.

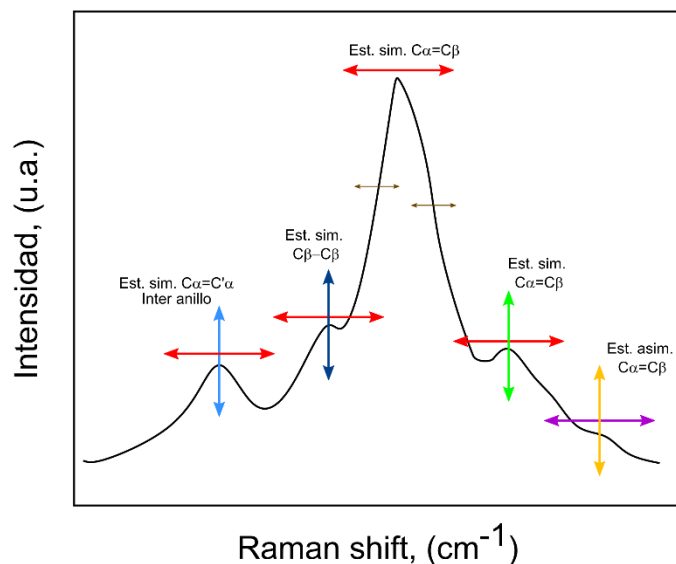


Figura 7-30: Esquema pictórico de los cambios en intensidades relativas y posición de los picos Raman del modo ECC del PEDOT en los distintos materiales.

En términos generales, los cambios en posición, indicados con flechas rojas y violeta sugieren cambios en el dopado, en general, un corrimiento a menor energía indica un estado más reducido o menos dopado, y a mayor energía uno más oxidado o dopado [110].

A su vez los cambios en el ancho del modo ECC (acompañado de corrimientos también) podrían indicar cambios en la longitud de conjugación efectiva (que pueden atribuirse a una mayor longitud de la cadena) [126]. En general, para un polímero estos cambios son más sutiles que los cambios observados en oligómeros [129].

Un ensanchamiento del modo ECC sugiere un dopado no homogéneo dentro de la familia de cadenas intensificadas por la λ^{ex} empleada.

Desplazamientos del modo ECC observados con distinta λ^{ex} serían indicadores de un dopado no homogéneo entre los distintos conjuntos de cadenas que difieren en la longitud conjugación.

Si bien este análisis, puede incurrir en una sobre-simplificación de los posibles cambios presentes en PEDOT, será de mucha utilidad a la hora de realizar una primera interpretación del efecto de la inclusión de las NPM en el polímero al preparar los compositos.

7.4. Raman de los materiales compuestos

Hasta ahora se caracterizaron las NPM y los polímeros conductores por separado, con el fin de comprender las respuestas Raman de los precursores de los materiales compuestos. En esta sección se presenta la caracterización de Raman y Raman resonantes empleando distintas longitudes de excitación de los materiales compuestos basados en PEDOT y distintos tipos de NPM, considerando el análisis y discusión de los modos Raman tanto experimentales como teóricos realizada en las secciones anteriores.

7.4.1. Raman de PEDOT:DBS-Fe_{1-x}Fe₂O₄

En la Figura 7-31 se presentan los espectros Raman de los compositos PEDOT:DBS-Fe₃O₄ (preparados en condiciones diluidas) obtenidos con $\lambda^{\text{ex}} = 633$ nm. Un primer resultado que se extrae de los espectros es que no se observaron señales correspondientes al DBSA o a las NPM de Fe₃O₄. En particular, las señales de las NPM se esperaban en las posiciones indicadas con barras verdes de la Figura 7-31b. Esto, como fue mencionado con anterioridad para el caso del PEDOT:DBS y PEDOT:PSS, se debe principalmente a que los modos colectivos Raman del PEDOT presentan intensidades sumamente elevadas y enmascaran la señal del DBS y de las NPM. Es por ello que los análisis Raman de los compositos se centran en analizar los cambios en la estructura del PEDOT para comprender el efecto de las NPM. Por ello, en la presente sección son especialmente relevantes los análisis realizados en las Secciones 7.3.1 y 7.3.2.

En el espectro Raman del composito PEDOT:DBS-Fe₃O₄, al igual que en los espectros del polímero solo, el modo ECC se destaca del resto de las señales Raman.

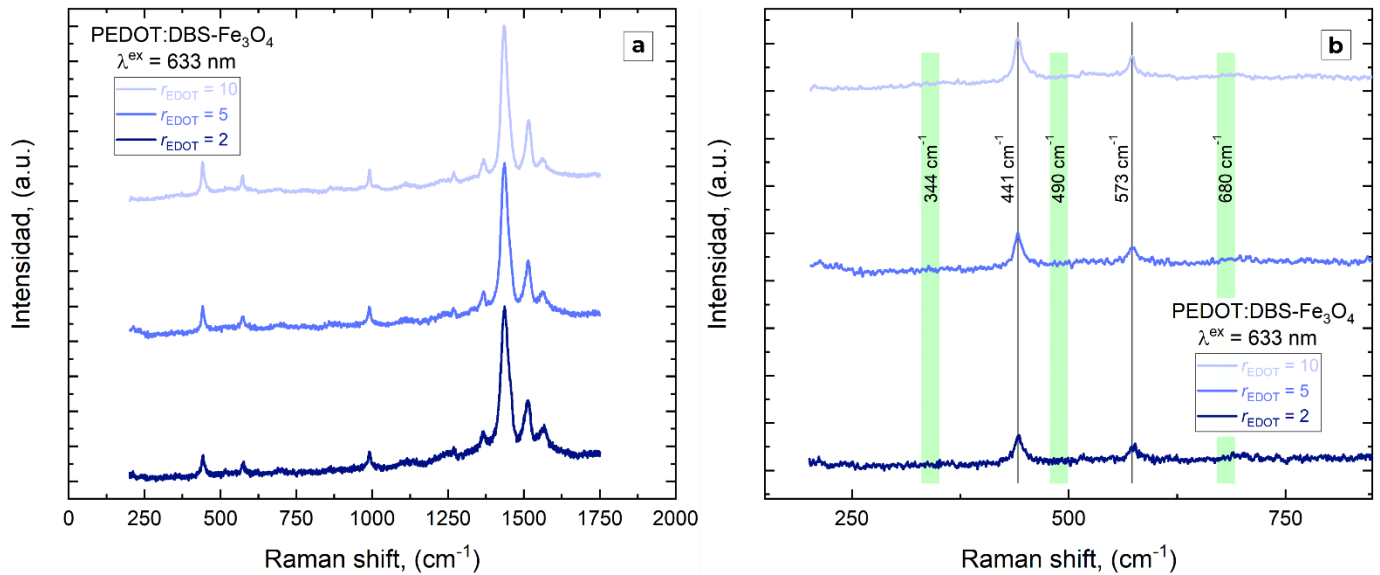


Figura 7-31: Espectros Raman normalizados respecto de la señal del máximo de los composites PEDOT:DBS-Fe₃O₄ preparados con $r_{\text{EDOT},d} = 2, 5$ y 10 , obtenidos con $\lambda^{\text{ex}} = 633$ nm. (a) Espectros en el rango 200-1750 cm^{-1} . (b) Espectros en el rango 200-900 cm^{-1} .

En la Figura 7-32 se presentan los modos ECC normalizados medidos con $\lambda^{\text{ex}} = 633$ nm de los composites PEDOT:DBS-Fe₃O₄ preparados con $r_{\text{EDOT},d} = 2, 5$ y 10 y del PEDOT:DBS obtenido en las mismas condiciones que los composites, pero sin el agregado de las NPM.

El modo ECC de los composites con magnetita es muy distinto al perfil Raman del PEDOT:DBS preparado en las mismas condiciones que los composites, pero sin el agregado de las NPM. Principalmente, se observan cambios en la intensidad de las bandas Raman del modo ECC, pero también un desplazamiento a menor energía del estiramiento simétrico C_β-C_β (observados entre 1515 cm^{-1} y 1528 cm^{-1} en la Figura 7-32). Estos resultados ponen en evidencia que las NPM afectan considerablemente la estructura del polímero.

El cambio en el ancho del modo ECC puede atribuirse a cambios en la homogeneidad del dopado del polímero, como ya se mencionó anteriormente [256], [258]. La incorporación de las NPM resulta en un modo ECC más angosto (en particular, se angosta la banda más intensa), lo cual indicaría un polímero con un nivel de dopado más homogéneo. El cambio en el ancho del pico principal es relativamente simétrico, por lo que es posible que con las NPM el sistema posea un grado de dopado intermedio respecto del PEDOT:DBS. Estos resultados sugieren, entonces, una variación en el dopado redox del PEDOT al estar presentes las NPM. Como se vio en el Capítulo 4 (Sección 4.2.3), la conductividad eléctrica de los composites PEDOT:DBS-Fe₃O₄ resultó bastante menor a la esperada por la GEM, y en la discusión correspondiente se mencionó que una de las posibles causas

podía ser, justamente, un cambio en el dopado redox del PEDOT. En particular, a partir de este estudio por Raman, se ve que las NPM reducirían el dopado redox del PEDOT, observación que está de acuerdo con un polímero más reducido y, por lo tanto, menos conductor. A su vez, esto también parece estar de acuerdo con lo observado por FTIR (Sección 4.2.2.3), ya que un PEDOT menos dopado (o más reducido) es consistente con una mayor proporción de estructuras aromáticas en comparación a las quinoides. Por otro lado, la presencia de un dopado más homogéneo y definido, puede deberse a la redox interna entre el Fe(II) y el Fe(III) presente en la magnetita, puesto que al interactuar el PEDOT con las NPM puede participar de esta transferencia de carga, estabilizando al polímero en un estado redox particular, en analogía a lo ya reportado para composites de Fe₃O₄ y PPY [172].

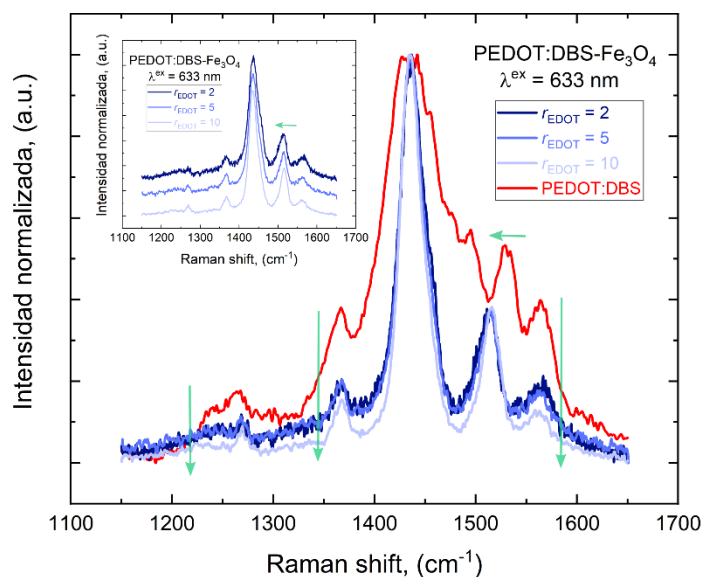


Figura 7-32: Modos ECC normalizados medidos con $\lambda^{\text{ex}} = 633 \text{ nm}$ del PEDOT:DBS y los composites PEDOT:DBS-Fe₃O₄ preparados con $r_{\text{EDOT},d} = 2, 5$ y 10 . *Inset:* espectros normalizados desplazados en el eje Y con el objetivo de facilitar la comparación.

Comparando los composites de PEDOT:DBS-Fe₃O₄ preparados con $r_{\text{EDOT},d} = 2, 5$ y 10 se encuentra que las señales Raman son similares entre sí, si bien se encuentran cambios sutiles en la posición del modo simétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ sugerentes de diferencias en el dopado, estas serían pequeñas.

Con el objetivo de estudiar el efecto de la concentración de reactivos empleada en la preparación de los composites PEDOT:DBS-Fe₃O₄ en la estructura del PEDOT, se presentan en la Figura 7-33 los modos ECC normalizados obtenidos para los materiales con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y 10.

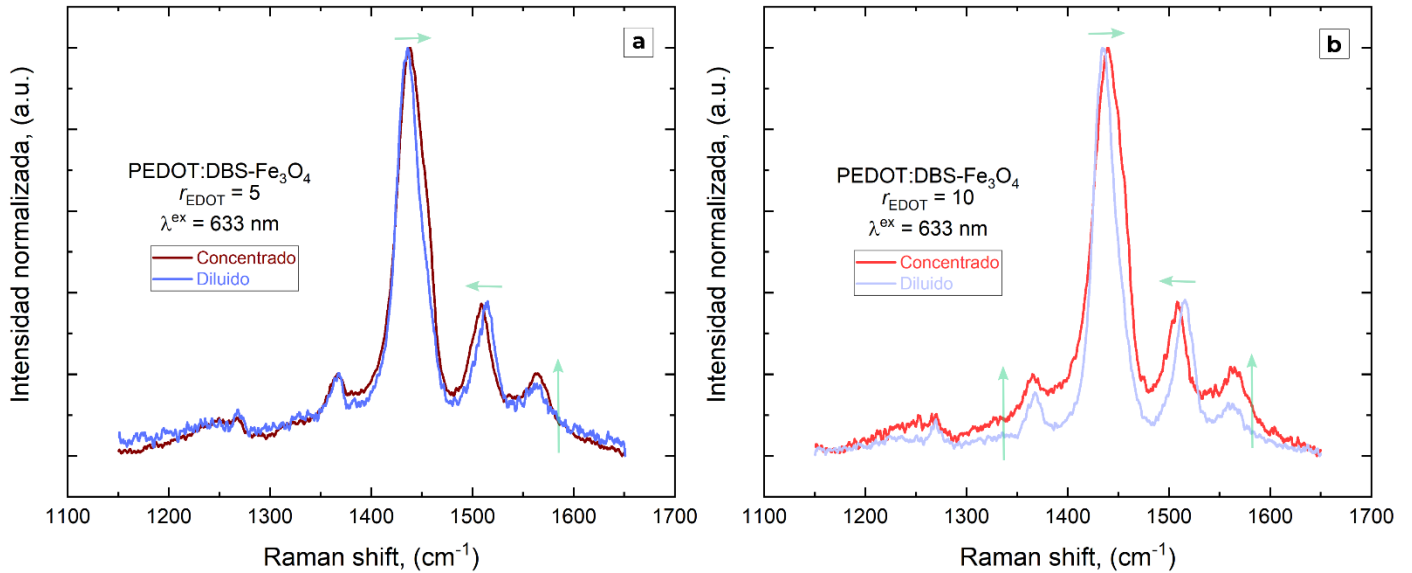


Figura 7-33: Modos ECC normalizados medidos con $\lambda^{\text{ex}} = 633$ nm de los composites PEDOT:DBS-Fe₃O₄ obtenidos en condiciones diluidas y concentradas, preparados con (a) $r_{\text{EDOT}} = 5$ y (b) $r_{\text{EDOT}} = 10$.

Un análisis rápido de la Figura 7-33 permite observar dos cambios importantes respecto de las posiciones de las bandas Raman. El primero, es que las bandas a 1428 cm⁻¹, correspondientes con el estiramiento simétrico del modo C_α=C_β, se desplaza y se ensancha asimétricamente hacia mayores energías al aumentar la concentración de los reactivos en la síntesis de los composites. El segundo es que el estiramiento simétrico C_α=C_β (a 1515 cm⁻¹) se corre a menores energías (a 1507 cm⁻¹). Estos cambios sugieren que, al incrementar la concentración total de reactivos en la preparación de los composites, se obtienen cadenas con mayor longitud de conjugación y mayor dopado en el caso de los composites preparados con condiciones concentradas. Este resultado es consistente con el incremento en la conductividad observado para los composites obtenidos en condiciones concentradas respecto de las diluidas, puesto que, en general, una mayor longitud de conjugación y un mayor nivel de dopado mejora el transporte de cargas.

Continuando el análisis, en la Figura 7-34 se comparan los modos ECC de los composites preparados con $r_{\text{EDOT},c} = 5$ y 10 en condiciones concentradas. Es sumamente interesante que los modos se superponen el uno con el otro,

a diferencia de lo observado en el caso diluido, si bien un pequeño corrimiento al rojo puede detectarse para el estiramiento simétrico del modo $C_{\alpha}=C_{\beta}$, con el aumento de r_{EDOT} , en sintonía con lo observado en el caso diluido. Comparando los cambios en los modos ECC en condiciones concentradas, variar el r_{EDOT} no afecta significativamente el dopado. Dicho de otra forma, el efecto en el r_{EDOT} en el dopado del PEDOT cobra mayor relevancia cuando se realiza la síntesis en condiciones diluidas. Esto puede deberse a que, en la síntesis diluida, hay una mayor proporción del polímero en contacto con las NPM, a diferencia de los materiales obtenidos en condiciones concentradas donde se observaron regiones de composito dominadas por polímero, sin NPM en la cercanía (Sección 4.3.1). En síntesis, esto pone en manifiesto que al momento de sintonizar las propiedades variando el r_{EDOT} es mejor optar por una síntesis en condiciones diluidas.

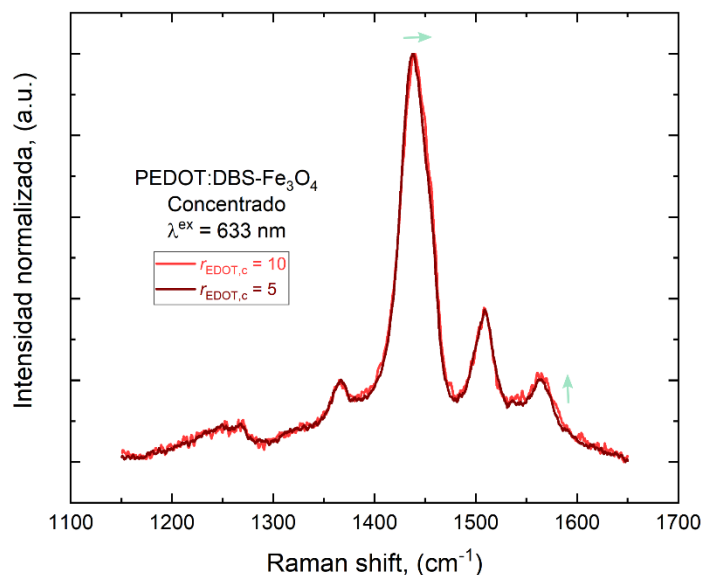


Figura 7-34: Modo ECC normalizados medidos con $\lambda^{\text{ex}} = 633 \text{ nm}$ de los compositos PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 obtenidos en condiciones concentradas, preparados con $r_{\text{EDOT}} = 5$ y $r_{\text{EDOT}} = 10$.

Considerando los compositos obtenidos con las NPM de magnetita subestequiométrica, en la Figura 7-35 se presentan los modos ECC de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 , PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$, PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$, y PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (todos preparados con $r_{\text{EDOT}} = 2$). Desde el punto de vista del dopado del polímero en los compositos con NPM con $x = 0; 0,05$ y $0,15$ no se observan cambios significativos en las bandas del modo ECC lo que sugiere que los compositos presentan un nivel de dopado similar, independientemente de la identidad de la NPM. En el caso del composito con NPM con $x = 0,30$ (PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$) se observa un corrimiento a menor energía del modo correspondiente al estiramiento simétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ de 1515 cm^{-1} (para PEDOT:DBS- Fe_3O_4)

a 1508 cm^{-1} (para PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$), el polímero se encuentra más reducido (menos dopado) en estas condiciones. Esto sugiere que, en el caso más extremo estudiado, que corresponde a las NPM subestequiométricas con $x = 0,30$, la disminución de la proporción Fe(III)/Fe(II) en las mismas afectaría significativamente la redox interna en las NPM y, junto con esto, la transferencia de carga con el PEDOT [56].

Con los resultados presentados hasta ahora, se observó un fuerte efecto de la incorporación de las NPM en la estructura del polímero en el compuesto, y a su vez que los cambios estructurales pueden depender de la identidad de las NPM.

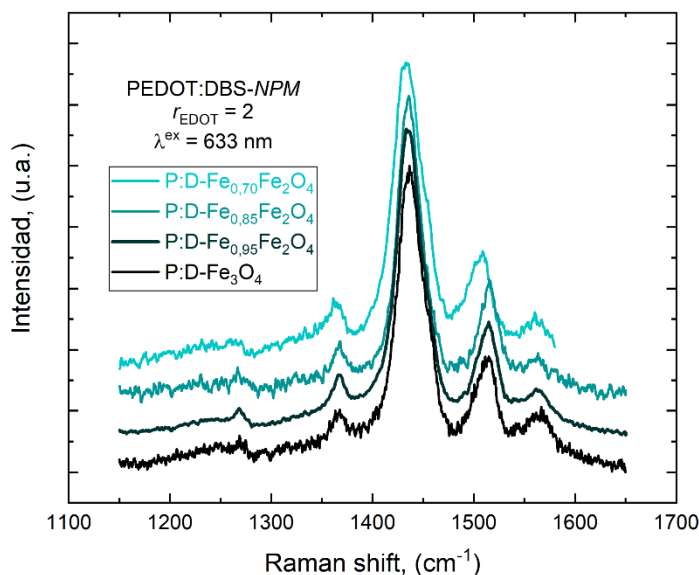


Figura 7-35: Modo ECC normalizados medidos con $\lambda^{\text{ex}} = 633\text{ nm}$ de los composites PEDOT:DBS- Fe_3O_4 , PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$, PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$, PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{0,70}\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparados con $r_{\text{EDOT}} = 2$.

7.4.2. Raman de PEDOT:DBS- CoFe_2O_4

En la presente sección se presentará el análisis de los espectros Raman, con énfasis en el modo ECC, de los composites de PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 . Inicialmente se compara PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 con el compuesto de PEDOT:DBS- Fe_3O_4 y PEDOT:DBS- $\text{Co}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Luego se presenta el efecto de variar la r_{EDOT} .

En la Figura 7-36 se presentan los modos ECC, obtenidos con $\lambda^{\text{ex}} = 633\text{ cm}^{-1}$, del PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 , PEDOT:DBS- Fe_3O_4 y PEDOT:DBS- $\text{Co}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Un primer análisis muestra que los composites de

PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ y PEDOT:DBS-Co_{0,60}Fe_{0,40}Fe₂O₄ presentan un perfil Raman similar entre sí, pero notablemente diferente del PEDOT:DBS-Fe₃O₄ y del PEDOT:DBS sin NPM.

Dichas diferencias sugieren que el PEDOT en los compositos presenta un nivel de dopado diferente según el tipo de NPM empleada. En el caso de los compositos con CoFe₂O₄ (donde la diferencia radica en tener Co(II) en lugar de Fe(II)) el polímero se encuentra con un grado de dopado menor, es decir, menos oxidado que en los compositos de PEDOT:DBS-Fe₃O₄. El PEDOT:DBS-Fe₃O₄ se encuentra más dopado que el PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ pero menos que el PEDOT:DBS sin NPM. La diferencia con el espectro del PEDOT:DBS marca la influencia de las NPM en la estructura del polímero. Respecto del modo ECC del composito con NPM mixtas de Fe(II) y Co(II) se observa superposición con el modo ECC del composito PEDOT:DBS-CoFe₂O₄, lo cual sugiere una mayor semejanza estructural con ese composito.

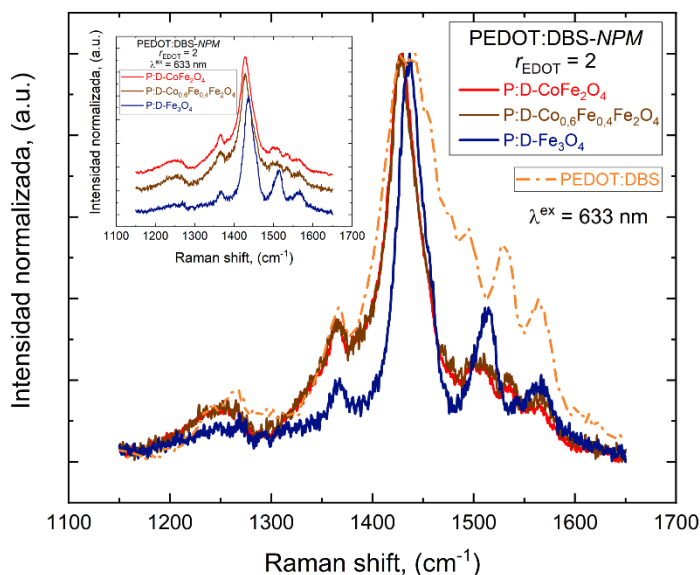


Figura 7-36: Modos ECC normalizados medidos con $\lambda^{\text{ex}} = 633 \text{ nm}$ de los compositos PEDOT:DBS-CoFe₂O₄, PEDOT:DBS-Fe₃O₄ y PEDOT:DBS-Co_{0,60}Fe_{0,40}Fe₂O₄ preparados con $r_{\text{EDOT}} = 2$. También se incluye el modo ECC del PEDOT:DBS con fines comparativos.

A continuación, se profundizará en el análisis, realizando un estudio del efecto del r_{EDOT} en la estructura del PEDOT en los compositos. Para ello se presentarán los modos ECC de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ y PEDOT:DBS obtenidos con $\lambda^{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$.

En la Figura 7-37 se presentan los espectros Raman de los composites de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ obtenidos con $r_{\text{EDOT}} = 2, 5$ y 10 y del PEDOT:DBS sin NPM. Un primer análisis rápido muestra que, a diferencia de lo observado para los composites obtenidos con magnetita y magnetitas subestequiométricas, el modo ECC de los composites obtenidos con CoFe₂O₄ es muy similar a los modos ECC del PEDOT:DBS sin NPM. Esto contrasta fuertemente con lo observado a $\lambda^{\text{ex}} = 633$ nm. Cabe recordar, que con $\lambda^{\text{ex}} = 1064$ nm se están intensificando cadenas poliméricas de mayor longitud de conjugación efectiva que en el caso de $\lambda^{\text{ex}} = 633$ nm, y que cuanto mayor es la longitud de conjugación efectiva, menos evidentes podrían ser los cambios esperados en el espectro Raman debido al efecto de las NPM, puesto que cambios en el grado de oxidación de moléculas pequeñas tienen un efecto más fuerte en el espectro que un cambio comparable en cadenas poliméricas grandes donde muchos monómeros dentro de la misma cadena no se verán afectados por el cambio de dopado en otras partes de la molécula. Es por ello que cadenas más cortas con menor homogeneidad en el nivel de dopado, podría presentar modos ECC con mayores diferencias.

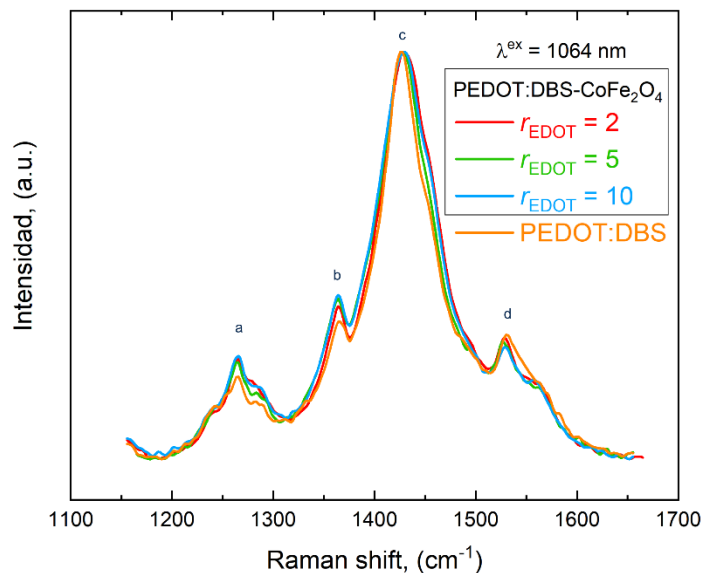


Figura 7-37: Modos ECC normalizados medidos con $\lambda^{\text{ex}} = 1064$ nm de los composites PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ preparados con $r_{\text{EDOT}} = 2, 5$ y 10 y del PEDOT:DBS.

Retomando el análisis del modo ECC, se observó un ensanchamiento de la banda más intensa del modo ECC y cambios en las intensidades relativas de las bandas a 1266 cm⁻¹, 1366 cm⁻¹ y 1530 cm⁻¹ debido a la variación del r_{EDOT} (Figura 7-38). Un cambio similar en las intensidades relativas se halló entre PEDOT:DBS-3h y PEDOT:DBS-1s (Figura 7-23), es decir, aumentar el tiempo de polimerización tuvo un efecto similar en el perfil del modo ECC

que la incorporación de NPM de CoFe_2O_4 (Figura 7-38a). Esto puede deberse al que la presencia de CoFe_2O_4 en el medio de reacción, favorece la polimerización de EDOT, tal cual se comentó en la Sección 5.2. En particular para este cambio es un mayor dopado del polímero en los composites. Además, se observa un corrimiento del modo principal hacia mayor energía al disminuir r_{EDOT} , hecho que sugiere una menor longitud de conjugación cuanto mayor es el contenido de NPM en los composites. Esta menor longitud de conjugación en PEDOT al incorporar NPM podría ser la responsable de la disminución adicional de los valores de conductividad eléctrica observada para estos materiales, en comparación a lo esperado por la GEM, como se vio en el Capítulo 5.

A la vez se observa un fuerte corrimiento del modo principal hacia mayor energía lo que sugiere una menor longitud de conjugación, lo que podría explicar la menor conductividad eléctrica observada para composites con menor r_{EDOT} (Sección 5.2).

En la Figura 7-38a se observa, además, un incremento en la intensidad de los modos $C_\alpha=C_\alpha'$ inter-anillo ($\sim 1266 \text{ cm}^{-1}$) lo cual sugiere que, en los composites, con la presencia de NPM en la matriz polimérica se ve favorecida la formación de estructuras aromáticas por sobre las estructuras quinóideas en el polímero [110].

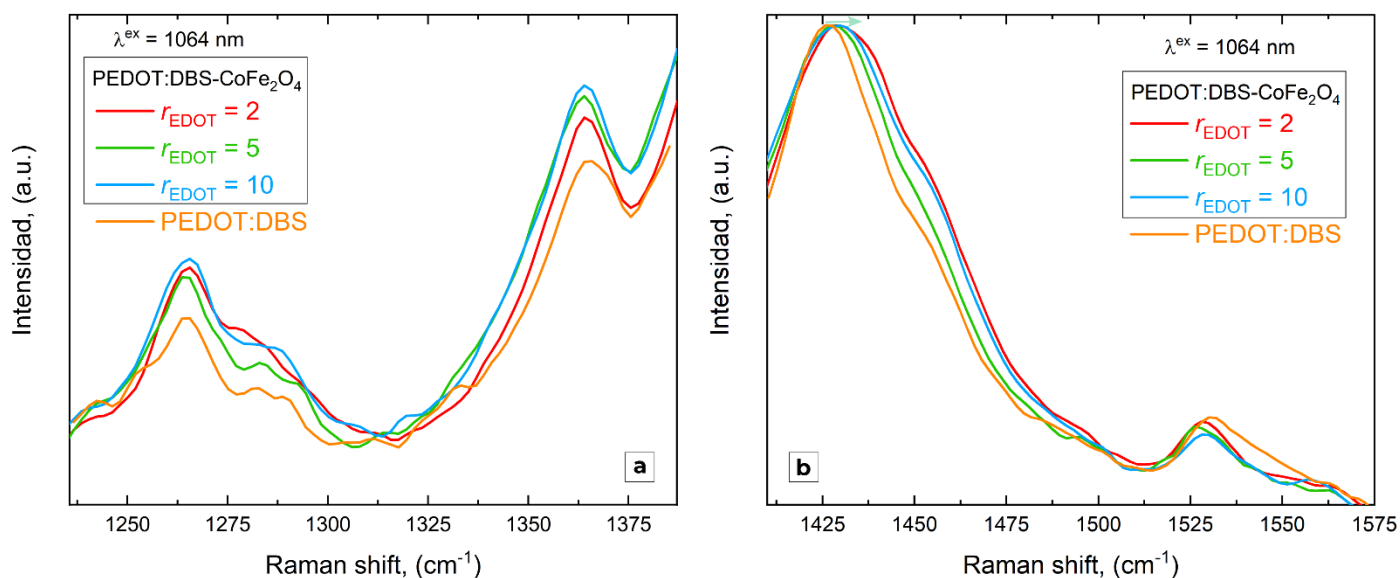


Figura 7-38: Ampliaciones de los modos ECC normalizados medidos con $\lambda^{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$ de los modos correspondientes a: (a) estiramientos $C_\alpha=C_\alpha'$ inter-anillo y (b) estiramientos simétricos $C_\alpha=C_\beta$.

Con todo lo presentado hasta ahora es claro el marcado efecto que ejercen las NPM sobre el polímero conductor en los composites. Las nanoestructuras magnéticas afectan la homogeneidad del polímero, así como también el

dopado y la longitud de la cadena. Esto remarca que el efecto de las NPM en la matriz polimérica se ejerce sobre la génesis misma del material y se conserva en el material resultante.

7.4.2. Raman de PEDOT:PSS-CoFe₂O₄

En la Figura 7-39 se presentan los modos ECC del PEDOT:PSS y los compositos PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ de la fase p preparados con distintos r_{EDOT} (Capítulo 6) y obtenidos con $\lambda^{\text{ex}} = 1064, 633$ y 514 cm^{-1} .

Para los compositos PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ preparados con distintos r_{EDOT} y el polímero PEDOT:PSS (Figura 7-39a y 7-39b) se observó un aumento en la intensidad relativa de la banda $\sim 1364 \text{ cm}^{-1}$ (a $\lambda^{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$ y respecto de PEDOT:PSS sin NPM), correspondiente al estiramiento simétrico $C_{\beta}-C_{\beta}$, comportamiento similar al observado entre PEDOT:DBS-1s y PEDOT:DBS-3h (Figura 7-23) también para compositos de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ obtenidos a distintas r_{EDOT} lo que sugiere un mayor dopado del polímero en los compositos. Además, la incorporación de partículas genera un ensanchamiento de la banda principal hacia menor energía lo cual sugiere que en este caso las NPM favorecen el incremento de la longitud de conjugación en el material resultante (en contraste con lo observado para los compositos obtenidos con las mismas NPM en presencia de DBSA). En particular, se observó un incremento de la intensidad relativa de la señal a 1266 cm^{-1} y 1366 cm^{-1} , y una disminución de la señal a 1532 cm^{-1} y, por otro lado, un corrimiento al rojo de 6 cm^{-1} para las bandas a 1266 cm^{-1} y 1532 cm^{-1} , mientras que las bandas a 1366 cm^{-1} y 1428 cm^{-1} no se desplazan (ni a mayor ni a menor energía) significativamente. Estos resultados muestran que el efecto de las NPM en el dopado puede variar dependiendo del empleo de PSS o DBSA en la preparación de los materiales.

El estudio Raman empleando $\lambda^{\text{ex}} = 633 \text{ nm}$ (Figura 7-39c y 7-39d) y 514 nm ((Figura 7-39e y 7-39f), de los compositos de PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ de la fase p obtenidos con distintos r_{EDOT} , revela cambios pequeños en las intensidades relativas de los compositos con respecto al PEDOT:PSS. Los cambios observados para Raman resonante con λ^{ex} menores, que intensifican la señal de cadenas poliméricas con menor longitud de conjugación efectiva, muestran poca variación en los modos ECC con el r_{EDOT} respecto de lo observado a $\lambda^{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$. Esto sugiere que las NPM se encuentran principalmente asociadas a cadenas largas de polímero, y no a las cadenas cortas, lo cual concuerda con que las NPM favorecen la polimerización. Esta interpretación podría explicar el incremento en un orden de magnitud en la conductividad eléctrica observada del PEDOT:PSS-CoFe₂O₄ respecto del PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ (ambos preparados con $r_{\text{EDOT}} = 2$): $5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ para el composito obtenido en presencia de PSS y $2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ para el composito obtenido en presencia de DBSA.

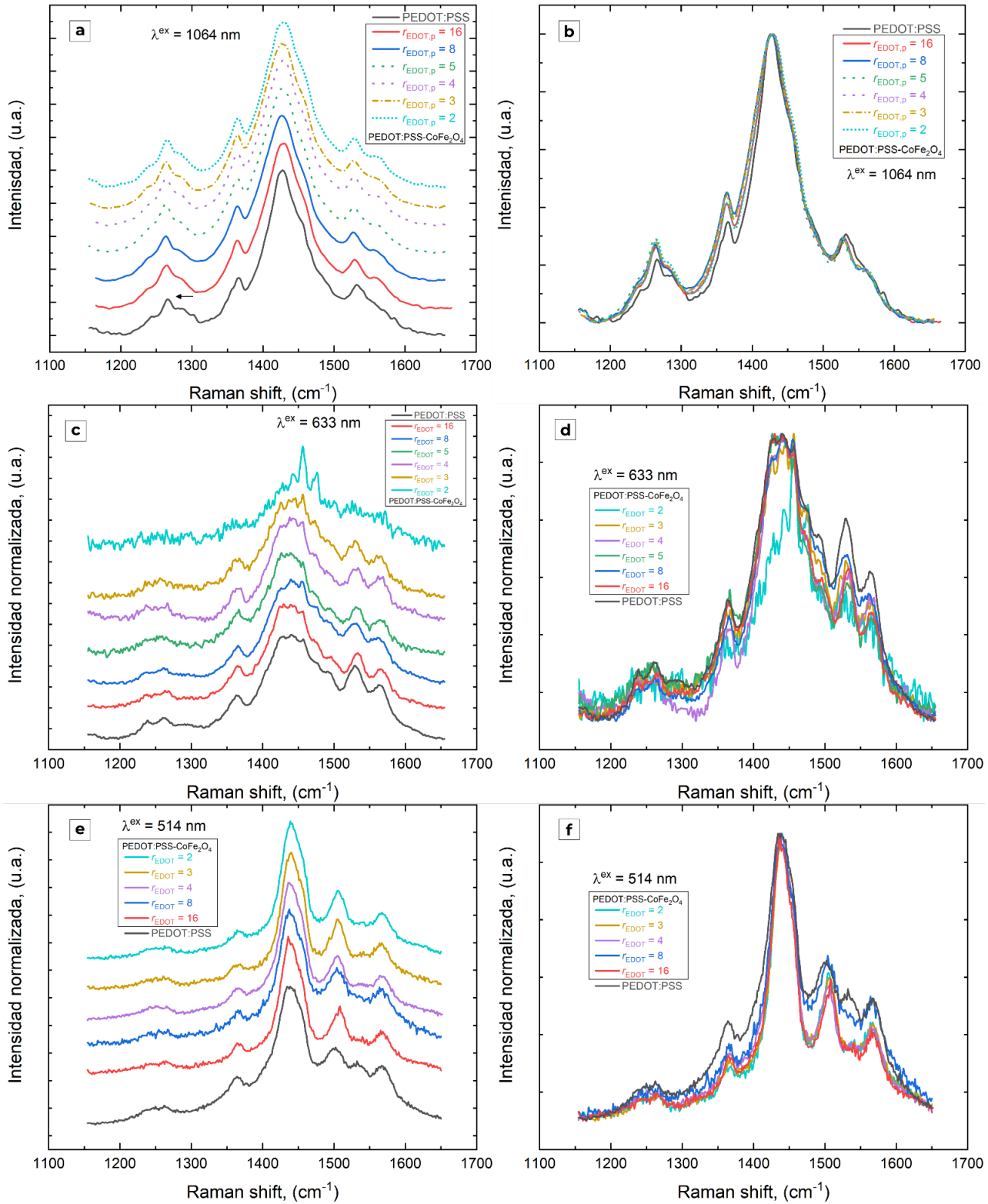


Figura 7-39: Modos ECC normalizados medidos con (a) y (b) $\lambda^{ex} = 1064$ nm, (c) y (d) $\lambda^{ex} = 633$ nm y (e) y (f) $\lambda^{ex} = 514$ nm. A la izquierda se muestran los modos ECC desplazados en el eje Y para facilitar la comparación. A la derecha se muestran los modos ECC normalizados superpuestos.

Finalmente, a lo largo del capítulo se presentó una caracterización Raman exhaustiva de las familias de materiales estudiados en la tesis: NPM, polímeros y composites. Respecto de las NPM se logró estudiar la integridad de las fases. Se encontró que las NPM de Fe_3O_4 podría estar constituida por una mezcla entre magnetita y maghemita, y que la proporción de maghemita aumenta con el incremento de las vacancias.

Para los polímeros se encontró que PEDOT:DBS y PEDOT:PSS presentan distinto nivel de dopado entre sí, y diferente del PEDOT solo.

Como se mencionó más arriba, las nanoestructuras magnéticas afectaron la homogeneidad del polímero, así como también el dopado y la longitud de la cadena. Estos cambios en el dopado y en la longitud de cadena de PEDOT en los composites con NPM estarían indicando que hay cierta interacción entre ambos componentes. Dicha interacción podría depender de la presencia de PSS o DBSA, con lo cual es posible sintonizar también la interacción entre las NPM y el PEDOT, con vistas a obtener materiales que presenten mayor/menor dopado y longitud de conjugación.

Estos resultados complementan las caracterizaciones realizadas en capítulos anteriores, permitiendo tener una visión integral de estos materiales que fueron estudiados desde, distintos ángulos, incluyendo caracterizaciones que se enfocan en las perspectivas de las NPM o del polímero conductor.

7.5. Conclusiones y perspectivas del Capítulo 7

Los estudios Raman y Raman resonante, arrojaron que las NPM afectan tanto la conjugación efectiva del PEDOT en los compositos, como el nivel de dopado del mismo. Además, que el empleo de distintas NPM afecta de distinta manera al polímero en los compositos. Por otro lado, se evaluó el efecto del DBSA y el PSS, y el tiempo de reacción en la polimerización, lo que permitió lograr un mejor entendimiento de la estructura del polímero conductor, desde las unidades básicas calculadas por DFT para comprender los modos vibracionales, hasta en entornos complejos, dentro de los compositos.

A su vez, estos resultados sirvieron de base para comprender mejor las propiedades eléctricas de los polímeros y compositos presentadas en Capítulos anteriores.

Raman demostró ser una herramienta útil para la estructura del PEDOT sin NPM, obtenido con distintos aditivos (DBS y PSS) y en los compositos. Para lograr estos objetivos fue fundamental complementar la caracterización experimental con estudios teóricos (por cálculos DFT), y bibliográficos de la temática.

Estos resultados refuerzan la hipótesis que entre el polímero y las NPM hay una interacción, puesto que la incorporación de NPM indudablemente afecta la estructura del polímero siendo más que la mera mezcla física de los componentes, y que dicha interacción puede ser controlada desde la síntesis.

Capítulo 8

MAGNETORRESISTENCIA

8.1. Presentación del Capítulo 8

En los Capítulos 4 a 6 se presentaron distintas familias de materiales compuestos analizados mediante distintas técnicas con el objetivo de elucidar la relación entre las variables de síntesis y las características y propiedades de los compositos. Para ello, cada capítulo, y sección, se enfocó en determinadas variables de las síntesis de los compositos. En el Capítulo 7 se rompió con esta estructura de presentación y se presentaron resultados desde el punto de vista de una técnica de caracterización en particular (Raman) y se realizó un estudio transversal a todas las familias de materiales presentadas con anterioridad, comparaciones entre sí sistemas de distintas familias. El presente capítulo mantiene la línea del capítulo anterior, pero en vez de centrarse en una técnica de caracterización se enfoca en una propiedad de los materiales, la magnetorresistencia. En particular se centra en la respuesta de estos materiales. A lo largo del capítulo se compararán los comportamientos magnetorresistivos de las distintas familias de materiales compuestos ampliamente caracterizados y comentados en los capítulos anteriores. De esta manera se buscó dar un enfoque integral, desde la mayor cantidad de ángulos posibles a el estudio de estos materiales compuestos. También, en este capítulo se detallan los aspectos técnicos asociados a la determinación de la magnetorresistencia.

8.2. Detalles experimentales de las mediciones de MR: diseño y fabricación de pastilleros

Con el fin de estudiar los efectos de campos magnéticos en la conductividad eléctrica de los composites se diseñaron y fabricaron a lo largo de la tesis dos pastilleros y una cámara estanca. Cada uno de estos elementos fue diseñado con el objetivo de optimizar las medidas de magnetorresistencia y superar las dificultades que surgieron durante el estudio del efecto del campo magnético en la resistencia de los materiales compuestos. Los diseños y detalles de los pastilleros fabricados, y la cámara estanca se muestran en las Figuras 8-1, 8-2 y 8-3.

En primer lugar, se diseñó y construyó un pastillero de PTFE (teflón) con contactos de oro y resorte de bronce como se presenta en la Figura 8-1a. Este pastillero permite la medición a dos puntas de polvos compactados (presión empleada $\geq 1-1,5 \text{ Kgf/cm}^2$) entre contactos (discos) de oro, soldados con estaño a conectores de cobre. Para garantizar el contacto eléctrico se empleó un resorte de bronce para el cual se verificó que la fuerza elástica del mismo no se vea modificada al aplicar un campo magnético. Denominaremos este pastillero como "P-Au". El pastillero consta de un pistón de teflón que se remueve para cargar los materiales en polvo, y luego se coloca y se compacta entre los contactos de oro obteniendo una pastilla de la muestra a medir, según se esquematiza en la Figura 8-1b. Para reducir la influencia de la variación de la temperatura en la determinación de la resistencia eléctrica, se colocó el pastillero dentro de un contenedor cerrado de espuma de polietileno, dentro del cual no se detectaron cambios significativos de la temperatura durante la medición. El detalle del pastillero en su contenedor puede verse en la Figura 8-1ai. Previo al uso del pastillero, el mismo fue sometido a sucesivos lavados por ultrasonicación y un enjuague final con etanol para favorecer el secado.

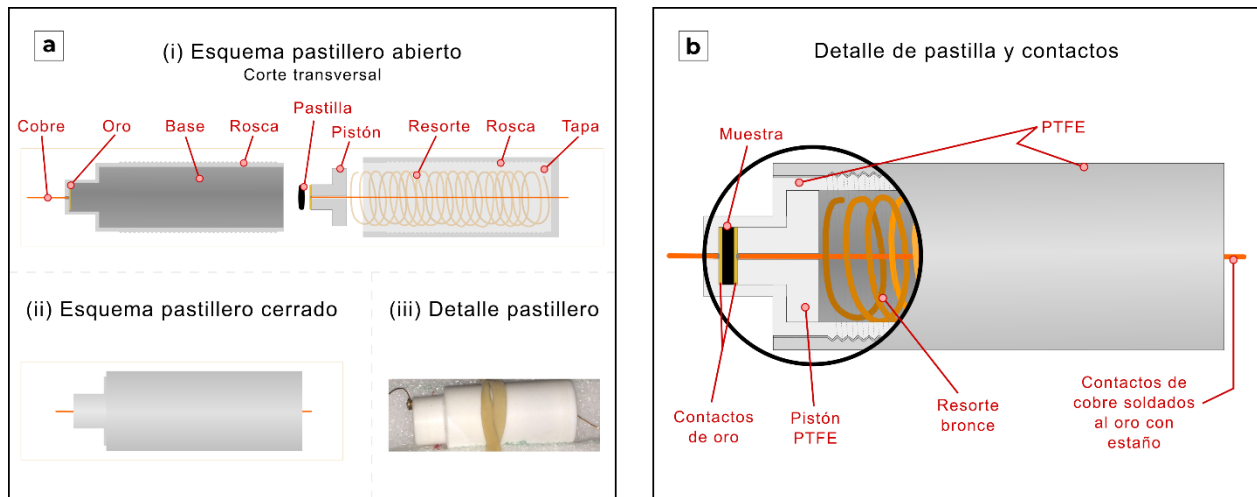


Figura 8-1: Esquemas del pastillero de teflón con contactos de oro y resorte de bronce empleado para la determinación de la magnetorresistencia a temperatura ambiente. (a) Esquema general y detalle del pastillero. (b) Corte transversal del pastillero con el detalle de la pastilla y los contactos de oro.

En segundo lugar, se diseñó y construyó un pastillero de polioximetileno (POM o delrin) con pistones y contactos de bronce (~ 5 mm), como se presenta en la Figura 8-2. Denominaremos este pastillero como “P-Bro”. El empleo de polioximetileno, POM, (un polímero de alta dureza) y bronce permitió mejorar la compactación de las pastillas admitiendo el uso de una prensa hidráulica en su elaboración (presión empleada $\geq 50\text{Kgf/cm}^2$). De esta manera, se mejoró la integridad de las pastillas y el contacto eléctrico. Los pistones de bronce empleados fueron pulidos con alúmina previo a la determinación y sometidos a lavados bajo ultrasonificación. El pulido, resulta en el acortamiento del pistón lo que le da una vida útil limitada. A su vez, la vida útil del pistón de bronce se ve reducida aún más por el aplastamiento y deformación de este al someterlo a la presión de la prensa hidráulica como se esquematiza en la Figura 8-2bi. Por este motivo, a lo largo de la tesis se tornearon varios pistones. También, se fabricaron juegos de pistones de bronce y cilindros de POM de diámetro reducido (~ 2 mm), con el objetivo de facilitar la medida de aquellos materiales para los cuales se dispone de poca cantidad.

Para los dos pastilleros presentados hasta ahora, se determinó el espesor de las pastillas luego de realizada la medida, empleando un micrómetro.

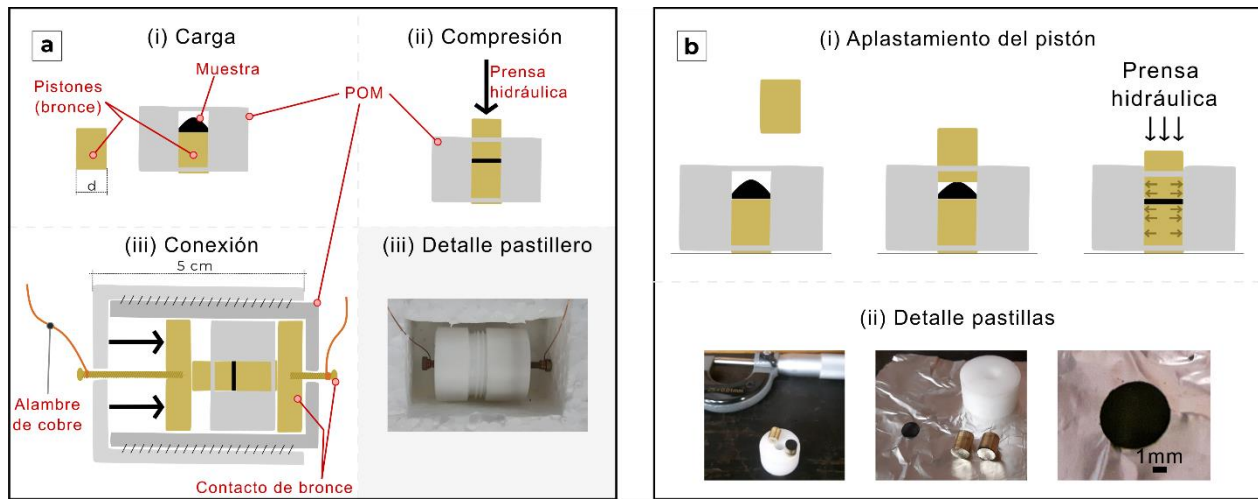


Figura 8-2: Diseño de pastillero P-Bro de bronce y POM. (a) Detalle de la (i) carga, (ii) compresión, (iii) conexión y (iv) ubicación del pastillero en el contenedor. (b) (i) Esquema que ilustra el aplastamiento del pistón que resulta en su acortamiento y (ii) detalle de pastillas obtenidas por presión.

En tercer lugar, se diseñó y fabricó una cámara estanca de resina epoxi, con el objetivo de realizar las determinaciones de la resistencia en ausencia y en presencia de campo magnético externo, a atmósfera y presión constantes. La cámara estanca fabricada se presenta en la Figura 8-3. El uso de resina epoxi permitió que los contactos puedan atravesar la pared del contenedor sin perjuicio de la hermeticidad. Para la fabricación de la cámara se volcó resina epoxi en moldes especialmente diseñados para tal fin, en los cuales se sujetaron los elementos que atravesarían la pared del contenedor. Se construyeron dos piezas encastrables, tapa y contenedor, y se incluyeron 6 contactos de cobre lo cual permite realizar mediciones empleando métodos de medición a 2 y 4 puntas, a la vez de conectar sensores (por ejemplo, de presión y/o temperatura) dentro de la cámara (ver detalle en Figura 8-3a). Para asegurar la hermeticidad se incluyeron dos *o-Rings* para los cuales se tornearon las hendiduras sobre la tapa de la cámara, según los requerimientos especificados para los *o-Rings*. Se fabricó un *clamp* por impresión 3D para fijar la posición de la tapa de la cámara durante la medición, y un soporte para sujetar la pieza (ver detalle en Figura 8-3biii). Los contactos de cobre que atraviesan la pared de la cámara fueron soldados con estaño a un cable UTP para facilitar la conexión al equipo de medición.

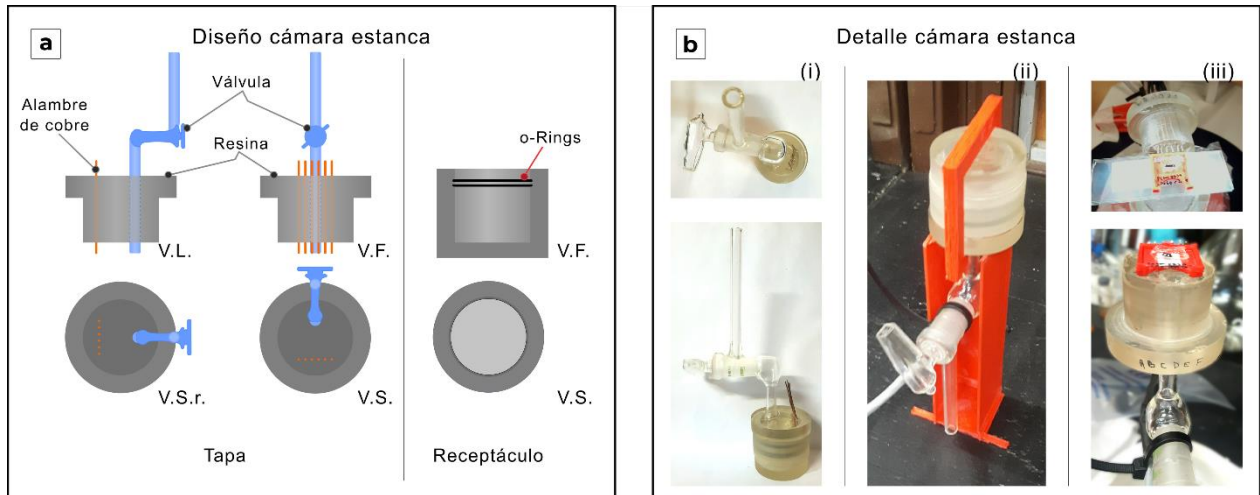


Figura 8-3: Diseño de la cámara estanca (a) Diseño de la tapa y el receptáculo. (b) (i) Detalle de la cámara estanca, (ii) detalle de la cámara con el *clamp* y el soporte y (iii) detalle del portamuestra y la muestra en la cámara.

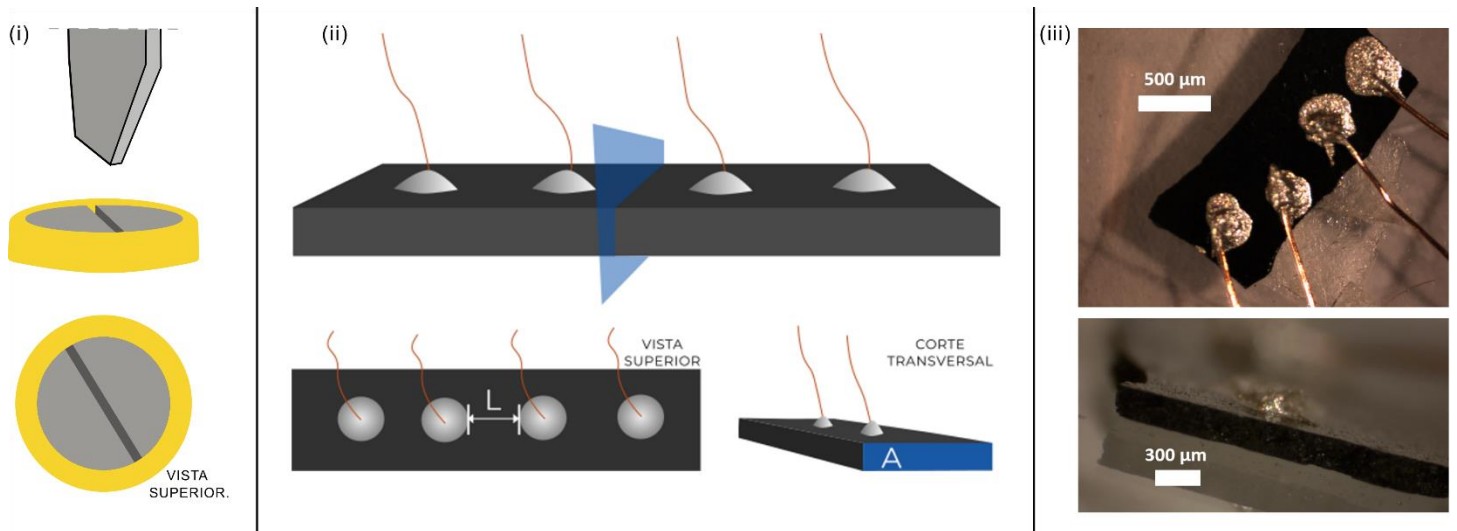


Figura 8-4: (i) Molde y pistón pastillas con forma de paralelepípedos, (ii) esquema de la pastilla con los contactos de plata adheridos a la muestra y a los alambre de cobre y (iii) detalle de pastillas fabricadas desde una vista superior (arriba) y del perfil (abajo).

Para realizar las mediciones de magnetorresistencia en la cámara estanca se fabricaron pastillas con forma de paralelepípedos por compresión en prensa hidráulica (presión empleada $\geq 50\text{Kg/cm}^2$) sobre un molde y un

pistón de acero cromo-vanadio, una aleación de alta dureza como se esquematiza en la Figura 8-4i. Los paralelepípedos fueron sujetos sobre un cubreobjetos empleando una cinta bifásica y montados en la cámara estanca sobre un portamuestra impreso en ácido poliláctico o PLA (ver detalle en Figura 8-3biii). Los contactos fueron adheridos a la muestra empleando pegamento de plata, bajo la lupa (magnificación 50X). Esta preparación es más delicada que la de los pastilleros empleados para medir a dos puntas. Denominaremos “P-Ag” a este dispositivo de medición que consiste en la cámara estanca y las pastillas con 4 contactos de plata. En la Tabla 8-1 se resumen las características de los tres dispositivos empleados en la medición.

Tabla 8-1: Detalles de los pastilleros (P-Au y P-Bro) y la cámara estanca (P-Ag).

Dispositivo	Contactos	Terminales	Estanco	Presión	Montaje de la muestra
P-Au	Oro	2	No	~ 1-1,5 Kgf/cm ²	Sencilla
P-Bro	Bronce	2	No	> 50 Kgf/cm ²	Sencilla
P-Ag	Plata	4	Si	> 50 Kgf/cm ²	Compleja

Para la aplicación del campo externo se emplearon dos electroimanes: un Varían y un LakeShore. El electroimán Varían alcanza campos máximos de hasta 0,7 T mantenidos en el tiempo y el LakeShore superiores a 1 T, si bien en general se realizaron las caracterizaciones a menores campos para evitar el sobrecalentamiento del equipo. El magnetómetro Varían permite variar el campo aplicado cada 45 segundos y el LakeShore permite aplicar programas de campo (rampas y pulsos). Las determinaciones de resistencia eléctrica fueron realizadas empleando alternativamente un potenciómetro TQ3/4 o un multímetro Keithley 2614B.

Entonces, para realizar la medición de resistencia en función del campo magnético aplicado, los pastilleros o la cámara estanca se posicionaron en el entrehierro del electroimán según se esquematiza en la Figura 8-5, sujeta por un soporte (de espuma de polietileno o PLA según el dispositivo).

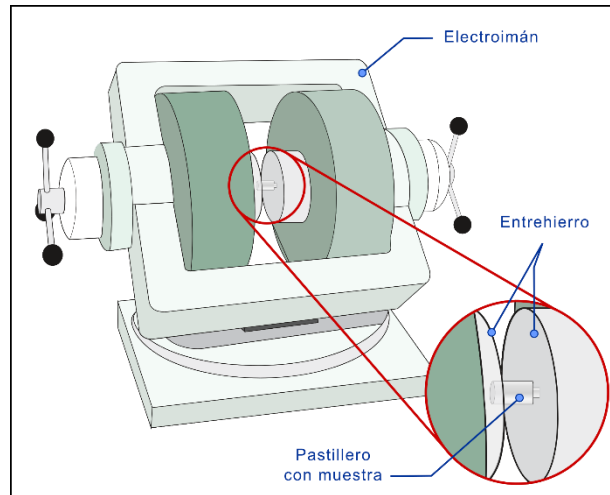


Figura 8-5: Disposición del pastillero en el entrehierro del electroimán.

Hasta este punto se describieron los arreglos experimentales dando detalle de las construcción de distintos dispositivos empleados para estudiar la respuesta magnetorresistiva. En la siguiente sección se presentarán los resultados de la determinación de la MR.

8.3. Efecto de la relación de monómero en la magnetorresistencia de los compositos.

Inicialmente, se presentarán las primeras medidas realizadas, empleando el pastillero P-Au y el electroimán Varian. Los materiales estudiados en estas condiciones fueron: PEDOT:DBS-3h, materiales compuestos basados en PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12), y materiales compuestos basados en polipirrol y NPM de CoFe₂O₄(pH=12) preparados con y sin DBSA notados como PPY-CoFe₂O₄ y PPY:DBS-CoFe₂O₄.

Previo a iniciar la medición de las MR, los compositos fueron desmagnetizados empleando el protocolo de desmagnetización indicado en la Sección 3.2.9. En el caso del PEDOT:DBS sin NPM no se aplicó el protocolo de desmagnetización, por tratarse de un material esencialmente no magnético. Una vez cargada la muestra y desmagnetizada, se determinó la resistencia eléctrica en función del campo magnético externo aplicado. Para ello, se varió el campo siguiendo el programa de campo indicado en la Figura 8-6a. Inicialmente, se adquirió una mayor cantidad de puntos a campo bajo con el objetivo de mejorar la resolución de la magnetorresistencia del material en torno al valor de campo coercitivo de las NPM. Es importante aclarar que cada campo aplicado se mantuvo durante 45 s entre variaciones. En ese tiempo se determinó la resistencia DC empleando un TQ3, implementando un filtro pasabajos electrónico para evitar el ruido de alta frecuencia, y promediando las medidas de los últimos 30 segundos antes de variar el campo. Se calculó la magnetorresistencia porcentual a cada campo magnético aplicado, según la Ecuación (2-14).

Las MR % obtenidas a temperatura ambiente en función del campo magnético externo aplicado de las muestras PEDOT:DBS sin NPM y de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) preparados con distintas $r_{\text{PEDOT,d}}$, se muestran en la Figura 8-6b.

Un primer análisis de la Figura 8-6b, revela una MR % ruidosa y negativa para el PEDOT:DBS sin NPM, y positiva, con mayor relación señal : ruido, para los materiales compuestos. A su vez, a menor $r_{\text{PEDOT,d}}$ (es decir, mayor contenido de NPM) mayor es la MR % obtenida. En particular, para compositos de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH=12) preparados con $r_{\text{PEDOT,d}} = 2$ puede observarse la mayor MR % alcanzada, y, además, pueden encontrarse tres regímenes magnetorresistivos con el campo aplicado: a campos bajos <0,05 T, la MR % muestra un comportamiento lineal; para campos aplicados de magnitud intermedia (entre 0,09 y 0,20 T) se observa una saturación de la señal, y para campos aplicados $\geq 0,20$ T la señal magnetorresistiva decrece con el campo aplicado. Para los compositos con $r_{\text{PEDOT,d}} = 5,0$ y $8,0$ se observa un régimen lineal más pequeño. Para el composito PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH=12) preparado con $r_{\text{PEDOT,d}} = 2$ se alcanzaron valores máximos para la MR% de ~ 1 %. Es

decir, estos primeros resultados sugieren la presencia de un efecto magnetorresistivo en los composites PEDOT:DBS-CoFe₂O₄, cuya magnitud aumenta con el contenido de NPM en los composites.

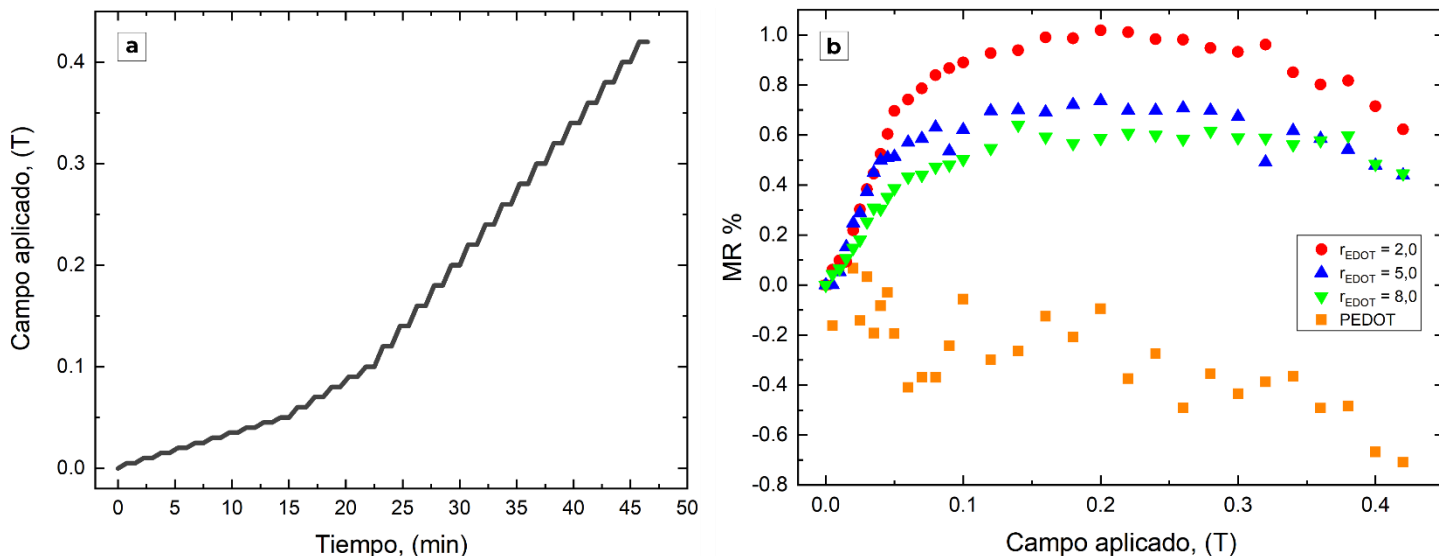


Figura 8-6: (a) Programa de campo magnético empleado en la medición de la MR % con el pastillero P-Au. (b) Respuestas MR % halladas para PEDOT:DBS sin NPM, y los composites PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) con $r_{EDOT,d} = 2; 5$ y 8 determinadas con el pastillero P-Au.

El mismo arreglo experimental empleado para la determinación de la MR % de composites PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH=12) se empleó para la caracterización de PPY-CoFe₂O₄(pH=12) y PPY:DBS-CoFe₂O₄(pH=12) preparados con distintas relaciones molares pirrol (PY) : ferrita (denominada r_{PY}) con la diferencia particular que para PPY-CoFe₂O₄(pH=12) a partir de los 0,3 T y hasta los 0,7 T se aplicaron saltos de campo de 0,1 T. Las MR % obtenidas se presentan en la Figura 8-7.

Para el composito de PPY:DBS-CoFe₂O₄ $r_{PY} = 0,5$ se alcanzaron valores de MR % cercanos al 80 % sin llegar a saturar en el rango de campo aplicado, en cambio para composites PPY-CoFe₂O₄ obtenidos con $r_{PY} = 0,5$ la MR % aumentó hasta alcanzar una *plateau* para campos \geq que 0,5 T, alcanzando valores de MR % del 20 %. Para composites con $r_{PY} > 0,5$ % las MR% determinadas fueron pequeñas en comparación al composito obtenido con $r_{PY} = 0,5$, y no se observó una tendencia con el r_{PY} empleado para la síntesis (que en parte puede debe a que la $r_{PY} > 0,5$ no modula bien el contenido de polímero en los composites, obteniéndose materiales con gran cantidad de polímero [163]. Lo que destaca del resultado anterior, es que sólo para cantidades muy pequeñas de PPY la MR se dispara considerablemente.

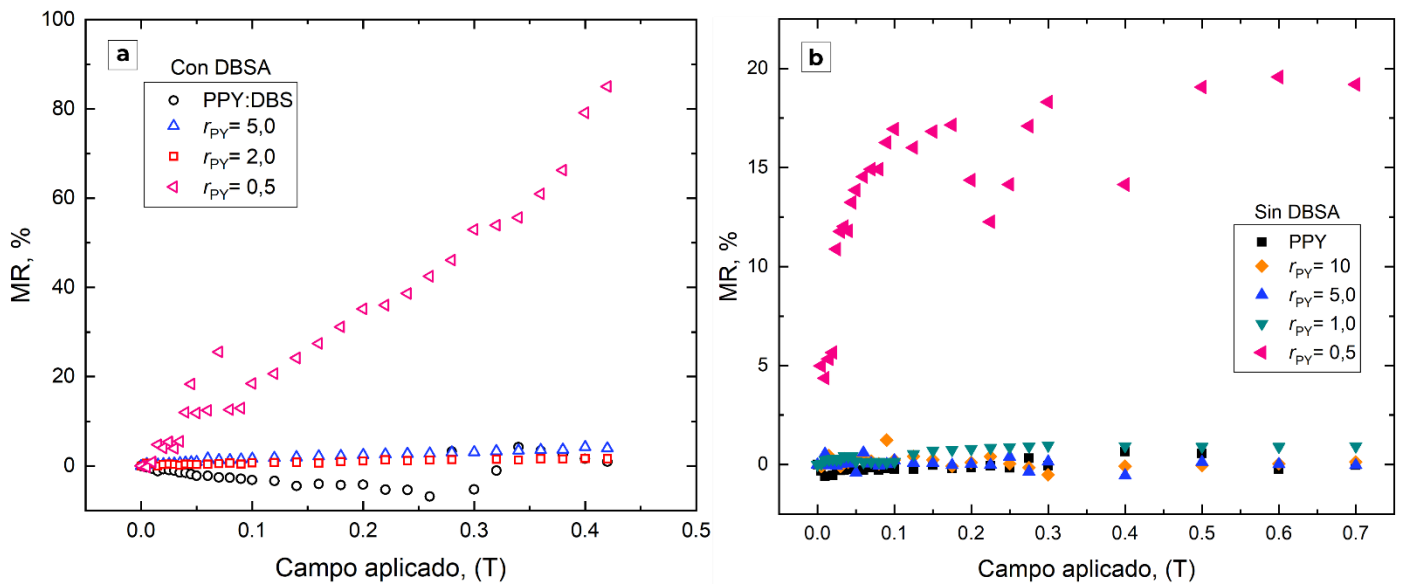


Figura 8-7: Magnetorresistencias porcentuales de PPY, PPY:DBS, PPY-CoFe₂O₄(pH=12) y PPY:DBS-CoFe₂O₄(pH=12) preparados con distintos r_{PY} .

Con el objetivo de descartar que en la MR observada haya contribución del efecto Hall [261], se determinó la dependencia de la MR con el ángulo de campo magnético aplicado pues es sabido que el efecto Hall puede ocurrir cuando el campo eléctrico es perpendicular al campo magnético. Se realizaron mediciones de la conductividad en presencia de campo magnético en configuración paralela y perpendicular. Para ello, se dispuso el pastillero a 0° (paralelo) o a 90° (perpendicular), respecto del campo magnético aplicado, en el entrehierro del magnetómetro como se ilustra en la Figura 8-8a.

A diferencia de las mediciones de MR presentadas hasta ahora, en este caso se empleó un Magnetómetro LakeShore, aplicando rampas de campo, a la vez que se determinaba la resistencia eléctrica de la pastilla. Para ello, se aplicaron rampas de campo hasta 0,7 T, y se determinó la resistencia de los materiales a intervalos de 0,1 s empleando un potenciostato TQ4 (ver Sección 3.2.8). Luego, se varió la orientación de la pastilla con respecto al campo magnético (de paralela a perpendicular) y se aplicó nuevamente el programa de campo. Finalmente se continuó la medición manteniendo la muestra en el entrehierro a campo nulo. La Figura 8-8b presenta el cambio en la resistencia de una pastilla de compuesto de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 2) preparado con $r_{PEDOT,c} = 2$, al pasar de la configuración paralela (Figura 8-8b, 0 min < t < 21 min) a perpendicular (Figura 8-8b, 21 min < t < 40 min) y, finalmente retirar el campo magnético aplicado.

La resistencia del material en el tiempo mostró dos tipos de evolución temporal con el campo: una evolución lenta, con tiempo característico τ_L , y una respuesta rápida a la aplicación del campo (resaltada con círculos amarillo claro en la Figura 8-8b), con tiempo característico τ_R (Figura 8-8b). A su vez, al retirar el campo magnético, se halló una relajación lenta de la resistencia, con tiempo característico τ_D , siendo esto un resultado no esperado. Por otro lado, cuando se lleva a campo $H = 0$ (Figura 8-8b, $t > 40$ min), se ve una deriva negativa de la resistencia del material. Esta deriva muestra un decaimiento exponencial, como se muestra en la (Figura 8-8c).

Respecto del cambio de la respuesta rápida que se observa al aplicar un campo magnético externo, en la Figura 8-8d se presentan las variaciones de resistencias normalizadas (entre 0 y 1) en el tiempo (líneas azul y roja), al aplicar el campo magnético según el programa representado por la línea gris. Para ambas respuestas, se corrigió la contribución de la señal obtenida teniendo en cuenta la respuesta lenta con su tiempo característico τ_L . Es posible notar que las respuestas magnetorresistivas con τ_R en configuración paralela o perpendicular, presentan el mismo perfil, con un mínimo en la resistencia a campo nulo. Entonces, se encontró que la respuesta rápida es independiente del ángulo entre el campo magnético y el campo eléctrico (Figura 8-8d). Esto indica que el cambio en la resistencia con el campo magnético aplicado se debe principalmente a las características de los materiales estudiados, y que el efecto Hall, de estar presente, no contribuye de manera significativa al comportamiento observado.

A partir del análisis de la Figura 8-8d es posible afirmar que la MR % de los compositos basados en PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH=12) es positiva, independiente del signo y el ángulo del campo aplicado. El hecho de que la MR sea positiva ya se había observado en la Figura 8-6b para los compositos de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH=12) preparados con $r_{\text{PEDOT,d}} = 2; 5$ y 8 , empleando otro protocolo de medición.

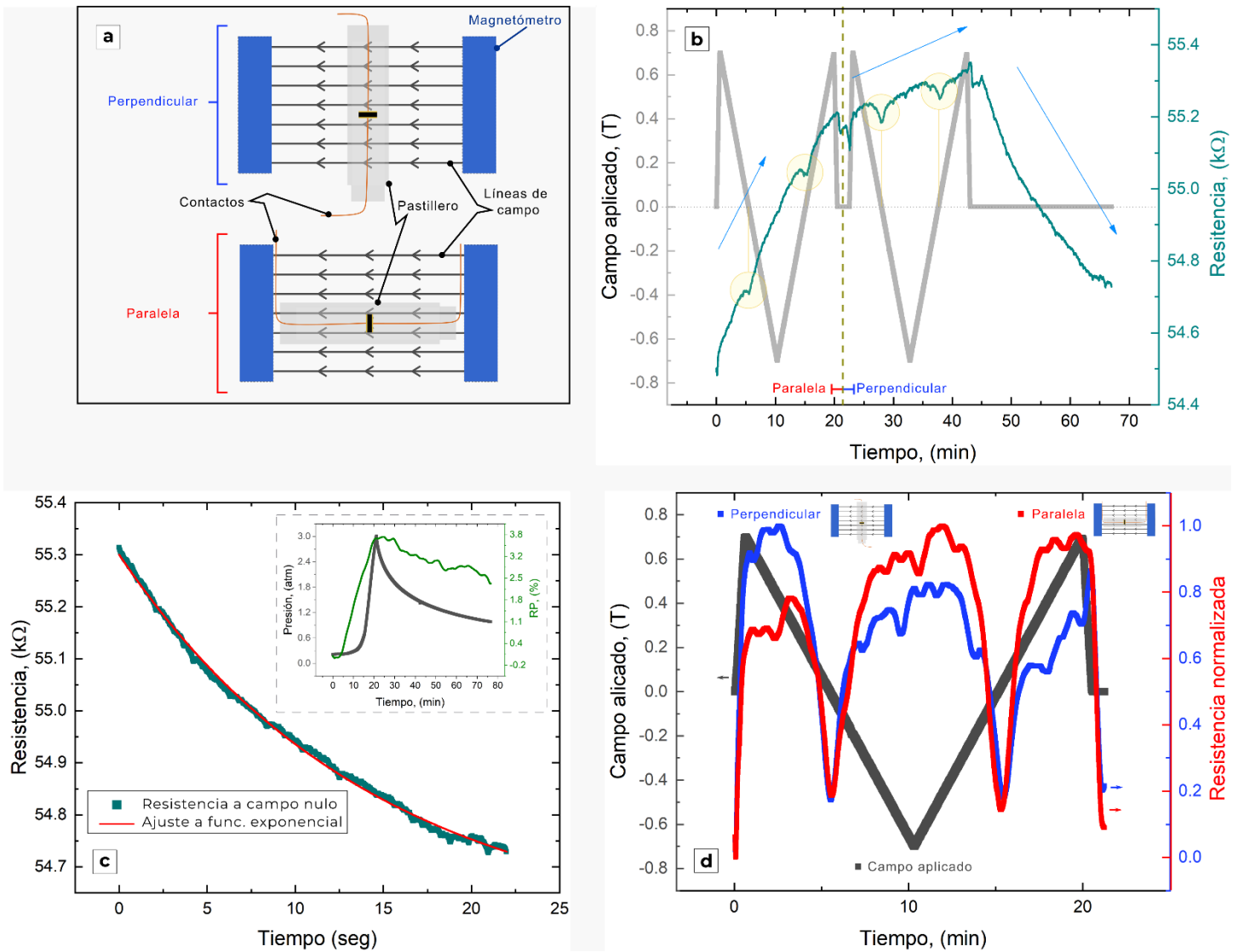


Figura 8-8: (a) Posicionamiento del pastillero P-Ag dentro del campo magnético en configuración perpendicular y paralela considerando el ángulo entre el campo eléctrico y el campo magnético. (b) Dependencia de la resistencia con el campo aplicado para PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH=12) $r_{EDOT,c} = 2$. (c) ajuste del decaimiento de la resistencia en ausencia de campo al final de la medición (t = 40 minutos). (d) Superposición de la respuesta perpendicular y paralela restando la pendiente de la respuesta con tiempo característico largo.

Considerando que, al emplear el magnetómetro LakeShore, la MR mostró tener tiempo característicos largos y cortos, es probable que las MR obtenidas en el magnetómetro Varian (Figura 8-6b) resulten de la combinación de las respuestas lentas y rápidas, con tiempos característicos largos y cortos inducidas por el campo magnético. La interferencias de la deriva a tiempos largos podría explicar la disminución de la MR a campos > 0,2 T, que se corresponden con tiempos más largos de medición, donde la respuesta lenta al aplicar un campo magnético cobra relevancia.

Es posible atribuir los cambios en la MR observados a tiempos cortos de medición a los cambios de resistencia de los materiales debidas exclusivamente a la aplicación del campo magnético. Sin embargo, la respuesta lenta (observada a tiempos de medición largos), no pareciera depender del campo, por lo que puede estar influenciada por factores externos no controlados a los que puede estar sometida la muestra durante la medición. Algunos de los factores que podrían influenciar la medida de resistencia a tiempos largos, además del campo magnético, son la integridad de la pastilla, absorción/desorción de gases (incluyendo al agua producto de variaciones en la humedad ambiente), variaciones en la presión y/o temperatura, cambios en el estado redox del polímero durante la medición debido a la aplicación de una corriente, entre otros. En particular, para mejorar la integridad de la pastilla se empleó el pastillero P-Bro, mientras que para minimizar los efectos de las variaciones de presión y de humedad ambiente, se evaluó la cámara estanca.

Se realizó un ensayo preliminar sobre el efecto de la presión en la resistencia de los compositos, para ello se determinó la variación de la resistencia por efecto del cambio de la presión gas contenido en la cámara. Se empleó una bomba mecánica, y sensor de presión MF01 (calibrado previamente frente a un manómetro), y una cámara estanca. Se determinó la resistencia a 4 terminales para un composito de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ preparado con $r_{\text{PEDOT}} = 2$ ubicado dentro de la cámara evacuada. La medición se realizó luego de 30 minutos de estabilizada la señal eléctrica y se aplicó un programa de presiones. Brevemente, partiendo desde la cámara evacuada se incrementó la presión hasta, aproximadamente, 3 atm y luego, se hizo vacío en la muestra. El programa de presión empleado se detalla en el *inset* de la Figura 8-8c (línea gris). La respuesta en resistencia se expresó como:

$$\text{PR}\% = \frac{R(P) - R(0)}{R(0)} \cdot 100 \quad (8-1)$$

dónde la R(P) es la resistencia a la presión P y R(0) es la resistencia en vacío luego de estabilizada la señal.

En el *inset* de la Figura 8-8c (línea verde) se presenta la variación en RP% con la presión. Se observa que efectivamente hay una dependencia de la resistencia eléctrica con la presión a la que esté sometido el material. Puede observarse también que la resistencia aumenta conforme aumenta la presión y que la respuesta muestra cierta reversibilidad, puesto que al reducir la presión la resistencia disminuye. Este estudio preliminar resaltó la importancia de emplear la cámara estanca para realizar las mediciones. Al momento, no se ha realizado un estudio exhaustivo de la respuesta eléctrica con la presión para estos materiales [262].

Continuando con la determinación de la magnetorresistencia, para evitar el calentamiento de la muestra durante la medición (en particular por los tiempos largos que requieren) y minimizar los cambios redox que

podieran presentarse en el polímero conductor, se optó por aplicar pulsos de potencial (en lugar de corriente continua, como se venía haciendo hasta aquí). Cabe destacar que, a partir de este punto, y en adelante, se presentarán resultados de las medidas realizadas aplicando pulsos de potencial (ver Sección 3.2.8).

Para las mediciones de magnetorresistencia que se presentarán a continuación, se emplearon los protocolos de campo como los que se detallan en la Figura 8-9. En cada medición se indicará el programa de campo empleado.

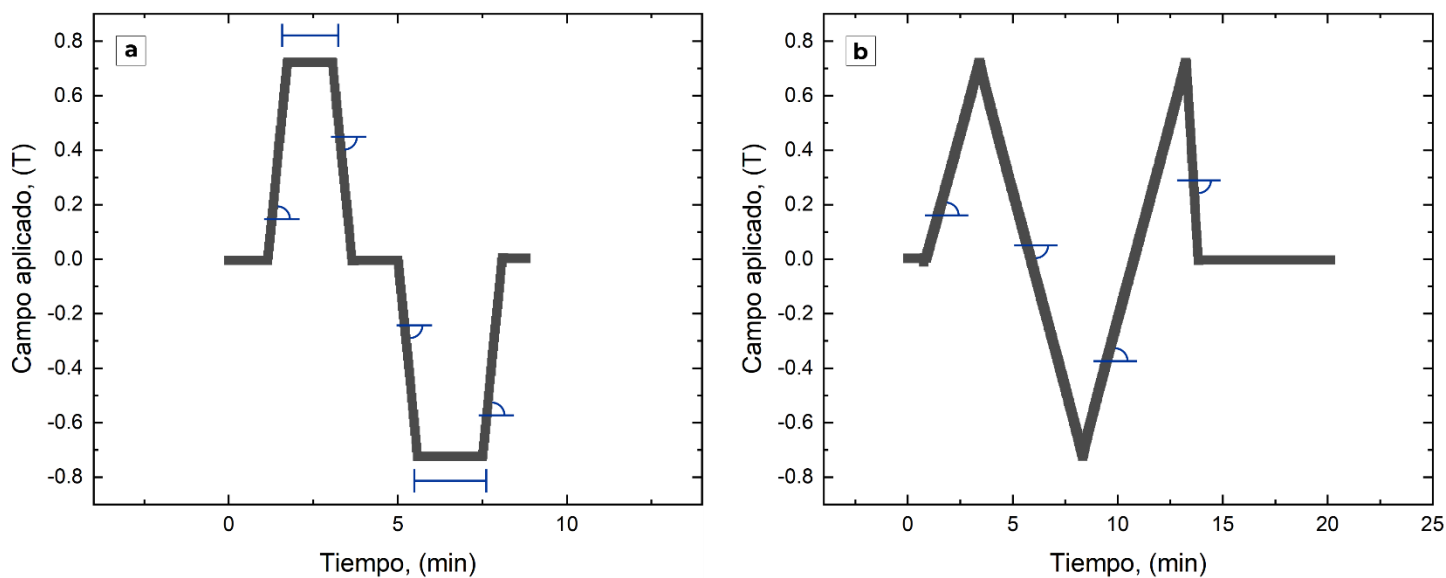


Figura 8-9: Programas de campo implementados en las mediciones de la MR: (a) pulsos de campo de distinto signo y amplitud. (b) rampas de campo.

Empleando el pastillero P-Bro, se caracterizó la MR del material PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) preparado con $r_{\text{PEDOT,d}} = 2$ (Figura 8-10). La medición se realizó luego de comprimir la muestra (originalmente en forma de polvo), aplicando una presión de $\sim 50 \text{ Kg/cm}^2$.

Se aplicaron pulsos de campo sucesivos positivos, negativos y espaciados por intervalos a campo nulo de distinta duración (según la Figura 8-9a). Pevio a la aplicación del campo, se observó variación de la resistencia del material (principio curva roja, $t = 0\text{-}3 \text{ min}$ Figura 8-10). Con la aplicación de los pulsos de campo magnético se observó un incremento positivo y reversible en la resistencia (respuesta rápida con τ_R). Este cambio en la resistencia que se da por la aplicación de pulsos de campo magnético, se monta sobre el cambio en la resistencia con τ_L , que luego de 87 minutos de iniciada la medida, comienza a alcanzar un *plateau*. A partir de $t = 90 \text{ min}$ ya no se observaron variaciones en la resistencia debidas a la respuesta lenta, permitiendo evaluar la respuesta

rápida, por lo que se aplicaron pulsos de campo magnético de mayor duración, y nuevamente se observó el aumento de la resistencia del compuesto. Una vez retirado el pulso de campo, la resistencia del material retorna al valor previo a la aplicación del pulso, es decir mostró reversibilidad. Al aplicar un pulso de campo magnético de signo opuesto al anterior, se observa nuevamente un incremento en la resistencia del material, y luego de la aplicación del pulso la resistencia recupera su valor previo a aplicar el campo.

Puesto que la deriva de la resistencia se presenta con anterioridad a la aplicación de campos magnéticos, es posible que resulte de la perturbación introducida al comprimir la muestra en el montaje del material en el pastillero. De todos modos, es interesante investigar los factores que contribuyen a la variación en la resistencia en la respuesta lenta (τ_L) puesto que involucra cambios que son notablemente mayores a las variaciones en resistencia debido a la aplicación de campos magnéticos.

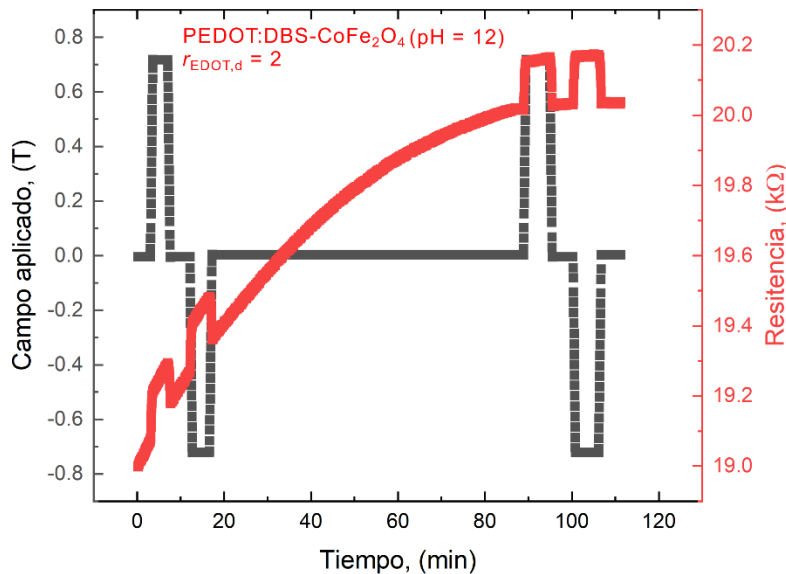


Figura 8-10: Variación de la resistencia a temperatura ambiente con el campo aplicado para una pastilla de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) preparado con $r_{EDOT,d} = 2$ determinada con el pastillero P-Bro.

Luego de alcanzado el *plateau*, y a $t = 110$ min (ver Figura 8-10), se realizó una medición aplicando rampas de campo (Figura 8-11), donde es posible observar en detalle la respuesta con τ_R que evidencia el cambio en la magnetoresistencia como consecuencia de la aplicación de campo magnético. El compuesto de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) preparado con $r_{EDOT,d} = 2$ presenta una MR positiva, reversible e independiente del signo del

campo magnético aplicado. La MR crece monótonamente con la aplicación de campo magnético, si bien su crecimiento no es lineal, puesto que la tasa de crecimiento disminuye conforme aumenta el campo, como puede verse por la curvatura de la respuesta magnetorresistiva. La MR alcanza un máximo que coincide con el máximo de campo aplicado a partir del cual se reduce acompañando la reducción en la magnitud del campo magnético externo aplicado. Luego, la MR alcanza un mínimo local, que coincide con el campo nulo ($H = 0$ T). Al incrementar nuevamente el campo magnético, pero en sentido opuesto, aumenta nuevamente la MR, alcanzando nuevamente un máximo cuando el campo aplicado es máximo en módulo, y luego la MR se reduce hasta alcanzar un mínimo cuando deja de aplicarse campo, y así sucesivamente. En la última rampa de campo descendiente, se incrementó la tasa de variación de campo, y esto se refleja en el incremento en la tasa de variación de la MR del compuesto, es decir, la resistencia medida acompaña al campo magnético, independientemente de la rampa de campo que se emplee. Se observó un desfase entre los valores de MR% a campo nulo iniciales y finales (esto es, distintos valores de MR%), que puede atribuirse a la contribución de la respuesta con τ_L , que en principio responde factores externos a la aplicación de campo, como ya se comentó anteriormente.

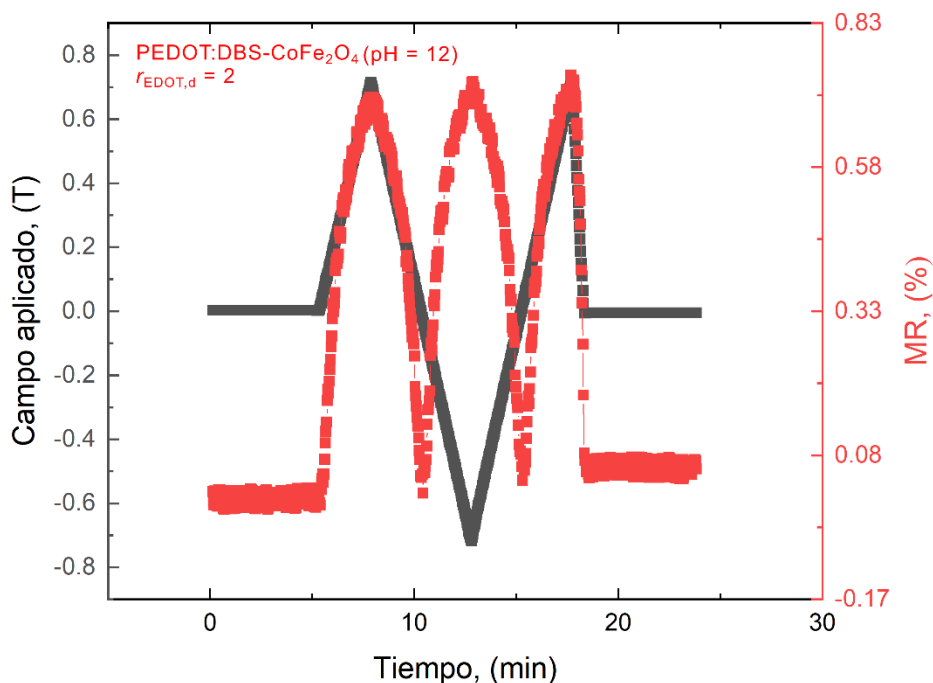


Figura 8-11: Variación de la magnetorresistencia a temperatura ambiente para una pastilla de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) preparado con $r_{EDOT,d} = 2$ determinada con el pastillero P-Bro.

Con el objetivo de evaluar el efecto en la MR al incrementar el contenido de polímero conductor, se determinó la MR del compuesto PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) obtenido con $r_{\text{EDOT,d}} = 5$. Para la determinación, se empleó el pastillero P-Bro.

La dependencia temporal de la MR% con el campo magnético aplicado se presenta en la Figura 8-12, para un programa de pulsos (Figura 8-12a) y un programa de rampas (Figura 8-12b). En la Figura 8-12a puede observarse una deriva negativa, ya presente previo a la aplicación del campo magnético, lo que sugiere nuevamente que la deriva de la señal es independiente de los pulsos de campo aplicados. A su vez, puede observarse una respuesta rápida (con τ_R) que, al igual que se observó para el compuesto con PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) preparado con $r_{\text{EDOT,d}} = 2$, es positiva, reversible e independiente del signo del campo aplicado. Se observa, aquí también, que los máximos en MR coinciden con los máximos en campo aplicado, y los mínimos de MR coinciden con los valores de campo nulo.

El cambio en la pendiente de la respuesta con τ_L (por ejemplo, positiva en la Figura 8-10 y negativa en la Figura 8-12) refuerza la hipótesis de que la deriva puede estar originada (o influenciada) por factores ajenos al campo magnético aplicado.

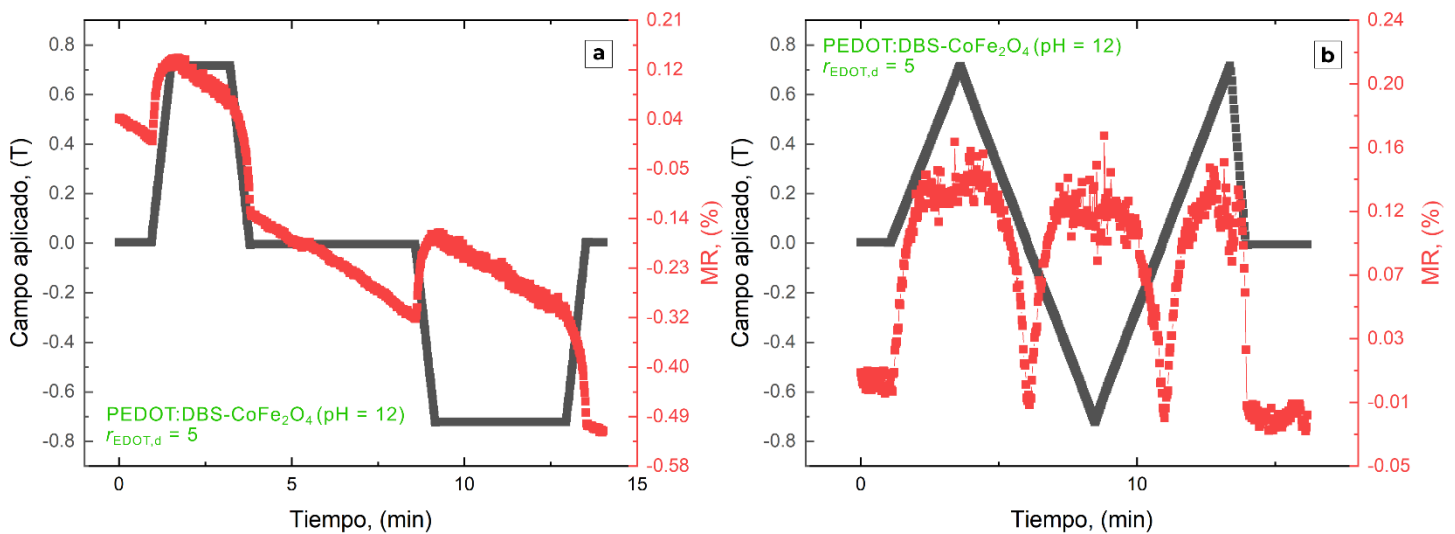


Figura 8-12: Variación de la magnetorresistencia a temperatura ambiente para una pastilla de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) preparado con $r_{\text{EDOT,d}} = 5$ empleando el pastillero P-Bro.

Con el objetivo de minimizar la influencia de factores externos en la determinación de la magnetorresistencia se realizaron medidas empleando la cámara estanca. En particular, se determinó la MR del compuesto

PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) preparado con $r_{EDTO,d} = 5$, midiendo la resistencia a 4 terminales empleando contactos de plata, y confinando la pastilla en la cámara estanca. Al realizar la medida se observó que, una vez sellada la cámara, la señal se estabilizó rápidamente con poca contribución de la deriva. La evolución temporal de la MR se presenta en la Figura 8-13. Al igual que se observó en la medida realizada a 2 terminales con contactos de bronce (Figura 8-12), la MR del compuesto es positiva, reversible e independiente del signo del campo aplicado. La determinación a 4 terminales confirmaría que el fenómeno magnetorresistivo que presentan los compositos es intrínseco del material y no propio de la junta plata / composito. Esto se refuerza, además, considerando que se emplearon contactos de oro (Figura 8-6b), bronce (Figura 8-12) y plata (Figura 8-13) y en todos los casos se observó comportamiento magnetorresistivo similar.

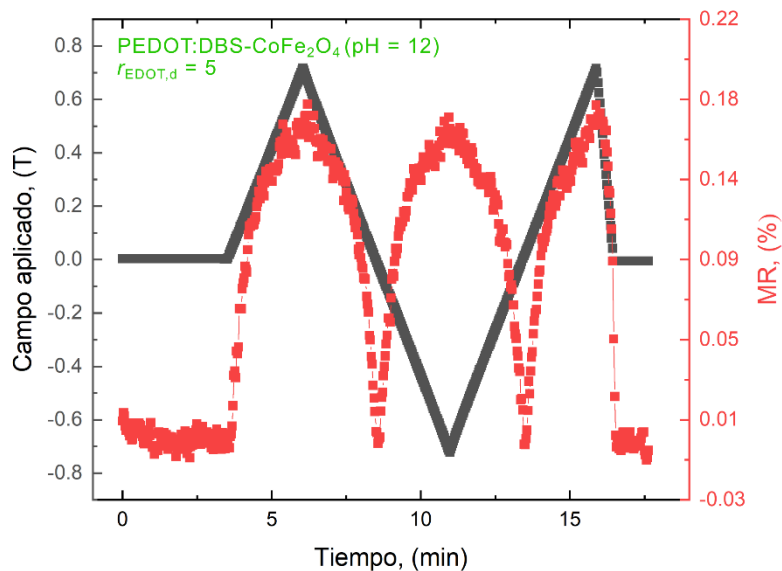


Figura 8-13: Variación de la magnetorresistencia a temperatura ambiente para una pastilla de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12), con $r_{EDTO,d} = 5$, empleando el dispositivo P-Ag.

Como se observa, el empleo de la cámara estanca para las determinaciones de la MR% mejora notablemente las señales obtenidas, en términos de disminuir la contribución de factores externos que pueden dar lugar a un cambio en la resistencia de los materiales. Para continuar estudiando la influencia de la composición de los materiales compuestos en el efecto magnetorresistivo, se determinó la MR del composito PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) preparado con $r_{EDTO,d} = 8$, a 4 terminales empleando la cámara P-Ag aplicando sucesivamente programas de pulsos y rampas de campo. La MR obtenida se presenta en la Figura 8-14. Para este composito con alto contenido de polímero conductor, la medida de MR al ser menor muestra una menor relación señal : ruido

en comparación a la de los compositos con $r_{\text{EDOT}} = 2$ y 5, sin embargo es posible visualizar los cambios en la MR del material con la aplicación de campo magnético. En términos generales, la respuesta magnetorresistiva es, al igual que se viene observando, positiva, reversible e independiente del signo del campo aplicado.

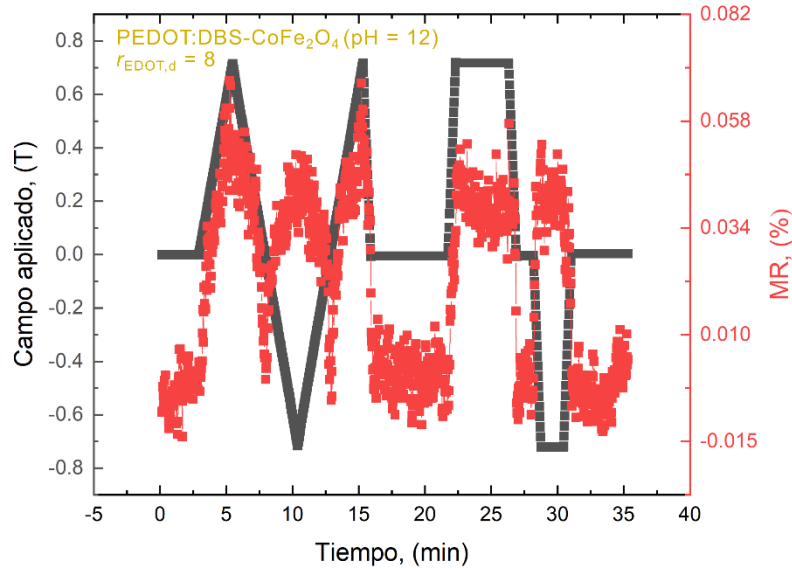


Figura 8-14: Variación de la magnetorresistencia a temperatura ambiente para una pastilla de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) preparado con $r_{\text{EDOT,d}} = 8$ empleando el dispositivo P-Ag.

La MR del material PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) preparado con $r_{\text{EDOT,d}} = 10$ fue también determinada empleando la cámara P-Ag. Para este compuesto, se observó una respuesta magnetorresistiva como se presenta en la Figura 8-15. Es interesante notar que, para este compuesto, se observa un cambio en la curvatura de la respuesta en comparación a las respuestas de los compositos análogos obtenidos con menor $r_{\text{EDOT,d}}$ (se volverá a este punto al presentar la Figura 8-16b). Este cambio en el comportamiento de este material, en comparación a los presentados anteriormente, puede estar asociado a que el compuesto preparado con $r_{\text{EDOT,d}} = 10$ presenta regiones dominadas por PEDOT y regiones dominadas por NPM, como fue observado por SEM y TEM (Sección 5.2.1). Estas dos regiones pueden presentar un efecto (o mecanismo) magnetorresistivo diferente al que ocurre en el polímero en contacto (o cercano) a las NPM en las regiones dominadas por NPM, siendo el comportamiento observado, la resultante de ambos efectos. Este resultado, entonces, podría sugerir que el cambio en morfología juega un rol importante en las propiedades fisicoquímicas de estos materiales, como ya se mencionó anteriormente.

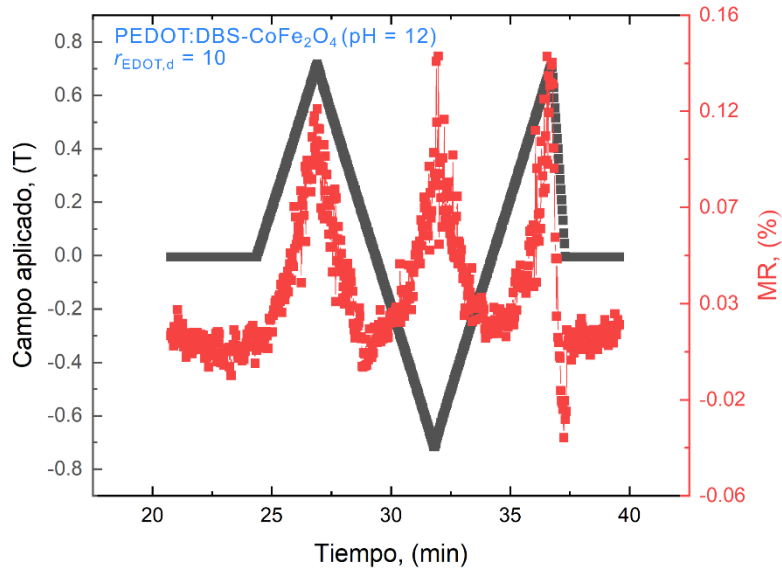


Figura 8-15: Variación de la magnetorresistencia a temperatura ambiente para una pastilla de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) preparada con $r_{EDOT,d} = 10$, empleando el dispositivo P-Ag.

La Figura 8-16 facilita la comparación del efecto del campo magnético en la resistividad de los compositos con distinto r_{EDOT} . En la Figura 8-16a se comparan las dependencias de las resistividades con el campo aplicado para los compositos preparados con $r_{EDOT,d} \leq 5$ (dominados por NPM) y en la Figura 8-16b para los compositos preparados con $r_{EDOT,d} > 5$ (dominados por PEDOT). La comparación pone en evidencia la semejanza en las respuestas de compositos dominados por NPM, y el contraste con el comportamiento encontrado para el composito preparado con $r_{EDOT} = 10$, donde la curvatura de la respuesta magnetorresistiva es distinta al de los compositos análogos obtenidos con menor r_{EDOT} . Las curvas de los compositos preparados con $r_{EDOT,d} \leq 5$ muestran buena simetría entre las ramas correspondientes a la aplicación de campo con distinto signo. Esta simetría se reduce para los compositos preparados con $r_{EDOT,d} > 5$, lo cual puede deberse a la disminución de la relación señal : ruido, y la mayor contribución de factores externos ajenos al efecto magnetorresistivo de los compositos. Ya se vio y se comprobó que los mismos son causantes de la deriva con τ_L , que influye en mayor peso en compositos cuya variación en la resistividad es más pequeña.

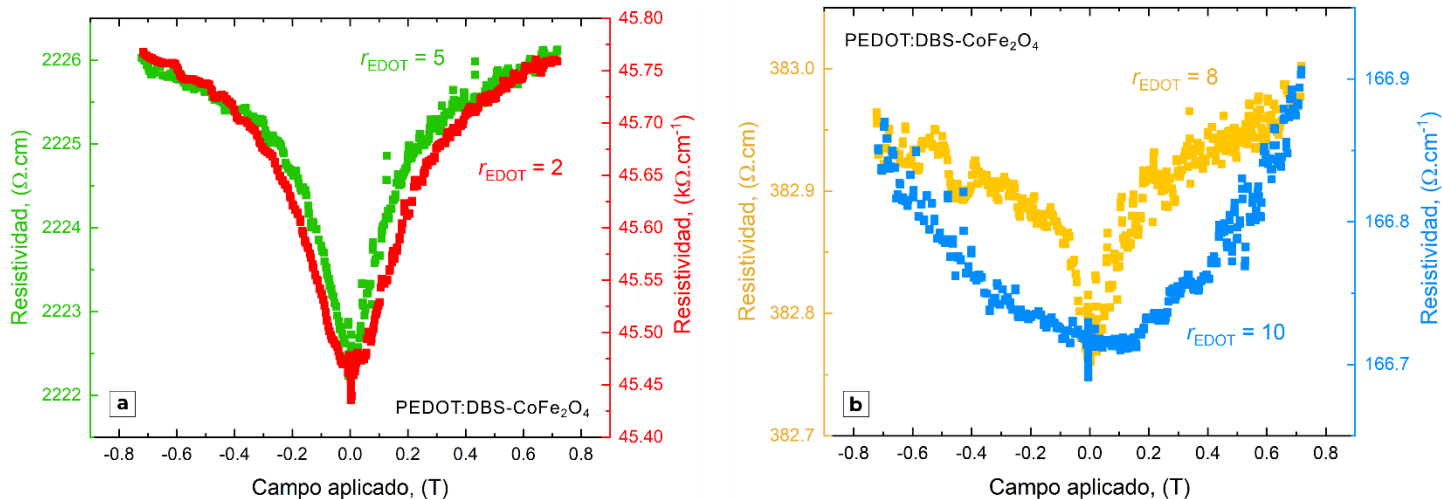


Figura 8-16: Variación de la resistividad a temperatura ambiente con el campo aplicado en composites de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) preparados con (a) $r_{EDOT,d} = 2, 5$ y (b) $r_{EDOT,d} = 8, 10$.

Para facilitar la comparación de los valores de MR% alcanzados en los composites de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) de distinta composición, se presenta en la Figura 8-17 la dependencia de la MR % con el campo magnético aplicado. La MR de los composites PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) disminuye con el incremento de $r_{EDOT,d}$ empleado en la síntesis, en otras palabras, se confirma que la MR% depende de la cantidad de NPM. En síntesis, a mayor proporción de NPM mayor es la MR. Este resultado es similar a lo observado para los composites basados en CoFe₂O₄ y PPY presentados en la Figura 8-7, donde se observó que la reducción drástica del contenido de polímero conductor impactaba en el incremento superlativo de la MR del composite.

Las MR% máximas alcanzadas para los composites de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) a $\pm 0,7$ T fueron de 0,71 % para $r_{EDOT,d} = 2$, de 0,17 % para $r_{EDOT,d} = 5$, de 0,07 % para $r_{EDOT,d} = 8$ y 0,01 % para $r_{EDOT,d} = 10$.

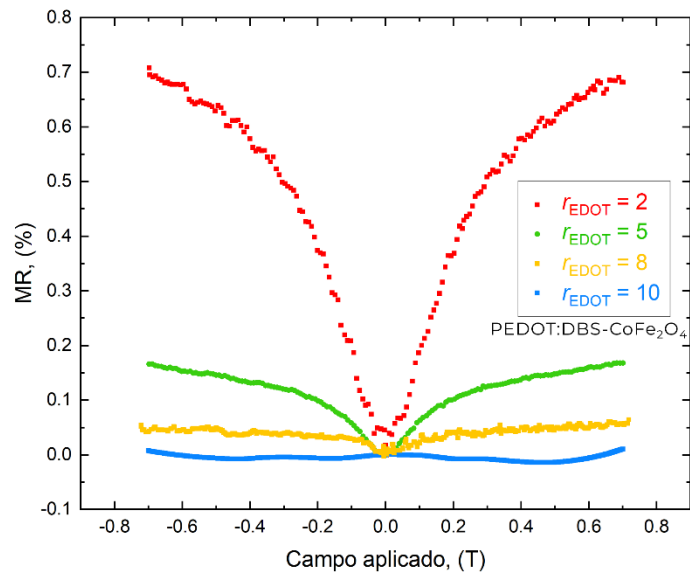


Figura 8-17: Magnetorresistencias en función del campo magnético aplicado en composites de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) y $r_{EDOT,d} = 2, 5, 8$ y 10.

La curva MR(H) del composito de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) preparado con $r_{EDOT,d} = 2$, el de mayor MR% alcanzada, se logró ajustar empleando la Ecuación (2-16). El ajuste se presenta en la Figura 8-18. Como se introdujo en la Sección 2.3, esta ecuación se denomina función *no-Lorentziana* que es una ecuación empírica. Los semiconductores orgánicos presentan ciertas formas características en las curvas de magnetorresistencia, y las funciones *Lorentziana* y *no-Lorentziana* suelen ajustar a esas respuestas. Este resultado, sugiere que la respuesta magnetorresistiva de los compositos, en particular la de compositos con alta proporción de NPM es comparable a otras magnetorresistencias reportadas en materiales orgánicos. En base a esto, es posible valerse de la Teoría de OMAR y los conocimientos adquiridos en el estudio de las MR de semiconductores orgánicos, y sus mecanismos, para intentar interpretar las MR de estos compositos. Sin embargo, es importante aclarar, que la ecuación del ajuste es empírica y no tiene, hasta el momento, interpretación rigurosa.

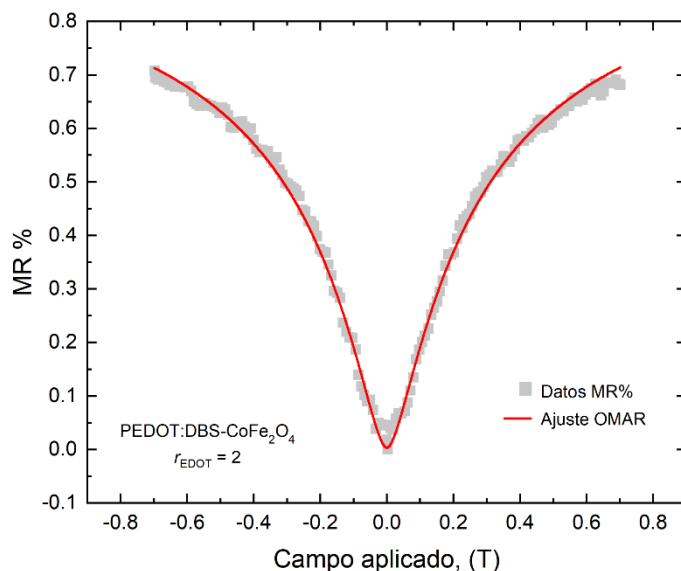


Figura 8-18: Ajuste de la magnetorresistencia del compositos PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) y $r_{EDOT,d} = 2$.

Con el fin de evaluar con mayor profundidad la influencia del contenido de polímero conductor en la MR de los compositos, se determinó la MR % de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) preparado con $r_{EDOT,c} = 2$ (Figura 8-19). Este composito obtenido en condiciones 3 veces más concentradas en la reacción de polimerización mostró el doble en masa del polímero ($f_{CoFe_2O_4} = 0,29$) que su análogo obtenido en condiciones diluidas ($f_{CoFe_2O_4} = 0,58$). Como ya se vio en el capítulo 4, el aumento de la concentración de reactivos a igual r_{EDOT} es, justamente, una forma de sintonizar la composición del composito obtenido. Se encontró que la MR % para PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) preparado con $r_{EDOT,c} = 2$ es positiva, al igual que para el composito obtenido con $r_{EDOT,d} = 2$, pero significativamente menor en magnitud. Este resultado refuerza que existe una dependencia en el contenido de polímero y la respuesta magnetorresistiva del material.

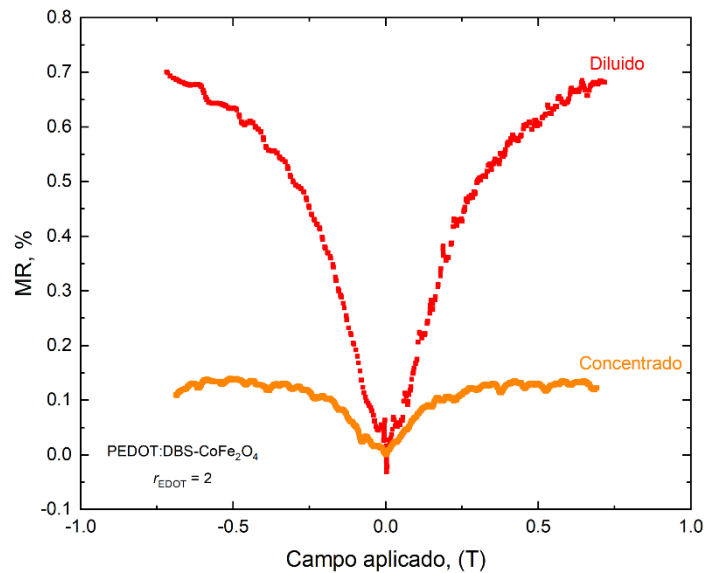


Figura 8-19: Magnetorresistencias a temperatura ambiente de los composites PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) obtenidos con $r_{EDOT} = 2$ en condiciones concentradas y diluidas. Ambas determinaciones fueron realizadas con el pastillero P-Bro.

Hasta ahora se presentaron las dependencias de la MR variando la r_{EDOT} y la concentración total de reactivos en la preparación de los composites. Se encontró dependencia de la MR con ambas variables mencionadas. A su vez, la MR del composite con mayor señal logró ser ajustada a una función empírica *no-Lorentziana* lo que sugiere que la forma de la respuesta magnetorresistiva de este material es comparable a otros semiconductores orgánicos que presentan efecto magnetorresistivo.

En la siguiente sección se evaluará a influencia de la identidad de las NPM en la MR observada en sus composites con PEDOT.

8.4. Efecto de la identidad de NPM y contraión en la magnetorresistencia.

Para evaluar la influencia de la naturaleza de las NPM empleadas en el efecto magnetorresistivo, se evaluó la MR del composito PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 14) preparado con $r_{\text{EDOT},d} = 2$. Estas NPM coprecipitadas a mayor pH ($H_c \sim 395 \times 10^{-4} \text{ T}$), mostraron una menor dureza magnética que las NPM obtenidas a pH = 12 ($H_c \sim 543 \times 10^{-4} \text{ T}$). En la Figura 8-20 se presenta la dependencia de la MR% con el campo magnético, y se compara con la respuesta en MR del composito PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) preparado con $r_{\text{EDOT},d} = 2$. Es notable como el empleo de NPM, en particular, de distinta dureza magnética (distinto H_c) dan lugar compositos con diferente efecto magnetorresistivo, siendo, en este caso particular, la MR del composito con NPM más magnéticamente blandas un orden de magnitud menor que la MR del composito con NPM magnéticamente más duras. Sin embargo, por lo analizado hasta ahora, múltiples factores podrían estar influenciando en la MR, y la dureza de las NPM podría ser uno más de los factores que contribuyen.

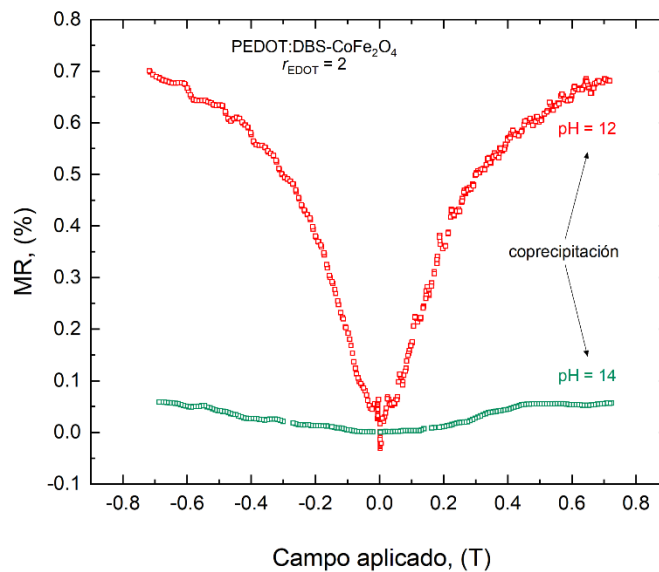


Figura 8-20: Magnetorresistencias a temperatura ambiente de los compositos PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ preparados con $r_{\text{EDOT}} = 2$ y con NPM coprecipitadas a dos valores de pH: 12 y 14. La determinación del composito preparado con las NPM coprecipitadas a pH = 12 fue realizada con el pastillero P-Bro y la del composito con NPM coprecipitadas a pH = 14 fue realizada con el de P-Ag.

Para determinar la influencia del tamaño de partícula en el efecto magnetorresistivo se determinó la MR de los compositos PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 14) con $r_{\text{EDOT},d} = 2$, empleando CoFe₂O₄ coprecipitadas a 60, 70, y 80 °C,

con $D_{TEM} = 7,8; 8,3; 14,0$ nm, respectivamente (Sección 5.3). Las MR% y sus dependencias con el campo aplicado para estos materiales se presentan en la Figura 8-21.

La MR de los compositos de PEDOT:DBS-CoFe₂O₄ ($r_{EDOT,d} = 2$) empleando NPM de CoFe₂O₄ obtenidas a 70 y 80 °C fue positiva, reversible, siendo la MR del composito con NPM obtenidas a 80 °C mayor que la del composito con NPM obtenidas a 70 °C. Hasta aquí, se podría pensar que esta disminución en la MR podría deberse a una reducción en el H_c de las NPM: como se vio en el Capítulo 5, las coprecipitadas a 80°C presentan un mayor H_c en comparación al observado en el caso de las NPM coprecipitadas a 70° C. Sin embargo, la MR del composito obtenido con las NPM de CoFe₂O₄ coprecipitadas a 60 °C resultó negativa, y estas NPM presentan un H_c similar al observado para las NPM de CoFe₂O₄ coprecipitadas a 70 °C. Estos resultados indican que es necesario considerar otros factores que podrían influenciar el efecto magnetorresistivo observado, en particular en el signo de MR, al variar el tamaño de la NPM. En el marco de la teoría de la OMAR [149], [152], este cambio el signo de la MR sugiere un cambio en el mecanismo predominante que dirige la MR del material. Específicamente, en el marco de este modelo, el cambio de MR positivas a negativas puede sugerir de un desbalance importante entre las estructuras polarónicas (PEDOT neutro o poco dopado) y bipolarónicas (PEDOT sobreoxidado, o muy dopado), siendo esto muy alentador, porque como se presentó en el Capítulo 7, el dopado del polímero puede ser sintonizado variando la identidad de las NPM, la r_{EDOT} , entre otros factores. Se ha propuesto también que una MR negativa puede asociarse a un incremento del grado de orden de las cadenas en la estructura del polímero que favorece el mecanismo de *weak localizations* (ver Sección 2.3), y a una menor contribución del *hopping* de cargas como consecuencia del mayor orden del material [152], [263]. Estos cambios en el orden/desorden de las cadenas poliméricas en conjunto con cambios en el dopado, ambos afectando el balance de polarones/bipolarones del PEDOT, podrían deberse al efecto disruptivo de la inclusión de NPM en la matriz polimérica considerando que NPM de distinto tamaño podrían inducir distintos cambios en el PEDOT.

Es interesante también asociar la forma cóncava de la MR% negativa observadas para el composito PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(60 °C) preparado con $r_{EDOT,d} = 2$ (Figura 8-20), con la forma cóncava de las ramas de la MR% pero aún observadas para el composito PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) preparado con $r_{EDOT,d} = 10$ (Figura 8-16b), considerando que ambos materiales tienen en común que no presentaron desviaciones positivas (ni negativas) en los gráficos de Henkel. Esto podría sugerir que la prevalencia de interacciones dipolares fuertes (que dan desviaciones negativas en los gráficos de Henkel) entre las NPM inmersas en la matriz polimérica puede ser determinante para definir la magnitud (y el signo) de la respuesta magnetorresistiva del composito. A su vez, se debe tener en cuenta la posible presencia de las interacciones de acoplamiento indirecto (como la

RKKY, mencionada en los Capítulos 4 y 5) que también puedan tener un rol en la definición del comportamiento magnetorresistivo de los composites. Es evidente, entonces, que la presencia de diferente tipo de interacciones magnéticas (dipolares, de intercambio), cuya magnitud y prevalencia depende del contenido de PEDOT y de la naturaleza de las NPM, también hace complejo el estudio y la interpretación del efecto magnetorresistivo observado en estos materiales compuestos. A pesar de ello, es interesante notar que, con todo lo presentado hasta aquí, el efecto magnetorresistivo depende fuertemente de las variables de síntesis involucradas en la preparación de estos materiales.

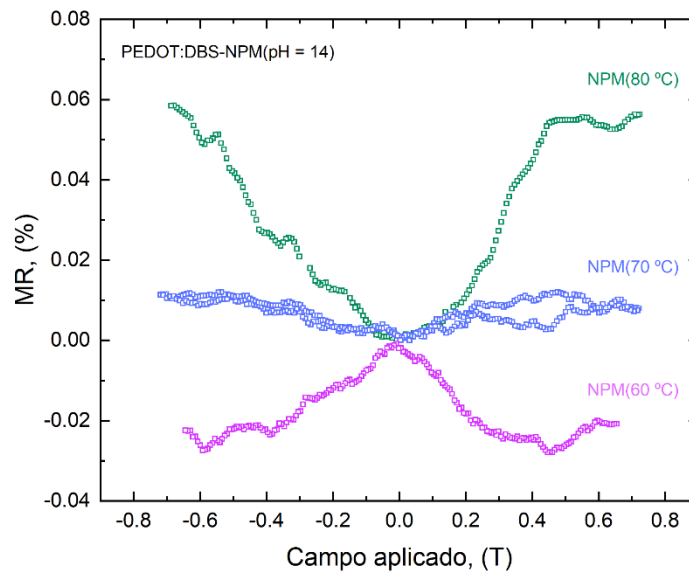


Figura 8-21: Magnetorresistencias a temperatura ambiente de los composites PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 14) preparados con $r_{\text{EDOT},d} = 2$ y con NPM coprecipitadas a distintas temperaturas: 60, 70 y 80 °C, empleando el dispositivo P-Ag.

Finalmente se determinó la MR del composite PEDOT:PSS-CoFe₂O₄(pH = 12) de la fase precipitada, preparado con $r_{\text{EDOT}} = 2$. En la Figura 8-22 se presenta la dependencia de la MR con el campo magnético aplicado, junto con la respuesta de MR del composite PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) preparado con $r_{\text{EDOT}} = 2$, incluida con fines comparativos. En el caso del composite obtenido en presencia de PSS se obtuvo una MR negativa, reversible e independiente del signo del campo magnético aplicado.

La MR % (al H máximo aplicado) del composite con PSS fue mayor en módulo (más del doble, MR % = -1,5 % a 0,7 T) que la observada para el composite preparado en presencia de DBSA, a igual campo. Interpretando los cambios en el marco de la teoría de OMAR, este resultado sugiere que con el empleo de PSS (en lugar de DBSA)

se afecta el balance entre polarones y bipolarones del PEDOT (como consecuencia de su interacción), a tal punto de cambiar el signo de la MR. En el marco de esta teoría, pasar de una MR positiva a negativa, implica aumentar o disminuir en gran medida la proporción entre polarones y bipolarones en el PEDOT [149], [152].

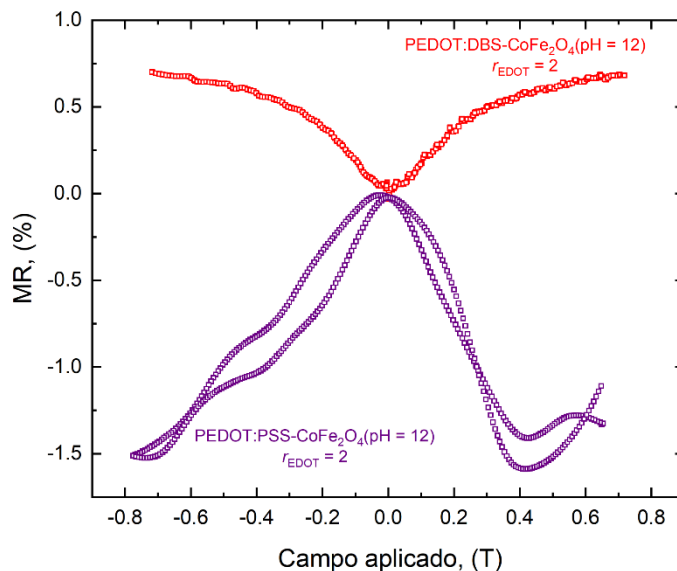


Figura 8-22: Magnetorresistencias a temperatura ambiente de los composites PEDOT:DBS-CoFe₂O₄(pH = 12) y PEDOT:PSS-CoFe₂O₄(pH = 14) (fase p) preparados con $r_{EDOT,p} = 2$. La determinación del composite preparado con DBSA fue realizada con el pastillero P-Bro y la del composite preparado con PSS fue realizada con el P-Ag.

A continuación se presentan las respuestas magnetorresistivas de los composites PEDOT:DBS-Fe₃O₄, PEDOT:DBS-Fe_{0,95}Fe₂O₄, PEDOT:DBS-Fe_{0,85}Fe₂O₄ y PEDOT:DBS-Fe_{0,70}Fe₂O₄ preparados con $r_{EDOT,d} = 2$, determinadas en el dispositivo P-Ag.

En la Figura 8-23 se presenta, para el composite PEDOT:DBS-Fe₃O₄ obtenido con $r_{EDOT,d} = 2$, la variación de la MR % en el tiempo para sucesivas aplicaciones de campo magnético. En dicha figura puede observarse que la señal presenta una baja relación señal : ruido. Sin embargo, aplicando un filtro pasa-bajos digital y realizando un suavizado (promediando hasta 10 valores vecinos) puede obtenerse una resultante, que si bien es ruidosa es más sencilla de interpretar. Analizando la MR con un programa de pulsos y rampas de campo magnético aplicado, es posible notar que la resistencia del material se ve afectada por el campo externo aplicado. La MR de este composite fue positiva y en términos generales, reversible, es decir, aumenta con el incremento del campo externo aplicado, y se reduce al quitarlo.

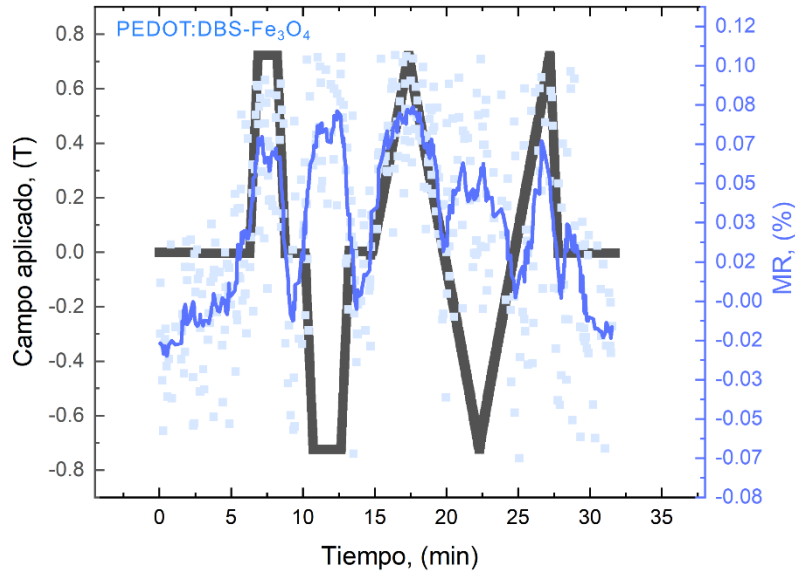


Figura 8-23: Variación de la magnetorresistencia a temperatura ambiente para PEDOT:DBS-Fe₃O₄ preparados con $r_{\text{PEDOT,d}} = 2$, determinada en el dispositivo P-Ag.

En la Figura 8-24 se presentan las variaciones de la MR % en el tiempo para el compuesto PEDOT:DBS-Fe_{0,95}Fe₂O₄, con sucesivas aplicaciones de campo magnético (aplicando el programa de pulsos de campo magnético indicado en la Figura 8-24a) y para el compuesto PEDOT:DBS-Fe_{0,85}Fe₂O₄ (aplicando el programa de pulsos de campo magnético indicado en la Figura 8-24b) ambos preparados con $r_{\text{PEDOT,d}} = 2$. Para estos compositos la relación señal : ruido también fue baja, y se aplicó un filtro pasabajos digital, y suavizado de la señal (promediando hasta 10 valores vecinos). Para ambos compositos es posible notar una MR positiva de baja magnitud, y reversible (en términos generales, considerando el elevado ruido de la señal). Finalmente, para el composito PEDOT:DBS-Fe_{0,70}Fe₂O₄ no se observó efecto magnetorresistivo.

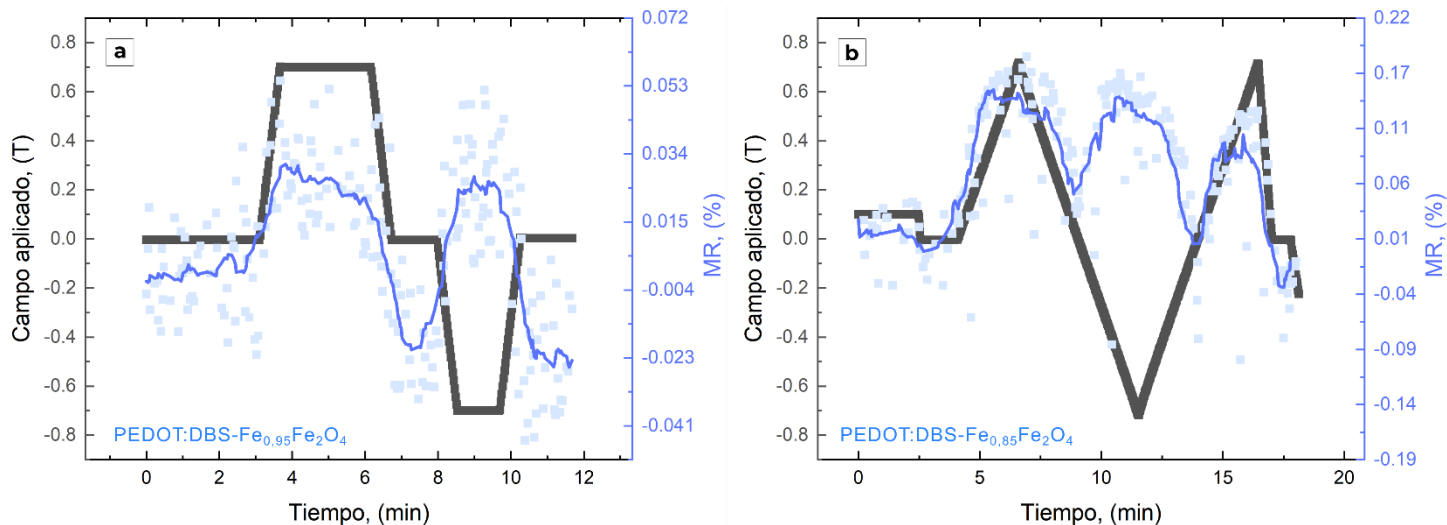


Figura 8-24: Variación de la magnetorresistencia a temperatura ambiente para PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y PEDOT:DBS- $\text{Fe}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparados con $r_{\text{EDOT},d} = 2$, determinada en el dispositivo P-Ag.

En el estudio la magnetorresistencia se exploró el efecto de NPM de distinta identidad y tamaño, el efecto del DBSA y el PSS, el r_{EDOT} y la concentración total de reactivos empleados en la síntesis. Para los compositos basados en PEDOT se encontraron respuestas magnetorresistivas positivas y negativas. La mayor magnetorresistencia positiva alcanzada fue de $\sim 0,7\%$ y se encontró para el composito PEDOT:DBS- CoFe_2O_4 (pH = 12) preparado en condiciones diluidas con $r_{\text{EDOT}} = 2$. La mayor (en módulo) magnetorresistencia negativa fue de $-1,5\%$ y se encontró para el composito PEDOT:PSSS- CoFe_2O_4 (pH = 12) preparado en condiciones diluidas con $r_{\text{EDOT}} = 2$, es interesante que ambos compositos que mostraron la mayor (en módulo) MR% fueron preparados con las mismas partículas de CoFe_2O_4 coprecipitada a pH = 12. Como se mencionó antes, sería interesante ampliar el estudio evaluando el efecto de emplear NPM coprecipitadas a distintos pH.

8.6. Conclusiones y perspectivas del Capítulo 8

Es el presente capítulo se presentaron los resultados del estudio de la magnetorresistencia de los polímeros y materiales compuestos basados en polímeros conductores y nanoestructuras magnéticas. En primer lugar, se presentó la optimización del método de medición que involucró el diseño y fabricación de dos pastilleros y una cámara estanca.

Luego, se verificó la presencia de una marcada respuesta magnetoresistiva en los materiales compuestos que mostró ser reversible, e independiente del signo y el ángulo del campo aplicado. A su vez, la MR mostró, en módulo, ser proporcional al campo aplicado y modulable con de la r_{PEDOT} , y la concentración total de especies utilizada en la síntesis, del empleo de DBSA o PSS en la polimerización, y de la identidad de las NPM incorporadas en la matriz polimérica.

Para la mayoría de los compositos estudiados, se encontró que la respuesta magnetoresistiva es positiva, es decir la resistencia del material aumenta con la aplicación del campo magnético. También, se verificó una respuesta negativa en algunos compositos. El origen del cambio de signo de la MR se encuentra en debate siendo este tema un campo en pleno auge dentro de la electrónica orgánica.

El nivel de dopado del PEDOT en el composito y las interacciones magnéticas entre NPM son factores que pueden tener un rol importante en la definición del efecto magnetoresistivo. Finalmente, la respuesta magnetoresistiva a temperatura ambiente hallada para los compositos resulta prometedora para desarrollar posibles aplicaciones de estos materiales como sensores de campos magnéticos. Al igual que se observó en los capítulos 4 y 5, el tipo y la magnitud de estas interacciones, y su dependencia con el contenido de PEDOT y con la naturaleza de las NPM, hacen complejo el análisis riguroso de su influencia en el efecto magnetoresistivo observado para estos materiales compuestos. A pesar de ello, los resultados obtenidos en este capítulo son muy interesantes y alentadores, con vistas a la futura implementación de estos materiales en, por ejemplo, el campo de sensores magnéticos.

Capítulo 9

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En la presente tesis se presentaron los resultados de un estudio exhaustivo de los materiales compuestos basados en PEDOT:DBS y PEDOT:PSS con nanoestructuras magnéticas de Fe_3O_4 (estequiométricas y subestequiométrica) CoFe_2O_4 de distintos tamaños, coprecipitadas a distintas temperaturas y pH. La caracterización realizada incluyó un estudio de la morfología, estructura, composición, propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales. Los principales hallazgos obtenidos de la presente tesis pueden resumirse en:

- Se obtuvieron materiales bifuncionales conductores eléctricos y superparamagnéticos, y también materiales conductores eléctricos y ferromagnéticos en el régimen bloqueado a temperatura ambiente. Se logró desde la síntesis sintonizar las respuesta magnética y eléctricas de los materiales en un amplio rango de posibilidades, en acuerdo con los objetivos propuestos.
- Se logró establecer una asociación entre las variables de síntesis con las características y propiedades eléctricas y magnéticas de los compositos. La correcta elección de variables de síntesis permitió alterar la morfología del composito, en particular la distancia media entre partículas logrando de esta manera sintonizar las interacciones entre NPM y, por ende, las propiedades magnéticas del material. Para los compositos ferromagnéticos en el régimen bloqueado, fue posible modular el H_c , M_r y la M_s a temperatura ambiente variando, principalmente, el r_{EDOT} empleado en la síntesis. Para los compositos superparamagnéticos a temperatura ambiente se logró sintonizar la temperatura de bloqueo variando el r_{EDOT} , y la concentración total de reactivos empleados en la síntesis.

- La polimerización *in situ* en presencia de DBSA resultó ser una técnica poco agresiva para las NPM que permitió mantener la cristalinidad, el tamaño y la identidad magnética, y por ende, las propiedades magnéticas de las ferritas usadas como precursoras, en la gran mayoría de las síntesis exploradas. El DBSA mostró ser fundamental para lograr evitar la disolución de las NPM en las condiciones ácidas de reacción. Lo anterior permitió variar la identidad de las NPM en un amplio rango de composiciones y tamaños sin detrimento de las propiedades magnéticas originales.
- Para las síntesis realizadas en presencia de DBSA, se encontró que es posible modular la composición de los materiales variando la proporción molar monómero : ferrita y la concentración total de especies en la polimerización. Estas dos variables fueron determinantes al momento de definir la conductividad eléctrica de los compositos.
- Para las síntesis realizadas en presencia de PSS se obtuvo una fase acuosa estable de composito, con presencia de NPM en la suspensión, y otra fase donde prevalece la obtención de estructuras tipo *core-shell*, con un *core* de NPM y un *shell* polimérico. A la vez, si se recupera el material que permanece preferentemente en solución es posible obtener compositos ricos en polímero, demostrando como válida una de las hipótesis propuestas inicialmente.
- Se estableció que la respuesta magnética y eléctrica de los compositos no obedece a un simple fenómeno de dilución si no que en material coexisten interacciones, complejas, entre las NPM. Esto permite tener un grado adicional de control sobre las propiedades del material compuesto, si por ejemplo se influye desde la síntesis alterando las distancias de las NPM.
- Se encontró una prevalencia de las NPM hacia la formación de *clusters* en la matriz polimérica, y se discutió la posibilidad de la presencia de distinto tipo de interacciones intra *cluster* e inter-*cluster*.
- Se verificó mediante el estudio de los modos vibracionales Raman e IR que las NPM afectan tanto, la conjugación efectiva del PEDOT en los compositos, como el nivel de dopado del mismo. NPM de distinta identidad afectan de diferente manera al polímero en los compositos. Esto nuevamente significa una ventaja al momento de decidir la fabricación de un material con propiedades a la medida de una aplicación particular dado el alto control que se tiene sobre estas desde la síntesis.
- Se verificó la presencia de una marcada respuesta magnetorresistiva en los materiales compuestos que en general mostró ser reversible, e independiente del signo y el ángulo del campo aplicado.
- La MR mostró ser proporcional o inversamente proporcional al campo aplicado, según la composición del material compuesto. Este resultado es sumamente alentador puesto que abriría la posibilidad de pensar estos materiales como sensores de campo magnético.

- La MR mostró ser dependiente de la identidad de las NPM incorporadas en la matriz polimérica. Esto permitió sintonizar la respuesta magnetorresistiva en los materiales.
- Se encontró una respuesta magnetorresistiva positiva o negativa dependiendo de la identidad de NPM, y también, de la presencia de DBSA o PSS en el composito.
- La magnetorresistencia positiva de los compositos pudo sintonizarse de manera sencilla variando el r_{PEDOT} , empleado en la síntesis y, también, la concentración total de reactivos.

Finalmente, a partir del estudio exhaustivo realizado se logró relacionar las variables de síntesis, con las características de los materiales y las propiedades magnética y eléctricas. En particular se logró identificar cuáles son las mejores estrategias de síntesis para lograr la obtención de compositos bifuncionales, magnéticos y conductores eléctricos, sintonizando sus propiedades, de manera de controlar el comportamiento del material, siendo esto fundamental al momento de desarrollar una aplicación particular de los materiales compuestos.

Sin embargo, se debe considerar que los resultados obtenidos permiten proponer nuevas interrogantes que pueden ser abordados en próximos trabajos. A continuación, se mencionan algunas perspectivas a futuro para continuar la investigación de los materiales compuestos basados en PEDOT y NPM:

- Desde el punto de vista de la ciencia fundamental se propone profundizar el estudio de las interacciones magnéticas, en particular, confirmar la presencia de interacciones tipo RKKY en compositos de PEDOT y NPM por ejemplo, mediante caracterización con resonancia paramagnética electrónica [264]. Se propone ahondar en el análisis de la interacción entre el polímero y las ferritas mediante el estudio de los compositos por XPS con vistas a elucidar el nivel de dopado y el balance de polarones/bipolarones en la estructura del PEDOT [256]. Se propone profundizar el estudio de compositos con NPM con vacancias empleando Mössbauer para evaluar la composición subestequiométrica de las ferritas en los compositos [38], [197]. Estudiar el efecto magnetorresistivo a baja temperatura con el fin de obtener mejores relaciones señal : ruido lo que permitiría alcanzar una mejor evaluación del fenómeno.
- Desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas se propone: realizar un dopado secundario del PEDOT en los compositos secundarios para aumentar la conductividad eléctrica de aquellos materiales con alto contenido de NPM para potenciar su aplicación [231]. Incorporar en los materiales compuestos NPM metálicas con vistas a mejorar las conductividad e incorporar una tercera funcionalidad en los compositos (óptica, catalítica, entre otras) [116], [123], [251]. Además, con el objetivo de maximizar los valores de MR de los compositos se sugiere encarar el estudio de compositos con NPM de mayor dureza

magnética. En particular estudiando composites preparados con NPM obtenidas a distintos pH o fabricadas con métodos distintos a la coprecipitación que permiten obtener NPM de mayor tamaño. También, profundizar el estudio de la dependencia de la deriva en la resistencia con la presión [262]. Este último resulta un campo de estudio novedoso y permitiría emplear los composites de PEDOT con nanoestructuras magnéticas como sensores de presión. Finalmente, estudiar el procesamiento posterior de los materiales compuestos en polvo con el objetivo de potenciar sus aplicaciones con vistas de que puedan implementarse como pinturas, tintas, pegamentos o filamentos para impresión 3D (muchas de estas aplicaciones han sido desarrolladas para los polímeros conductores sin nanoestructuras magnéticas).

En conclusión, los materiales compuestos basados en PEDOT y NPM son interesantes de seguir investigando para seguir desarrollando su potencial y aportar al conocimiento en el área de los nanomateriales híbridos orgánicos-inorgánicos multifuncionales.

REFERENCIAS

- [1] J. H. Kim, S. Lee, J. Choi, T. Song, and U. Paik, "Stackable, three dimensional carbon–metal oxide composite for high performance supercapacitors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 41, pp. 20459–20464, Oct. 2015, doi: 10.1039/C5TA06266G.
- [2] G. Yang *et al.*, "Nanocomposites of Polyaniline and a Layered Inorganic Acid Host: Polymerization of Aniline in the Layers, Conformation, and Electrochemical Studies," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 3, pp. 401–412, Feb. 2007, doi: 10.1002/ADFM.200500941.
- [3] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, and R. Kumar, "Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 8, pp. 1232–1261, Aug. 2013, doi: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2013.02.003.
- [4] S. Lee, H. J. Shin, S. M. Yoon, D. K. Yi, J. Y. Choi, and U. Paik, "Refractive index engineering of transparent ZrO₂–polydimethylsiloxane nanocomposites," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 15, pp. 1751–1755, Apr. 2008, doi: 10.1039/B715338D.
- [5] K. R. Reddy, W. Park, B. C. Sin, J. Noh, and Y. Lee, "Synthesis of electrically conductive and superparamagnetic monodispersed iron oxide-conjugated polymer composite nanoparticles by in situ chemical oxidative polymerization," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 335, no. 1, pp. 34–39, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2009.02.068.
- [6] C. Yang *et al.*, "Polyaniline/Fe₃O₄ nanoparticle composite: Synthesis and reaction mechanism," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 15, pp. 5052–5058, Apr. 2009, doi: 10.1021/jp811125k.
- [7] G. D. Prasanna, H. S. Jayanna, A. R. Lamani, and S. Dash, "Polyaniline/CoFe₂O₄ nanocomposites: A novel synthesis, characterization and magnetic properties," *Synth. Met.*, vol. 161, no. 21–22, pp. 2306–2311, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.synthmet.2011.08.039.
- [8] J. Guo *et al.*, "Magnetite-polypyrrole metacomposites: Dielectric properties and magnetoresistance behavior," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 19, pp. 10191–10202, May 2013, doi: 10.1021/jp402236n.
- [9] Z. Guo, K. Shin, A. B. Karki, D. P. Young, R. B. Kaner, and H. T. Hahn, "Fabrication and characterization of iron oxide nanoparticles filled polypyrrole nanocomposites," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 11, no. 6, pp. 1441–1452, Aug. 2009, doi: 10.1007/S11051-008-9531-8/FIGURES/8.
- [10] H. Zhang, X. Zhong, J. J. Xu, and H. Y. Chen, "Fe₃O₄/Polypyrrole/Au nanocomposites with core/shell/shell structure: synthesis, characterization, and their electrochemical properties," *Langmuir*, vol. 24, no. 23, pp. 13748–13752, Dec. 2008, doi: 10.1021/la8028935.
- [11] Y. Li, G. Chen, Q. Li, G. Qiu, and X. Liu, "Facile synthesis, magnetic and microwave absorption properties of Fe₃O₄/polypyrrole core/shell nanocomposite," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 10, pp. 4104–4107, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.12.100.
- [12] S. Xuan, Y. X. J. Wang, J. C. Yu, and K. C. F. Leung, "Preparation, characterization, and catalytic activity of core/shell Fe₃O₄@polyaniline@Au nanocomposites," *Langmuir*, vol. 25, no. 19, pp. 11835–11843, Oct. 2009, doi: 10.1021/la901462t.

- [13] K. Singh, A. Ohlan, A. K. Bakhshi, and S. K. Dhawan, "Synthesis of conducting ferromagnetic nanocomposite with improved microwave absorption properties," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 1–2, pp. 201–207, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.08.060.
- [14] L. G. Paterno *et al.*, "Layer-by-layer assembly of bifunctional nanofilms: Surface-functionalized maghemite hosted in polyaniline," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 13, pp. 5087–5095, Apr. 2009, doi: 10.1021/jp8092463.
- [15] M. Khairy, "Synthesis, characterization, magnetic and electrical properties of polyaniline/NiFe₂O₄ nanocomposite," *Synth. Met.*, vol. 189, pp. 34–41, Mar. 2014.
- [16] N. Gandhi, K. Singh, A. Ohlan, D. P. Singh, and S. K. Dhawan, "Thermal, dielectric and microwave absorption properties of polyaniline–CoFe₂O₄ nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 15, pp. 1754–1760, Oct. 2011, doi: 10.1016/J.COMPSCITECH.2011.08.010.
- [17] D. L. Leslie-Pelecky and R. D. Rieke, "Magnetic properties of nanostructured materials," *Chemistry of Materials*, vol. 8, no. 8. American Chemical Society, pp. 1770–1783, 1996, doi: 10.1021/cm960077f.
- [18] R. H. Kodama, "Magnetic nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 200, no. 1–3, pp. 359–372, Oct. 1999, doi: 10.1016/S0304-8853(99)00347-9.
- [19] Y. Il Kim, D. Kim, and C. S. Lee, "Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 337, no. 1–4, pp. 42–51, Sep. 2003, doi: 10.1016/S0921-4526(03)00322-3.
- [20] JL Dormann, D Fiorani, and E Tronc, *Advances in Chemical Physics. Hoboken. NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2007.*
- [21] A. Tavakoli, M. Sohrabi, and A. Kargari, "A review of methods for synthesis of nanostructured metals with emphasis on iron compounds," *Chem. Pap.*, vol. 61, no. 3, pp. 151–170, Jun. 2007, doi: 10.2478/S11696-007-0014-7/MACHINEREADEABLECITATION/RIS.
- [22] S. Nath, C. Kaitanis, V. Ramachandran, N. S. Dalal, and J. M. Perez, "Synthesis, magnetic characterization and sensing applications of novel dextran-coated iron oxide nanorods," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 8, pp. 1761–1767, Apr. 2009, doi: 10.1021/CM8031863.
- [23] M. Mahmoudi, A. Simchi, M. Imani, P. Stroeve, and A. Sohrabi, "Templated growth of superparamagnetic iron oxide nanoparticles by temperature programming in the presence of poly(vinyl alcohol)," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 15, pp. 4281–4289, May 2010, doi: 10.1016/J.TSF.2009.12.112.
- [24] R. M. Mohamed, M. M. Rashad, F. A. Haraz, and W. Sigmund, "Structure and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite powders synthesized using organic acid precursor method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 14, pp. 2058–2064, Jul. 2010, doi: 10.1016/J.JMMM.2010.01.034.
- [25] A. M. Cojocariu, M. Soroceanu, L. Hrib, V. Nica, and O. F. Caltun, "Microstructure and magnetic properties of substituted (Cr, Mn) - cobalt ferrite nanoparticles," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 2–3, pp. 728–732, Aug. 2012, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2012.05.051.
- [26] A. Heeger, "Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture)," *Angew. Chemie Int.*, vol. 40, no. 14, pp. 2591–2611, 2001, Accessed: Jun. 18, 2020. [Online]. Available: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1521-3773\(20010716\)40:14%3C2591::AID-ANIE2591%3E3.0.CO;2-0?casa_token=cUIxvIEZj7wAAAAA:D5EMqKICBTRQ-i1NKNwp4NIItbMVDy5DxX-ToSmMiRMq9UJETnafAT2_3Dw4JLyh1NJ3PjbG3OwaHKdk](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1521-3773(20010716)40:14%3C2591::AID-ANIE2591%3E3.0.CO;2-0?casa_token=cUIxvIEZj7wAAAAA:D5EMqKICBTRQ-i1NKNwp4NIItbMVDy5DxX-ToSmMiRMq9UJETnafAT2_3Dw4JLyh1NJ3PjbG3OwaHKdk).
- [27] AG MacDiarmid, "'Synthetic metals': A novel role for organic polymers (Nobel lecture)," *Angew. Chemie Int.*, vol. 40, no. 14, pp. 2581–2590, 2001.
- [28] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 7, pp. 481–494, Apr. 2000, doi:

10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C.

- [29] M. Ruppert, U. Ziener, and K. Landfester, "Oxidative polymerization of ethylenedioxythiophene with Fenton's reagent by the miniemulsion technique," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 289, no. 12, pp. 1321–1328, Aug. 2011, doi: 10.1007/s00396-011-2456-2.
- [30] P. Chandrasekhar, *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*. Springer International Publishing, 2018.
- [31] T. Skotheim and J. Reynolds, *Conjugated polymers: theory, synthesis, properties, and characterization*. 2006.
- [32] J. Pyun, "Nanocomposite materials from functional polymers and magnetic colloids," *Polym. Rev.*, vol. 47, no. 2, pp. 231–263, Apr. 2007, doi: 10.1080/15583720701271294.
- [33] S. Shin, H. Yoon, and J. Jang, "Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts," *Catal. Commun.*, vol. 10, no. 2, pp. 178–182, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2008.08.027.
- [34] S. Shin and J. Jang, "Thiol containing polymer encapsulated magnetic nanoparticles as reusable and efficiently separable adsorbent for heavy metal ions," *Chem. Commun.*, no. 41, pp. 4230–4232, Oct. 2007, doi: 10.1039/b707706h.
- [35] M. Bhaumik, T. Y. Leswif, A. Maity, V. V. Srinivasu, and M. S. Onyango, "Removal of fluoride from aqueous solution by polypyrrole/F₃O₄ magnetic nanocomposite," *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 1, pp. 150–159, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.098.
- [36] B. Birsöz, A. Baykal, H. Sözeri, and M. S. Toprak, "Synthesis and characterization of polypyrrole-BaFe₁₂O₁₉ nanocomposite," *J. Alloys Compd.*, vol. 493, no. 1–2, pp. 481–485, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.12.135.
- [37] C. Janáky, B. Endrodi, O. Berkesi, and C. Visy, "Visible-light-enhanced electrocatalytic activity of a polypyrrole/magnetite hybrid electrode toward the reduction of dissolved dioxygen," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 45, pp. 19338–19344, Nov. 2010, doi: 10.1021/jp105338f.
- [38] L. Cabrera, S. Gutierrez, M. P. Morales, N. Menendez, and P. Herrasti, "Magnetic conducting composites based on polypyrrol and iron oxide nanoparticles synthesized via electrochemistry," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 14, pp. 2115–2120, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.jmmm.2009.01.021.
- [39] M. M. Zahornyi, O. M. Lavrynenko, O. Y. Pavlenko, N. I. Tyschenko, M. A. Skoryk, and O. A. Kornienko, "Synthesis, Structure, Optical and Biomedical Application of Nanosized Composites Based on TiO₂, Fe₃O₄ (Review)," *Springer Proc. Phys.*, vol. 264, pp. 153–164, Aug. 2020, doi: 10.1007/978-3-030-74800-5_10.
- [40] M. Hashim *et al.*, "Study of structural and magnetic properties of (Co–Cu)Fe₂O₄/PANI composites," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 141, no. 1, pp. 406–415, Aug. 2013, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2013.05.034.
- [41] D. Han *et al.*, "Fe₃O₄@Au/polyaniline multifunctional nanocomposites: their preparation and optical, electrical and magnetic properties," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 26, p. 265702, May 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/26/265702.
- [42] S. Yang and J. Zhang, "Current Progress of Magnetoresistance Sensors," *Chemosens. 2021, Vol. 9, Page 211*, vol. 9, no. 8, p. 211, Aug. 2021, doi: 10.3390/CHEMOSENSORS9080211.
- [43] T. F. Abou-Elazab *et al.*, "Magnetoresistance of polypyrrole and polyacetylene," *Synth. Met.*, vol. 76, no. 1–3, pp. 281–284, Jan. 1996, doi: 10.1016/0379-6779(95)03471-U.
- [44] P. Klemm, S. Bange, A. Pöllmann, C. Boehme, and J. M. Lupton, "Nanotesla magnetoresistance in π -conjugated polymer devices," *Phys. Rev. B*, vol. 95, no. 24, p. 241407, Jun. 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.95.241407.
- [45] Y. Long, Z. Chen, J. Shen, Z. Zhang, ... L. Z.-, and U. 2006, "Magnetoresistance studies of polymer nanotube/wire pellets and single polymer nanotubes/wires Related content," *iopscience.iop.org*, 2006, doi: 10.1088/0957-

- [46] P. Chutia and A. Kumar, "Temperature- and magnetic field-dependent electrical transport studies of poly(-3,4 ethylenedioxythiophene) nanoparticles," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, no. 9, pp. 1–10, Aug. 2014, doi: 10.1007/s11051-014-2617-6.
- [47] M. Gobbi and E. Orgiu, "The rise of organic magnetoresistance: Materials and challenges," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 23. Royal Society of Chemistry, pp. 5572–5580, Jun. 15, 2017, doi: 10.1039/c6tc04403d.
- [48] H. Gu, X. Zhang, H. Wei, Y. Huang, S. Wei, and Z. Guo, "An overview of the magnetoresistance phenomenon in molecular systems," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 13, pp. 5907–5943, Jun. 2013, doi: 10.1039/c3cs60074b.
- [49] M. Venkatesan, S. Nawka, S. C. Pillai, and J. M. D. Coey, "Enhanced magnetoresistance in nanocrystalline magnetite," in *Journal of Applied Physics*, May 2003, vol. 93, no. 10 3, pp. 8023–8025, doi: 10.1063/1.1555371.
- [50] S. D. Bhamre and P. A. Joy, "Tuning of the magnetostrictive properties of CoFe₂O₄ by Mn substitution for Co," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 11, p. 113911, Dec. 2006, doi: 10.1063/1.2401648.
- [51] J. Z. Msomi, T. Moyo, H. M. I. Abdallah, and J. J. Dolo, "Electrical and magnetoresistance properties of Mg_x Mn_{1-x} Fe₂O₄ compounds," in *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Apr. 2013, vol. 26, no. 4, pp. 1021–1025, doi: 10.1007/s10948-012-1988-0.
- [52] S. Majumdar *et al.*, "Interfacial Properties of Organic Semiconductor-Inorganic Magnetic Oxide Hybrid Spintronic Systems Fabricated Using Pulsed Laser Deposition," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 40, pp. 22228–22237, Oct. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b04840.
- [53] L. Guo, X. Gu, X. Zhu, and X. Sun, "Recent Advances in Molecular Spintronics: Multifunctional Spintronic Devices," *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 45, p. 1805355, Nov. 2019, doi: 10.1002/adma.201805355.
- [54] M. Romero *et al.*, "The effect of manganite nanoparticle addition on the low field magnetoresistance of polyaniline," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 46, pp. 12040–12047, Nov. 2015, doi: 10.1039/c5tc03083h.
- [55] H. Gu *et al.*, "Magnetoresistive polyaniline-magnetite nanocomposites with negative dielectrical properties," *Polymer (Guildf)*, vol. 53, no. 3, pp. 801–809, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.polymer.2011.12.033.
- [56] P. Montoya, F. Jaramillo, J. Calderón, S. I. Córdoba de Torresi, and R. M. Torresi, "Evidence of redox interactions between polypyrrole and Fe₃O₄ in polypyrrole–Fe₃O₄ composite films," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 21, pp. 6116–6122, Aug. 2010, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2009.09.042.
- [57] Prasanna Chandrasekhar, *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications - Including Carbon Nanotubes and Graphene*, 2nd ed. 2018.
- [58] C. K. Chiang *et al.*, "Electrical conductivity in doped polyacetylene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, no. 17, pp. 1098–1101, Oct. 1977, doi: 10.1103/PhysRevLett.39.1098.
- [59] H. Shirakawa, "The discovery of polyacetylene film: The dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture)," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 40, no. 14, pp. 2575–2580, 2001, doi: 10.1002/1521-3773(20010716)40:143.0.CO;2-N.
- [60] T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, "Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 12, no. 1, pp. 11–20, Jan. 1974, doi: 10.1002/POL.1974.170120102.
- [61] H. Letheby, "XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline," *J. Chem. Soc.*, vol. 15, no. 0, pp. 161–163, Jan. 1862, doi: 10.1039/JS8621500161.
- [62] D. M. Mohilner *et al.*, "Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 84, no. 19, pp. 3618–3622,

1962, doi: 10.1021/JA00878A003.

- [63] G. P. Gardini, "The Oxidation of Monocyclic Pyrroles," *Adv. Heterocycl. Chem.*, vol. 15, no. C, pp. 67–98, Jan. 1973, doi: 10.1016/S0065-2725(08)60432-8.
- [64] D. Kumar and R. C. Sharma, "Advances in conductive polymers," *European Polymer Journal*, vol. 34, no. 8. Elsevier Ltd, pp. 1053–1060, Aug. 01, 1998, doi: 10.1016/S0014-3057(97)00204-8.
- [65] N. Gospodinova and L. Terlemezyan, "Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 23, no. 8. Elsevier Ltd, pp. 1443–1484, 1998, doi: 10.1016/S0079-6700(98)00008-2.
- [66] S. Nambiar and J. T. W. Yeow, "Conductive polymer-based sensors for biomedical applications," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 26, no. 5. pp. 1825–1832, Jan. 15, 2011, doi: 10.1016/j.bios.2010.09.046.
- [67] T. Nezakati, A. M. A. Seifalian, A. Tan, A. M. A. Seifalian, and A. M. S. Toktam Nezakati, Amelia Seifalian, Aaron Tan, "Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications," *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 14, pp. 6766–6843, Jul. 2018, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00275>.
- [68] J. D. Stenger-Smith, "Intrinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 23, no. 1. Elsevier Ltd, pp. 57–79, 1998, doi: 10.1016/S0079-6700(97)00024-5.
- [69] E. T. Kang, K. G. Neoh, and K. L. Tan, "Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 23, no. 2. Elsevier Ltd, pp. 277–324, 1998, doi: 10.1016/S0079-6700(97)00030-0.
- [70] J. Anand, S. Palaniappan, and D. N. Sathyanarayana, "Conducting polyaniline blends and composites," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 6, pp. 993–1018, 1998, doi: 10.1016/S0079-6700(97)00040-3.
- [71] H. S. O. Chan and S. C. Ng, "Synthesis, characterization and applications of thiophene-based functional polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 7, pp. 1167–1231, 1998, doi: 10.1016/S0079-6700(97)00032-4.
- [72] D. Y. Kim, H. N. Cho, and C. Y. Kim, "Blue light emitting polymers," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 25, no. 8. Elsevier Science Ltd, pp. 1089–1139, 2000, doi: 10.1016/S0079-6700(00)00034-4.
- [73] A. Pron and P. Rannou, "Processible conjugated polymers: From organic semiconductors to organic metals and superconductors," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 27, no. 1. Elsevier Ltd, pp. 135–190, 2002, doi: 10.1016/S0079-6700(01)00043-0.
- [74] B. Adhikari and S. Majumdar, "Polymers in sensor applications," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 29, no. 7. Elsevier Ltd, pp. 699–766, 2004, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2004.03.002.
- [75] D. W. Hatchett and M. Josowicz, "Composites of intrinsically conducting polymers as sensing nanomaterials," *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 2. pp. 746–769, Feb. 2008, doi: 10.1021/cr068112h.
- [76] L. Rupprecht, Ed., *Conductive polymers and plastics: in industrial applications*. Plastics Design Library, 1999.
- [77] K. Müller, "Conductive Polymers," in *Fundamentals of Electrochemistry*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005, pp. 449–465.
- [78] P. C. Ewbank, M. C. Stefan, G. Sauv e, and R. D. McCullough, "Synthesis, Characterization and Properties of Regioregular Polythiophene-Based Materials," in *Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*, John Wiley and Sons, 2009, pp. 157–217.
- [79] L. Jiang, C. Hentschel, B. Dong, and L. Chi, "Conductive Polymer Nanostructures," in *Soft Matter Nanotechnology: From Structure to Function*, wiley, 2015, pp. 233–258.

- [80] J. R. Reynolds, B. C. Thompson, and T. A. Skotheim, Eds., *Handbook of Conducting Polymers*. .
- [81] L. Dalton, “Nonlinear optical polymeric materials: From chromophore design to commercial applications,” in *Advances in Polymer Science*, vol. 158, Springer New York, 2002, pp. 1–86.
- [82] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, and K. Reuter, *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*, 1st ed. CRC Press, 2010.
- [83] D. Knittel and E. Schollmeyer, “Electrically high-conductive textiles,” *Synth. Met.*, vol. 159, no. 14, pp. 1433–1437, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.synthmet.2009.03.021.
- [84] B. Li *et al.*, “Inkjet printed chemical sensor array based on polythiophene conductive polymers,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 123, no. 2, pp. 651–660, May 2007, doi: 10.1016/j.snb.2006.09.064.
- [85] A. Facchetti, “ π -Conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 3, pp. 733–758, Feb. 2011, doi: 10.1021/cm102419z.
- [86] H. S. Majumdar, A. Bandyopadhyay, A. Bolognesi, and A. J. Pal, “Memory device applications of a conjugated polymer: Role of space charges,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 3, pp. 2433–2437, Feb. 2002, doi: 10.1063/1.1445281.
- [87] J. Xie, P. Gu, and Q. Zhang, “Nanostructured Conjugated Polymers: Toward High-Performance Organic Electrodes for Rechargeable Batteries,” *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 9, pp. 1985–1996, Sep. 2017, doi: 10.1021/acsenerylett.7b00494.
- [88] J. Kim *et al.*, “Conductive polymers for next-generation energy storage systems: Recent progress and new functions,” *Mater. Horizons*, vol. 3, no. 6, pp. 517–535, Nov. 2016, doi: 10.1039/C6MH00165C.
- [89] Y. Wang, Y. Ding, X. Guo, and G. Yu, “Conductive polymers for stretchable supercapacitors,” *Nano Research*, vol. 12, no. 9. Tsinghua University Press, pp. 1978–1987, Sep. 01, 2019, doi: 10.1007/s12274-019-2296-9.
- [90] B. Lu *et al.*, “Pure PEDOT:PSS hydrogels,” *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–10, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-09003-5.
- [91] S. Inal, J. Rivnay, A. O. Suiu, G. G. Malliaras, and I. McCulloch, “Conjugated Polymers in Bioelectronics,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 51, no. 6, pp. 1368–1376, Jun. 2018, doi: 10.1021/acs.accounts.7b00624.
- [92] M. Gerard, A. Chaubey, and B. D. Malhotra, “Application of conducting polymers to biosensors,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 17, no. 5. Elsevier, pp. 345–359, May 01, 2002, doi: 10.1016/S0956-5663(01)00312-8.
- [93] P. Xue, X. M. Tao, K. W. Y. Kwok, M. Y. Leung, and T. X. Yu, “Electromechanical Behavior of Fibers Coated with an Electrically Conductive Polymer,” *Text. Res. J.*, vol. 74, no. 10, pp. 929–936, Oct. 2004, doi: 10.1177/004051750407401013.
- [94] E. Machnikova, M. Pazderova, M. Bazzoui, and N. Hackerman, “Corrosion study of PVD coatings and conductive polymer deposited on mild steel. Part I: Polypyrrole,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 8, pp. 1543–1550, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.07.006.
- [95] N. Cheng, L. Zhang, J. Joon Kim, and T. L. Andrew, “Vapor phase organic chemistry to deposit conjugated polymer films on arbitrary substrates,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 23, pp. 5787–5796, Jun. 2017, doi: 10.1039/c7tc00293a.
- [96] T. Mirfakhrai, J. D. W. Madden, and R. H. Baughman, “Polymer artificial muscles,” *Mater. Today*, vol. 10, no. 4, pp. 30–38, Apr. 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(07)70048-2.
- [97] E. Smela, “Conjugated polymer actuators for biomedical applications,” *Advanced Materials*, vol. 15, no. 6. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 481–494, Mar. 17, 2003, doi: 10.1002/adma.200390113.
- [98] P. Feyen *et al.*, “Light-evoked hyperpolarization and silencing of neurons by conjugated polymers,” *Sci. Rep.*, vol.

6, no. 1, pp. 1–14, Mar. 2016, doi: 10.1038/srep22718.

- [99] T. Tsujioka and M. Irie, “Electrical functions of photochromic molecules,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–14, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2010.02.001.
- [100] R. Noriega *et al.*, “A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 11, pp. 1038–1044, Nov. 2013, doi: 10.1038/nmat3722.
- [101] V. Podzorov, “Conjugated polymers: Long and winding polymeric roads,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 11, pp. 947–948, Nov. 2013, doi: 10.1038/nmat3790.
- [102] S. Dongmin Kang and G. Jeffrey Snyder, “Charge-transport model for conducting polymers,” *Nat. Mater.*, vol. 16, no. 2, pp. 252–257, Feb. 2017, doi: 10.1038/nmat4784.
- [103] G. Heywang and F. Jonas, “Poly(alkylenedioxythiophene)s - New, very stable conducting polymers,” *Adv. Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 116–118, Feb. 1992, doi: 10.1002/adma.19920040213.
- [104] M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang, and F. Jonas, “Electrochemical and spectroscopic characterization of polyalkylenedioxythiophenes,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 369, no. 1–2, pp. 87–92, May 1994, doi: 10.1016/0022-0728(94)87085-3.
- [105] Heywang Gerhard, Jonas Friedrich, Heinze Juergen, and Dietrich Michael, “New polythiophenes, method for their production and their use,” DE3843412A1, 1990.
- [106] Jonas Friedrich and Dhein Rolf, “Glass mouldings with an antistatic finish, esp. TV tubes - coated with an antistatic layer of poly-thiophene, and pref. also with an outer protective layer of polymer,” DE4229192, 1994.
- [107] G. Zotti *et al.*, “Electrochemical and XPS Studies toward the Role of Monomeric and Polymeric Sulfonate Counterions in the Synthesis, Composition, and Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene),” *Macromolecules*, vol. 36, no. 9, pp. 3337–3344, May 2003, doi: 10.1021/MA021715K.
- [108] J. Hwang, D. B. Tanner, I. Schwendeman, and J. R. Reynolds, “Optical properties of nondegenerate ground-state polymers: Three dioxythiophene-based conjugated polymers,” *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 11, p. 115205, Mar. 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.67.115205.
- [109] K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, L. A. A. Pettersson, O. Inganäs, T. Johansson, and R. Feidenhans’l, “Structure of thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene),” *Synth. Met.*, vol. 101, no. 1–3, pp. 561–564, May 1999, doi: 10.1016/S0379-6779(98)00315-4.
- [110] S. Garreau, G. Louarn, J. P. Buisson, G. Froyer, and S. Lefrant, “In situ spectroelectrochemical Raman studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT),” *Macromolecules*, vol. 32, no. 20, pp. 6807–6812, Oct. 1999, doi: 10.1021/ma9905674.
- [111] S. Kirchmeyer and K. Reuter, “Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene),” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 21, pp. 2077–2088, Jun. 2005, doi: 10.1039/b417803n.
- [112] F. Jonas, W. Krafft, and B. Muys, “Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): Conductive coatings, technical applications and properties,” *Macromol. Symp.*, vol. 100, no. 1, pp. 169–173, Oct. 1995, doi: 10.1002/masy.19951000128.
- [113] L. A. A. Pettersson, T. Johansson, F. Carlsson, H. Arwin, and O. Inganäs, “Anisotropic optical properties of doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene),” *Synth. Met.*, vol. 101, no. 1–3, pp. 198–199, May 1999, doi: 10.1016/S0379-6779(98)01215-6.
- [114] K. Z. Xing, M. Fahlman, X. W. Chen, O. Inganäs, and W. R. Salaneck, “The electronic structure of poly(3,4-ethylene-dioxythiophene): studied by XPS and UPS,” *Synth. Met.*, vol. 89, no. 3, pp. 161–165, Sep. 1997, doi: 10.1016/S0379-6779(97)81212-X.
- [115] Y. Wen and J. Xu, “Scientific Importance of Water-Processable PEDOT–PSS and Preparation, Challenge and New

- Application in Sensors of Its Film Electrode: A Review,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 55, no. 7, pp. 1121–1150, Apr. 2017, doi: 10.1002/POLA.28482.
- [116] S. V. Selvaganesh, J. Mathiyarasu, K. L. N. Phani, and V. Yegnaraman, “Chemical synthesis of PEDOT-Au nanocomposite,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 2, no. 11, pp. 546–549, Nov. 2007, doi: 10.1007/s11671-007-9100-6.
- [117] P. Sen and A. De, “Electrochemical performances of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-NiFe₂O₄ nanocomposite as electrode for supercapacitor,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 16, pp. 4677–4684, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.03.077.
- [118] N. Gao *et al.*, “Application of PEDOT:PSS and Its Composites in Electrochemical and Electronic Chemosensors,” *Chemosens. 2021, Vol. 9, Page 79*, vol. 9, no. 4, p. 79, Apr. 2021, doi: 10.3390/CHEMOSENSORS9040079.
- [119] L. V. Kayser and D. J. Lipomi, “Stretchable Conductive Polymers and Composites Based on PEDOT and PEDOT:PSS,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 10, p. 1806133, Mar. 2019, doi: 10.1002/ADMA.201806133.
- [120] H. Song, Q. Meng, Y. Lu, and K. Cai, “Progress on PEDOT:PSS/Nanocrystal Thermoelectric Composites,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 5, no. 11, p. 1800822, Nov. 2019, doi: 10.1002/AELM.201800822.
- [121] Y. Li, Y. Du, Y. Dou, K. Cai, and J. Xu, “PEDOT-based thermoelectric nanocomposites – A mini-review,” *Synth. Met.*, vol. 226, pp. 119–128, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.SYNTHMET.2017.02.007.
- [122] G. J. Adekoya, R. E. Sadiku, and S. S. Ray, “Nanocomposites of PEDOT:PSS with Graphene and its Derivatives for Flexible Electronic Applications: A Review,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 306, no. 3, p. 2000716, Mar. 2021, doi: 10.1002/MAME.202000716.
- [123] S. S. Kumar, C. S. Kumar, J. Mathiyarasu, and K. L. Phani, “Stabilized gold nanoparticles by reduction using 3,4-ethylenedioxythiophene-polystyrenesulfonate in aqueous solutions: Nanocomposite formation, stability, and application in catalysis,” *Langmuir*, vol. 23, no. 6, pp. 3401–3408, Mar. 2007, doi: 10.1021/la063150h.
- [124] M. Wohlgenannt, X. M. Jiang, and Z. V Vardeny, “Confined and delocalized polarons in-conjugated oligomers and polymers: A study of the effective conjugation length,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 241204, 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.69.241204.
- [125] A. Milani, M. Tommasini, and G. Zerbi, “Connection among Raman wavenumbers, bond length alternation and energy gap in polyynes,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 40, no. 12, pp. 1931–1934, Dec. 2009, doi: 10.1002/jrs.2342.
- [126] P. V. Almeida, C. M. S. Izumi, H. F. Dos Santos, and A. C. Sant’Ana, “SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF PEDOT:PSS CONDUCTING POLYMER BY RESONANCE RAMAN AND SERRS SPECTROSCOPIES,” *Quim. Nova*, vol. 42, no. 9, pp. 1073–1080, Dec. 2019, doi: 10.21577/0100-4042.20170417.
- [127] C. Castiglioni, M. Del Zoppo, and G. Zerbi, “Vibrational Raman spectroscopy of polyconjugated organic oligomers and polymers,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 24, no. 8. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 485–494, Aug. 01, 1993, doi: 10.1002/jrs.1250240804.
- [128] V. Hernandez, P. L. Da Vinci, I. C. Castiglioni, M. Del Zoppo, and G. Zerbi, “Confinement potential and n-electron delocalization in polyconjugated organic materials,” 1994.
- [129] C. C. Ferrón *et al.*, “Raman Spectroscopic Characterization of Polyselenophenes and Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)s,” *Isr. J. Chem.*, vol. 54, no. 5–6, pp. 759–766, Jun. 2014, doi: 10.1002/ijch.201400024.
- [130] P. M. Burrezo, J. L. Zafra, J. T. López Navarrete, and J. Casado, “Quinoidal/Aromatic Transformations in π -Conjugated Oligomers: Vibrational Raman studies on the Limits of Rupture for π -Bonds,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 56, no. 9, pp. 2250–2259, Feb. 2017, doi: 10.1002/anie.201605893.
- [131] J. Casado *et al.*, “Combined spectroelectrochemical and theoretical study of a vinylene-bridged sexithiophene

- cooligomer: Analysis of the π -electron delocalization and of the electronic defects generated upon doping,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 15, pp. 3872–3881, Apr. 2002, doi: 10.1021/jp0145210.
- [132] F. Inagaki, M. Tasumi, and T. Miyazawa, “Vibrational analysis of polyene chains. Assignments of the resonance Raman lines of poly (acetylene) and β -carotene,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 3, no. 4, pp. 335–343, Aug. 1975, doi: 10.1002/jrs.1250030404.
- [133] J. Coey, *Magnetism and magnetic materials*. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2010.
- [134] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley-IEEE Press, 2008.
- [135] C. S. S. R. Kumar, “Magnetic characterization techniques for nanomaterials,” *Magn. Charact. Tech. Nanomater.*, pp. 1–566, Apr. 2017, doi: 10.1007/978-3-662-52780-1.
- [136] Y. Hou and D. Sellmyer, *Magnetic nanomaterials: Fundamentals, synthesis and applications*. John Wiley & Sons, 2017.
- [137] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, “A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys,” *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci.*, vol. 240, no. 826, pp. 599–642, May 1948, doi: 10.1098/RSTA.1948.0007.
- [138] J. García-Otero, M. Porto, and J. Rivas, “Henkel plots of single-domain ferromagnetic particles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 10, pp. 7376–7381, May 2000, doi: 10.1063/1.372996.
- [139] X. dong Che and H. Neal Bertram, “Phenomenology of δM curves and magnetic interactions,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 116, no. 1–2, pp. 121–127, Oct. 1992, doi: 10.1016/0304-8853(92)90155-H.
- [140] J. M. Vargas, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, M. Knobel, and D. Zanchet, “Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles,” doi: 10.1103/PhysRevB.72.184428.
- [141] C. Kittel, “Quantum Theory of Solids,” 1987.
- [142] P. S. S. Antonel, F. M. M. Berhó, G. Jorge, and F. V. V. Molina, “Magnetic composites of CoFe₂O₄ nanoparticles in a poly(aniline) matrix: Enhancement of remanence ratio and coercivity,” *Synth. Met.*, vol. 199, pp. 292–302, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.synthmet.2014.12.003.
- [143] Z. Guo, L. L. Henry, V. Palshin, and E. J. Podlaha, “Synthesis of poly(methyl methacrylate) stabilized colloidal zero-valence metallic nanoparticles,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 18, pp. 1772–1777, May 2006, doi: 10.1039/B515565G.
- [144] Z. Liang, K. L. Dzienis, J. Xu, and Q. Wang, “Covalent Layer-by-Layer Assembly of Conjugated Polymers and CdSe Nanoparticles: Multilayer Structure and Photovoltaic Properties,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 4, pp. 542–548, Mar. 2006, doi: 10.1002/ADFM.200500334.
- [145] S. Iqbal and S. Ahmad, “Recent development in hybrid conducting polymers: Synthesis, applications and future prospects,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 60, pp. 53–84, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.JIEC.2017.09.038.
- [146] S. Radhakrishnan, C. R. K. Rao, and M. Vijayan, “Performance of conducting polyaniline-DBSA and polyaniline-DBSA/Fe₃O₄ composites as electrode materials for aqueous redox supercapacitors,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 122, no. 3, pp. 1510–1518, Nov. 2011, doi: 10.1002/app.34236.
- [147] A. Fert and P. A. Grünberg, “Nanotechnology gives sensitive read-out heads for compact hard disks. Nobel lectures in physics — 2007,” *Uspekhi Fiz. Nauk*, vol. 178, no. 12, p. 1335, 2008, doi: 10.3367/ufnr.0178.200812e.1335.
- [148] W. Brütting and C. Adachi, *Physics of Organic Semiconductors*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [149] W. Wagemans, P. Janssen, A. J. Schellekens, F. L. Bloom, P. A. Bobbert, and B. Koopmans, “The Many Faces of

- Organic Magnetoresistance,” *Spin*, vol. 1, no. 1, pp. 93–108, Mar. 2011, doi: 10.1142/S2010324711000082.
- [150] M. Reufer *et al.*, “Spin-conserving carrier recombination in conjugated polymers,” *Nat. Mater.* 2005 44, vol. 4, no. 4, pp. 340–346, Mar. 2005, doi: 10.1038/nmat1354.
- [151] Y. Sheng *et al.*, “Hyperfine interaction and magnetoresistance in organic semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 4, p. 045213, Jul. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.045213.
- [152] P. A. Bobbert, T. D. Nguyen, F. W. A. van Oost, B. Koopmans, and M. Wohlgenannt, “Bipolaron Mechanism for Organic Magnetoresistance,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 21, p. 216801, Nov. 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.99.216801.
- [153] M. N. Bussac and L. Zuppiroli, “Bipolaron singlet and triplet states in disordered conducting polymers,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 9, p. 5493, Mar. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.47.5493.
- [154] O. Chauvet, A. Sienkiewicz, L. Forro, and L. Zuppiroli, “High-pressure electron-spin dynamics in disordered conducting polymers,” *Phys. Rev. B*, vol. 52, no. 18, p. R13118, Nov. 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.52.R13118.
- [155] A. Ohlan, K. Singh, A. Chandra, and S. K. Dhawan, “Microwave absorption behavior of core-shell structured poly(3,4-ethylenedioxy thiophene)-barium ferrite nanocomposites,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 3, pp. 927–933, Mar. 2010, doi: 10.1021/am900893d.
- [156] A. Schulman, L. F. Lanosa, and C. Acha, “Poole-Frenkel effect and variable-range hopping conduction in metal/YBCO resistive switching devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 118, no. 4, p. 044511, Jul. 2015, doi: 10.1063/1.4927522.
- [157] F. Fiorillo, “Measurements of magnetic materials,” *Metrologia*, vol. 47, no. 2, p. S114, Mar. 2010, doi: 10.1088/0026-1394/47/2/S11.
- [158] J. Tirado-Rives and W. L. Jorgensen, “Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 4, no. 2, pp. 297–306, Feb. 2008, doi: 10.1021/CT700248K/SUPPL_FILE/CT700248K-FILE002.PDF.
- [159] H. Lampert, W. Mikenda, and A. Karpfen, “Molecular geometries and vibrational spectra of phenol, benzaldehyde, and salicylaldehyde: Experimental versus quantum chemical data,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, no. 12, pp. 2254–2263, Mar. 1997, doi: 10.1021/JP962933G/SUPPL_FILE/JX2254.PDF.
- [160] Y. S. Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt, and P. Stroeve, “Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ Particles,” *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 9, pp. 2209–2211, 1996, doi: 10.1021/CM960157J.
- [161] C. Y. Hong, I. J. Jang, H. E. Homg, C. J. Hsu, Y. D. Yao, and H. C. Yang, “Ordered structures in Fe₃O₄ kerosene-based ferrofluids,” *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 8, p. 4275, Jun. 1998, doi: 10.1063/1.364800.
- [162] P. S. Antonel, F. M. Berhó, G. Jorge, and F. V. Molina, “Magnetic composites of CoFe₂O₄ nanoparticles in a poly(aniline) matrix: Enhancement of remanence ratio and coercivity,” *Synth. Met.*, vol. 199, pp. 292–302, 2015, doi: 10.1016/j.synthmet.2014.12.003.
- [163] I. Muñoz Resta, J. M. Sellés, M. Lanús Méndez Elizalde, P. S. Antonel, and F. V. Molina, “Polypyrrole-CoFe₂O₄ nanocomposites: Polymer influence on magnetic behavior and particle effects on polymer conduction,” *Polym. Compos.*, vol. 39, no. 12, pp. 4617–4627, Dec. 2018, doi: 10.1002/pc.24575.
- [164] H. V. Tran, L. D. Tran, and T. N. Nguyen, “Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 30, no. 2, pp. 304–310, Jan. 2010, doi: 10.1016/J.MSEC.2009.11.008.
- [165] J. Gass, P. Poddar, J. Almand, S. Srinath, and H. Srikanth, “Superparamagnetic Polymer Nanocomposites with Uniform Fe₃O₄ Nanoparticle Dispersions,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 1, pp. 71–75, Jan. 2006, doi: 10.1002/ADFM.200500335.

- [166] R. Corradi and S. P. Armes, “Chemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene),” *Synth. Met.*, vol. 84, no. 1–3, pp. 453–454, Jan. 1997, doi: 10.1016/s0379-6779(97)80828-4.
- [167] O. M. Lemine *et al.*, “Sol–gel synthesis of 8 nm magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles and their magnetic properties,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 52, no. 4, pp. 793–799, Oct. 2012, doi: 10.1016/J.SPMI.2012.07.009.
- [168] G. Rana and U. C. Johri, “A study on structural and magnetic properties of Ni-substituted magnetite nanoparticles,” *J. Alloys Compd.*, vol. 577, pp. 376–381, Nov. 2013, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2013.05.184.
- [169] J. W. Choi, M. G. Han, S. Y. Kim, S. G. Oh, and S. S. Im, “Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles prepared in aqueous DBSA solutions,” *Synth. Met.*, vol. 141, no. 3, pp. 293–299, Mar. 2004, doi: 10.1016/S0379-6779(03)00419-3.
- [170] N. Ferrer, P. Gómez, M. Roura, and M. Baucells, “Quantification of dodecylbenzenesulfonate and tripolyphosphates in solid commercial samples of detergents,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 10, no. 2, pp. 229–237, Jan. 1996, doi: 10.1016/0924-2031(95)00028-3.
- [171] J.-Y. Hong and J.-L. Hong, “Supramolecular Assembly between Polystyrene-block-Poly(4-vinylpyridine) and 4-Dodecylbenzenesulfonic Acid,” *J. Polym. Res. 2004 112*, vol. 11, no. 2, pp. 89–97, Jun. 2004, doi: 10.1023/B:JPOL.0000031074.94735.74.
- [172] P. Montoya, F. Jaramillo, J. Calderón, S. I. Córdoba De Torresi, and R. M. Torresi, “Evidence of redox interactions between polypyrrole and Fe₃O₄ in polypyrrole-Fe₃O₄ composite films,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 21, pp. 6116–6122, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2009.09.042.
- [173] A. Radoń, D. Łukowiec, M. Kremzer, J. Mikuła, and P. Włodarczyk, “Electrical Conduction Mechanism and Dielectric Properties of Spherical Shaped Fe₃O₄ Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation Method,” *Mater. 2018, Vol. 11, Page 735*, vol. 11, no. 5, p. 735, May 2018, doi: 10.3390/MA11050735.
- [174] M. C. Morvant and J. R. Reynolds, “In situ conductivity studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene),” *Synth. Met.*, vol. 92, no. 1, pp. 57–61, Jan. 1998, doi: 10.1016/s0379-6779(98)80023-4.
- [175] I. M. Resta, G. Horwitz, M. L. M. Elizalde, G. A. Jorge, F. V. Molina, and P. S. Antonel, “Magnetic and conducting properties of composites of conducting polymers and ferrite nanoparticles,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 49, no. 8, pp. 4598–4601, 2013, doi: 10.1109/TMAG.2013.2259582.
- [176] D. S. McLachlan, “An equation for the conductivity of binary mixtures with anisotropic grain structures,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 20, no. 7, pp. 865–877, 1987, doi: 10.1088/0022-3719/20/7/004.
- [177] D. S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, and R. E. Newnham, “Electrical Resistivity of Composites,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 8, pp. 2187–2203, Aug. 1990.
- [178] G. T. Landi, “Role of dipolar interaction in magnetic hyperthermia,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 1, p. 014403, Jan. 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.89.014403.
- [179] F. Fabris *et al.*, “Adjusting the Néel relaxation time of Fe₃O₄/Zn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ core/shell nanoparticles for optimal heat generation in magnetic hyperthermia,” *Nanotechnology*, vol. 32, no. 6, p. 065703, Nov. 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ABC386.
- [180] S. Laureti *et al.*, “Magnetic interactions in silica coated nanoporous assemblies of CoFe₂O₄ nanoparticles with cubic magnetic anisotropy,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 31, p. 315701, Jul. 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/31/315701.
- [181] H. Zhang, D. Zeng, and Z. Liu, “The law of approach to saturation in ferromagnets originating from the magnetocrystalline anisotropy,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 16, pp. 2375–2380, Aug. 2010.
- [182] † Pierre A. Dresco, † Vladimir S. Zaitsev, ‡ and Richard J. Gambino, and † Benjamin Chu*, “Preparation and Properties of Magnetite and Polymer Magnetite Nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 15, no. 6, pp. 1945–1951, Mar.

1999, doi: 10.1021/LA980971G.

- [183] M. Salvador, L. Nicolao, and W. Figueiredo, “Thermal relaxation in a disordered one-dimensional array of interacting magnetic nanoparticles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 538, p. 168254, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.JMMM.2021.168254.
- [184] Y. Kumar and P. M. Shirage, “Highest coercivity and considerable saturation magnetization of CoFe₂O₄ nanoparticles with tunable band gap prepared by thermal decomposition approach,” *J. Mater. Sci.* 2017 529, vol. 52, no. 9, pp. 4840–4851, Jan. 2017, doi: 10.1007/S10853-016-0719-5.
- [185] L. H. Bennett, E. Della Torre, and E. Della Torre, “Analysis of wasp-waist hysteresis loops,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 10, p. 10E502, May 2005, doi: 10.1063/1.1846171.
- [186] L. Tauxe, T. A. T. Mullender, and T. Pick, “Potbellies, wasp-waists, and superparamagnetism in magnetic hysteresis,” *J. Geophys. Res. Solid Earth*, vol. 101, no. B1, pp. 571–583, Jan. 1996, doi: 10.1029/95JB03041.
- [187] H. M. El-Sayed, “Evidence on the presence of Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) interaction in CoFe₂O₄@Au nano structure,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 91, pp. 98–104, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.spmi.2016.01.009.
- [188] F. Fabris, K.-H. Tu, C. A. Ross, and W. C. Nunes, “Influence of dipolar interactions on the magnetic properties of superparamagnetic particle systems,” *J. Appl. Phys.*, vol. 126, no. 17, p. 173905, Nov. 2019, doi: 10.1063/1.5125595.
- [189] J. S. Micha, B. Dieny, J. R. Régnard, J. F. Jacquot, and J. Sort, “Estimation of the Co nanoparticles size by magnetic measurements in Co/SiO₂ discontinuous multilayers,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 272–276, no. SUPPL. 1, pp. E967–E968, May 2004, doi: 10.1016/J.JMMM.2003.12.268.
- [190] H. Mamiya, M. Ohnuma, I. Nakatani, and T. Furubayashim, “Extraction of blocking temperature distribution from zero-field-cooled and field-cooled magnetization curves,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 41, no. 10, pp. 3394–3396, Oct. 2005, doi: 10.1109/TMAG.2005.855205.
- [191] I. J. Bruvera, P. M. Zélis, M. P. Calatayud, G. F. Goya, and F. H. Sánchez, “Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly,” *J. Appl. Phys.*, vol. 118, no. 18, p. 184304, Nov. 2015, doi: 10.1063/1.4935484.
- [192] K. L. Livesey, S. Ruta, N. R. Anderson, D. Baldomir, R. W. Chantrell, and D. Serantes, “Beyond the blocking model to fit nanoparticle ZFC/FC magnetisation curves,” *Sci. Reports 2018 81*, vol. 8, no. 1, pp. 1–9, Jul. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-29501-8.
- [193] M.-C. L, U. M, and R. C, “Magnetic Characterization of Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications,” *Methods Mol. Biol.*, vol. 1570, no. Chapter 4, pp. 47–71, 2017, doi: 10.1007/978-1-4939-6840-4_4.
- [194] D. Caruntu, G. Caruntu, and C. J. O’Connor, “Magnetic properties of variable-sized Fe₃O₄ nanoparticles synthesized from non-aqueous homogeneous solutions of polyols,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 19, p. 5801, Sep. 2007, doi: 10.1088/0022-3727/40/19/001.
- [195] C. E. Hoppe *et al.*, “Effect of Submicrometer Clustering on the Magnetic Properties of Free-Standing Superparamagnetic Nanocomposites,” doi: 10.1021/jp8039548.
- [196] G. F. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca, and M. P. Morales, “Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 5, p. 3520, Aug. 2003, doi: 10.1063/1.1599959.
- [197] B. Gržeta, M. Risti, I. Nowik, and S. Musi, “Formation of nanocrystalline magnetite by thermal decomposition of iron choline citrate,” *J. Alloys Compd.*, vol. 334, no. 1–2, pp. 304–312, Feb. 2002, doi: 10.1016/S0925-8388(01)01792-3.
- [198] C. A. Gorski and M. M. Scherer, “Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mössbauer

- spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review,” *Am. Mineral.*, vol. 95, no. 7, pp. 1017–1026, Jul. 2010, doi: 10.2138/AM.2010.3435.
- [199] A. G. Roca, J. F. Marco, M. Del Puerto Morales, and C. J. Serna, “Effect of Nature and Particle Size on Properties of Uniform Magnetite and Maghemite Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 50, pp. 18577–18584, Dec. 2007, doi: 10.1021/JP075133M.
- [200] M. Gotić, G. Koščec, and S. Musić, “Study of the reduction and reoxidation of substoichiometric magnetite,” *J. Mol. Struct.*, vol. 924–926, no. C, pp. 347–354, Apr. 2009, doi: 10.1016/J.MOLSTRUC.2008.10.048.
- [201] M. Gotić and S. Musić, “Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions,” *J. Mol. Struct.*, vol. 834–836, no. SPEC. ISS., pp. 445–453, May 2007, doi: 10.1016/J.MOLSTRUC.2006.10.059.
- [202] M. Ishii, M. Nakahira, and T. Yamanaka, “Infrared absorption spectra and cation distributions in (Mn, Fe)₃O₄,” *Solid State Commun.*, vol. 11, no. 1, pp. 209–212, Jul. 1972, doi: 10.1016/0038-1098(72)91162-3.
- [203] G. Lavorato, M. Alzamora, C. Contreras, G. Burlandy, F. J. Litterst, and E. Baggio-Saitovitch, “Internal Structure and Magnetic Properties in Cobalt Ferrite Nanoparticles: Influence of the Synthesis Method,” *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 36, no. 4, Apr. 2019, doi: 10.1002/PPSC.201900061.
- [204] J. Al Saei, M. El-Hilo, and R. W. Chantrell, “Distributions of dipolar interaction fields in nano-granular magnetic systems,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 2, p. 023902, Jul. 2011, doi: 10.1063/1.3609061.
- [205] L. S. Nasser, M. El-Hilo, and J. Alsaedi, “Modeling the dipolar interaction field distributions in random superparamagnetic system,” *2019 8th Int. Conf. Model. Simul. Appl. Optim. ICMSAO 2019*, Apr. 2019, doi: 10.1109/ICMSAO.2019.8880281.
- [206] S. Sun *et al.*, “Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 1, pp. 273–279, Jan. 2004, doi: 10.1021/ja0380852.
- [207] P. Soledad Antonel, G. Jorge, O. E. Perez, A. Butera, A. Gabriela Leyva, and R. Martín Negri, “Magnetic and elastic properties of CoFe₂O₄- polydimethylsiloxane magnetically oriented elastomer nanocomposites,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 4, p. 043920, Aug. 2011, doi: 10.1063/1.3624602.
- [208] Y. Qu, H. Yang, N. Yang, Y. Fan, H. Zhu, and G. Zou, “The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated CoFe₂O₄ nanoparticles,” *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 29–30, pp. 3548–3552, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.matlet.2006.03.055.
- [209] J. M. Hu, G. Sheng, J. X. Zhang, C. W. Nan, and L. Q. Chen, “Phase-field simulation of strain-induced domain switching in magnetic thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 11, p. 112505, Mar. 2011, doi: 10.1063/1.3567542.
- [210] C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, O. Perales-Perez, K. Shinoda, K. Tohji, and A. Kasuya, “Growth dominant coprecipitation process to achieve high coercivity at room temperature in CoFe₂O₄ nanoparticles,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 38, no. 5 I, pp. 2640–2642, Sep. 2002, doi: 10.1109/TMAG.2002.801972.
- [211] R. Safi, A. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, and M. Tavousi, “The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 396, pp. 288–294, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.08.022.
- [212] R. C. Kambale *et al.*, “Structural and magnetic properties of Co_{1-x}Mn_xFe₂O₄ (0 ≤ x ≤ 0.4) spinel ferrites synthesized by combustion route,” *J. Alloys Compd.*, vol. 490, no. 1–2, pp. 568–571, Feb. 2010, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2009.10.082.
- [213] W. Shi, T. Zhao, J. Xi, D. Wang, and Z. Shuai, “Unravelling Doping Effects on PEDOT at the Molecular Level: From Geometry to Thermoelectric Transport Properties,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 40, pp. 12929–12938, Oct. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b06584.

- [214] Q. Wei, M. Mukaida, and T. Ishida, "Extracting Carrier Mobility in Conducting Polymers Using a Photoinduced Charge Transfer Reaction," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 28, pp. 15922–15928, Jul. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b04885.
- [215] M. N. Gueye, A. Carella, J. Faure-Vincent, R. Demadrille, and J. P. Simonato, "Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review," *Progress in Materials Science*, vol. 108. Elsevier Ltd, p. 100616, Feb. 01, 2020, doi: 10.1016/j.pmatsci.2019.100616.
- [216] E. P. Wohlfarth, "Relations between different modes of acquisition of the remanent magnetization of ferromagnetic particles," *Journal of Applied Physics*, vol. 29, no. 3. American Institute of PhysicsAIP, pp. 595–596, Mar. 15, 1958, doi: 10.1063/1.1723232.
- [217] R. Safi, A. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, and M. Tavousi, "The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 396, pp. 288–294, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.JMMM.2015.08.022.
- [218] D. Banfi and L. Patiny, "www.nmrdb.org: Resurrecting and Processing NMR Spectra On-line," *Chimia (Aarau)*, vol. 62, no. 4, p. 280, Apr. 2008, doi: 10.2533/chimia.2008.280.
- [219] A. M. Castillo, L. Patiny, and J. Wist, "Fast and accurate algorithm for the simulation of NMR spectra of large spin systems," *J. Magn. Reson.*, vol. 209, no. 2, pp. 123–130, Apr. 2011, doi: 10.1016/J.JMR.2010.12.008.
- [220] J. Aires-de-Sousa, M. C. Hemmer, and J. Gasteiger, "Prediction of ¹H NMR Chemical Shifts Using Neural Networks," *Anal. Chem.*, vol. 74, no. 1, pp. 80–90, Jan. 2001, doi: 10.1021/AC010737M.
- [221] B. Xiao and J. Qu, "Synthesis and interfacial properties of alkylbenzene sulfonates for flooding," *2010 Int. Conf. Mech. Autom. Control Eng. MACE2010*, pp. 1701–1705, 2010, doi: 10.1109/MACE.2010.5535673.
- [222] F. Bødker, S. Mørup, and S. Linderøth, "Surface effects in metallic iron nanoparticles," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, no. 2, p. 282, Jan. 1994, doi: 10.1103/PhysRevLett.72.282.
- [223] R. Gangopadhyay, B. Das, and M. R. Molla, "How does PEDOT combine with PSS? Insights from structural studies," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 83, pp. 43912–43920, Sep. 2014, doi: 10.1039/C4RA08666J.
- [224] B. Fan, X. Mei, and J. Ouyang, "Significant Conductivity Enhancement of Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Films by Adding Anionic Surfactants into Polymer Solution," *Macromolecules*, vol. 41, no. 16, pp. 5971–5973, Aug. 2008, doi: 10.1021/MA8012459.
- [225] O. P. Dimitriev, Y. P. Piryatinski, and A. A. Pud, "Evidence of the controlled interaction between PEDOT and PSS in the PEDOT:PSS complex via concentration changes of the complex solution," *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 6, pp. 1357–1362, Feb. 2011, doi: 10.1021/JP110545T/SUPPL_FILE/JP110545T_SI_001.PDF.
- [226] S. S. Zade and M. Bendikov, "From oligomers to polymer: Convergence in the HOMO-LUMO gaps of conjugated oligomers," *Org. Lett.*, vol. 8, no. 23, pp. 5243–5246, Nov. 2006, doi: 10.1021/OL062030Y/SUPPL_FILE/OL062030YSI20060917_125947.TXT.
- [227] M. A. Khan and S. P. Armes, "Synthesis and Characterization of Micrometer-Sized Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Coated Polystyrene Latexes," *Langmuir*, vol. 15, no. 10, pp. 3469–3475, May 1999, doi: 10.1021/LA9815897.
- [228] S. S. Kalagi and P. S. Patil, "Secondary electrochemical doping level effects on polaron and bipolaron bands evolution and interband transition energy from absorbance spectra of PEDOT: PSS thin films," *Synth. Met.*, vol. 220, pp. 661–666, Oct. 2016, doi: 10.1016/J.SYNTHMET.2016.08.009.
- [229] S. Kirchmeyer and K. Reuter, "Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)—scientific importance, remarkable properties, and applications.," in *Handbook of Conducting Polymers; CRC Press*, 2007.
- [230] D. Alemu, H. Y. Wei, K. C. Ho, and C. W. Chu, "Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film

- treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 11, pp. 9662–9671, Oct. 2012, doi: 10.1039/C2EE22595F.
- [231] D. Alemu Mengistie, P. C. Wang, and C. W. Chu, “Effect of molecular weight of additives on the conductivity of PEDOT:PSS and efficiency for ITO-free organic solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 34, pp. 9907–9915, Aug. 2013, doi: 10.1039/C3TA11726J.
- [232] S. H. Lee, H. Park, W. Son, H. H. Choi, and J. H. Kim, “Novel solution-processable, dedoped semiconductors for application in thermoelectric devices,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 33, pp. 13380–13387, Jul. 2014, doi: 10.1039/C4TA01839G.
- [233] Z. Zhu, C. Liu, J. Xu, Q. Jiang, H. Shi, and E. Liu, “Improving the electrical conductivity of PEDOT:PSS films by binary secondary doping,” *Electron. Mater. Lett. 2016 121*, vol. 12, no. 1, pp. 54–58, Jan. 2016, doi: 10.1007/S13391-015-5272-X.
- [234] D. S. Mathew and R. S. Juang, “An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 129, no. 1–3, pp. 51–65, May 2007, doi: 10.1016/J.CEJ.2006.11.001.
- [235] P. Chandramohan, M. P. Srinivasan, S. Velmurugan, and S. V. Narasimhan, “Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe₂O₄,” *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 1, pp. 89–96, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.JSSC.2010.10.019.
- [236] G. A. De Wijs, C. M. Fang, G. Kresse, and G. De With, “First-principles calculation of the phonon spectrum of <span class,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 9, p. 094305, Feb. 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.094305.
- [237] M. Lazzeri and P. Thibaudau, “*Ab initio* Raman spectrum of the normal and disordered <span class,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 14, p. 140301, Oct. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.140301.
- [238] I. Chourpa *et al.*, “Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug targeting, as characterized by confocal Raman microspectroscopy,” *Analyst*, vol. 130, no. 10, pp. 1395–1403, Sep. 2005, doi: 10.1039/B419004A.
- [239] R. S. Yadav *et al.*, “Impact of grain size and structural changes on magnetic, dielectric, electrical, impedance and modulus spectroscopic characteristics of CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method,” *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, p. 045002, Aug. 2017, doi: 10.1088/2043-6254/AA853A.
- [240] L. Eduardo Caldeira *et al.*, “Correlation of synthesis parameters to the structural and magnetic properties of spinel cobalt ferrites (CoFe₂O₄) – an experimental and statistical study,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 550, p. 169128, May 2022, doi: 10.1016/J.JMMM.2022.169128.
- [241] R. S. Yadav *et al.*, “Sonochemical synthesis of Gd³⁺ doped CoFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles and its physical properties,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 40, pp. 773–783, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.ULTSONCH.2017.08.024.
- [242] A. V. Humbe, A. C. Nawle, A. B. Shinde, and K. M. Jadhav, “Impact of Jahn Teller ion on magnetic and semiconducting behaviour of Ni-Zn spinel ferrite synthesized by nitrate-citrate route,” *J. Alloys Compd.*, vol. 691, pp. 343–354, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2016.08.199.
- [243] J. Zi, H. Büscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang, and X. Xie, “Raman shifts in Si nanocrystals,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 2, p. 200, Aug. 1998, doi: 10.1063/1.117371.
- [244] J. Zi, K. Zhang, and X. Xie, “Comparison of models for Raman spectra of Si nanocrystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 55, no. 15, p. 9263, Apr. 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.55.9263.
- [245] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, “The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon,” *Solid State Commun.*, vol. 39, no. 5, pp. 625–629, Aug. 1981, doi: 10.1016/0038-1098(81)90337-9.

- [246] D. Ramimoghadam, S. Bagheri, and S. B. A. Hamid, "In-situ precipitation of ultra-stable nano-magnetite slurry," *J. Magn. Mater.*, vol. 379, pp. 74–79, Apr. 2015, doi: 10.1016/J.JMMM.2014.12.005.
- [247] A. Zoppi, C. Lofrumento, E. M. Castellucci, and P. Sciau, "Al-for-Fe substitution in hematite: the effect of low Al concentrations in the Raman spectrum of Fe₂O₃," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 39, no. 1, pp. 40–46, Jan. 2008, doi: 10.1002/JRS.1811.
- [248] O. N. Shebanova and P. Lazor, "Raman study of magnetite (Fe₃O₄): laser-induced thermal effects and oxidation," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 34, no. 11, pp. 845–852, Nov. 2003, doi: 10.1002/JRS.1056.
- [249] I. Chamritski and G. Burns, "Infrared- and Raman-Active Phonons of Magnetite, Maghemite, and Hematite: A Computer Simulation and Spectroscopic Study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 11, pp. 4965–4968, Mar. 2005, doi: 10.1021/JP048748H.
- [250] A. M. Jubb and H. C. Allen, "Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 10, pp. 2804–2812, Oct. 2010, doi: 10.1021/AM1004943/SUPPL_FILE/AM1004943_SI_001.PDF.
- [251] B. R. Moraes, N. S. Campos, and C. M. S. Izumi, "Surface-enhanced Raman scattering of EDOT and PEDOT on silver and gold nanoparticles," *Vib. Spectrosc.*, vol. 96, pp. 137–142, May 2018, doi: 10.1016/J.VIBSPEC.2018.04.006.
- [252] J. P. Merrick, D. Moran, and L. Radom, "An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors," *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, no. 45, pp. 11683–11700, Nov. 2007, doi: 10.1021/JP073974N/SUPPL_FILE/JP073974NSI20070815_100041.PDF.
- [253] A. A. El-Azhary and H. U. Suter, "Comparison between Optimized Geometries and Vibrational Frequencies Calculated by the DFT Methods," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 37, pp. 15056–15063, Sep. 1996, doi: 10.1021/JP960618O.
- [254] W. T. Wu *et al.*, "Large-Scale Synthesis of Functionalized Nanowires to Construct Nanoelectrodes for Intracellular Sensing," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 60, no. 35, pp. 19337–19343, Aug. 2021, doi: 10.1002/ANIE.202106251.
- [255] F. Tran-Van, S. Garreau, G. Louarn, G. Froyer, and C. Chevrot, "Fully undoped and soluble oligo(3,4-ethylenedioxythiophene)s: Spectroscopic study and electrochemical characterization," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 5, pp. 1378–1382, Jan. 2001, doi: 10.1039/b100033k.
- [256] W. W. Chiu, J. Travaš-Sejdić, R. P. Cooney, and G. A. Bowmaker, "Spectroscopic and conductivity studies of doping in chemically synthesized poly(3,4-ethylenedioxythiophene)," *Synth. Met.*, vol. 155, no. 1, pp. 80–88, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.synthmet.2005.06.012.
- [257] W. W. Chiu, J. Travaš-Sejdić, R. P. Cooney, and G. A. Bowmaker, "Studies of dopant effects in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) using Raman spectroscopy," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 37, no. 12, pp. 1354–1361, Dec. 2006, doi: 10.1002/JRS.1545.
- [258] M. Łapkowski and A. Proń, "Electrochemical oxidation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) — 'in situ' conductivity and spectroscopic investigations," *Synth. Met.*, vol. 110, no. 1, pp. 79–83, Mar. 2000, doi: 10.1016/S0379-6779(99)00271-4.
- [259] H. Yoon, J. Y. Hong, and J. Jang, "Charge-transport behavior in shape-controlled poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanomaterials: intrinsic and extrinsic factors," *Small*, vol. 3, no. 10, pp. 1774–1783, Oct. 2007, doi: 10.1002/SMLL.200700245.
- [260] S. Sakamoto, M. Okumura, Z. Zhao, and Y. Furukawa, "Raman spectral changes of PEDOT–PSS in polymer light-emitting diodes upon operation," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 412, no. 4–6, pp. 395–398, Sep. 2005, doi: 10.1016/J.CPLETT.2005.07.040.
- [261] R. Karplus and J. M. Luttinger, "Hall Effect in Ferromagnetics," *Phys. Rev.*, vol. 95, no. 5, p. 1154, Sep. 1954, doi:

10.1103/PhysRev.95.1154.

- [262] E. Chegini and F. Hossein-Babaei, “Ti/PEDOT:PSS/Ti Pressure Sensor,” *ICEE 2019 - 27th Iran. Conf. Electr. Eng.*, pp. 348–351, Apr. 2019, doi: 10.1109/IRANIANCEE.2019.8786682.
- [263] D. Nikiforov, N. Tessler, and E. Ehrenfreund, “Intra-Island Coulomb Correlations in PEDOT:PSS Thin Films; Saturation of Spin Polarization Magnetoresistance,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 7, no. 4, p. 2001033, Apr. 2021, doi: 10.1002/AELM.202001033.
- [264] W. S. Glaunsinger, “ERP study of the RKKY interaction in metallic EuxGd1-xB6,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 37, no. 1, pp. 51–57, Jan. 1976, doi: 10.1016/0022-3697(76)90179-7.

AGRADECIMIENTOS

Inicialmente, agradezco enormemente a las instituciones que financiaron este trabajo: al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por otorgarme una Beca Doctoral lo cual permitió poder dedicarme a la realización de la tesis, a la Agencia Nacional de Promoción de la Investigación, el Desarrollo Tecnológico y la Innovación que subsidió nuestros estudios, al Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física (FCEN, UBA) y al Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (UBA-CONICET) donde realicé la beca doctoral haciendo uso de sus excelentes capacidades técnicas e instalaciones, a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y a la Universidad de Buenos Aires por la financiación y la formación académica, al Departamento de Física (FCEN, UBA) y el Instituto de Física de Buenos Aires (UBA-CONICET) por brindar el equipamiento para realizar las magnetometrías, a la Asociación Universitaria Iberoamericana de Postgrado por otorgarme una beca de movilidad internacional en España, y a la Universidad de Málaga y al laboratorio de Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (UMA) por invitarme y recibirme con el fin de realizar la caracterización Raman.

Luego, quiero agradecer a la Dra. Paula Soledad Antonel por brindarme la oportunidad de llevar a cabo mi tesis doctoral y permitirme participar en su proyecto de investigación durante estos años.

Es un honor para mí cerrar esta tesis agradeciendo también a aquellas personas externas que han colaborado en la realización de este trabajo. Esta tarea hubiese sido imposible de llevar adelante sin la contribución de muchísima gente no formalmente vinculada a la tesis que me ayudó, apoyó, prestó, acompañó, aconsejó y/o enseñó. Cuanto necesité pedí prestado y cuanto me faltó me han brindado. Antes de nombrar a cada una de estas enormes personas que directa o indirectamente contribuyeron a la tesis, quiero adelantarme y expresarles mi eterno y enorme agradecimiento mencionando lo afortunado que me considero por haberme topado con ustedes puesto que, como dice Don Lavoisier, *todo cambia* y en estos años cambié mucho y gracias a ustedes ese cambio fue para mejor. Muchísimas gracias por estar.

Quiero agradecer al Dr. Carlos Acha del DF/IFIBA, FCEN-UBA por interesarse en el comportamiento magnetorresistivo de los compositos estudiados en la tesis. Lo conocí en el NANO-2016 y la discusión que iniciamos frente al póster, que en esa ocasión presenté, se extendió durante más de 5 años y derivó en muchas horas de estudio, muchas síntesis, experimentos, otras discusiones y un montón de trabajo científico que resultaron en esta tesis. Las discusiones, los debates y los aportes que entablamos forman hoy parte de mí, y serán un excelente recuerdo de mi pasaje por la FCEN-UBA. Su contribución a esta tesis es inmensurable, habiendo invertido espacio, equipos, recursos y muchas horas de estudio y trabajo a la colaboración, realizando grandes aportes al entendimiento del comportamiento eléctrico y magnético de los compositos desde la perspectiva física. Su colaboración significó para mí un ejemplo vivido del enriquecimiento científico que resulta del trabajo en equipo multidisciplinario. Muchas gracias.

Agradezco al Dr. Fernando Molina del INQUIMAE/DQIAQF, FCEN-UBA, con quien compartimos lugar de trabajo, recursos y coincidimos en proyectos de investigación. Agradezco por brindarme su ayuda en el inicio de la investigación, habiendo aportado al diseño y a fabricación del primer pastillero con contactos de oro, empleado para determinar la magnetorresistencia. Agradezco que estuvo siempre disponible para resolver mis

dudas y aportar con su amplio conocimiento no solo de fisicoquímica sino también de electrónica, programación y ciencia de materiales.

Agradezco por su asistencia y colaboración a la Dra. Gabriela Leyva del DFMC, CAC, CNEA, a la Dra. Norma D'Accorso del CHIDECAR/DQO, FCEN-UBA, a la Dra. Mabel Tudino del INQUIMAE/DQIAQF, FCEN-UBA, al Dr. Sergio Moreno del INN/CAB y al Dr. Daniel Murgida. Con la Dra. Leyva realizamos gran parte de las medidas de TGA. La Dra. D'Accorso fue nuestra referente en química orgánica a quien le acercamos varias de las inquietudes que tuvimos sobre el estudio de los polímeros y con quien realizamos las determinaciones de RMN. La Dra. Tudino nos facilitó la realización de las primeras determinaciones exploratorias de composición por Absorción Atómica con la ayuda de Luca Terraciano, encargado de realizar las medidas, a quien también agradezco. El Dr. Moreno nos asistió con las medidas de HR-TEM de los materiales compuestos con magnetita. El Dr. Murgida nos asistió con el acceso al Raman dispersivo con láser de 633 nm empleado en la caracterización de las NPM y compositos con magnetita para lo cual conté con la ayuda de Leandro Benavidez, con quien realicé las medidas experimentales y a quien también agradezco.

Agradezco al Dr. Teodomiro López Navarrete, al Dr. José Luis Zafra Paredes, a la Dra. Carmen Ruiz Delgado, y a la Dra. Rocío Ponce Ortiz del SCAI/UMA por invitarme y recibirme en la Universidad de Málaga en España e introducirme en el mundo de la caracterización Raman. Gracias por hacerme un lugar en su laboratorio durante mi estadía y compartir su tiempo, experiencia y equipos.

Agradezco a la Dra. María Ana Castro, la Dra. Lucila Méndez De Leo, la Dra. María Gabriela Lagorio y el Dr. Fernando Battaglini del INQUIMAE/DQIAQF, FCEN-UBA por prestarme su tiempo y/o recursos en distintos momentos de la tesis para acceder al clúster, al equipo de ATR, al equipo de DLS con la cubeta adecuada y a la microbalanza de cristal de cuarzo.

Hago especial mención de quienes fueron Jurados de esta tesis: la Dra. Elin L. Winkler, la Dra. Josefina María Silveyra y el Dr. R. Martín Negri. Agradezco su tiempo y dedicación al evaluar esta tesis, y también su valiosas preguntas y devoluciones.

Quiero agradecer al personal no docente y a CPAs del DQIAQF/INQUIMAE FCEN-UBA por su enorme ayuda, en particular a: Pedro Rascón, Natalia Rascón, Alejandra Salas, María Claudia Marchi, Leonardo Andrés Cantoni, Maricel Gabriela Rodríguez y Vicente Povse. Quiero destacar la contribución de Pedro Rascón encargado del taller de tornería del DQIAQF quien realizó un aporte extraordinario en la fabricación de los pastilleros y la cámara estanca empleados en esta tesis. A su vez, a María Claudia Marchi por las excelentes micrografías SEM de los materiales. También, destaco especialmente la labor de Maricel Gabriela Rodríguez quien contribuyó en la determinación de los DRX al final de la tesis. También, quiero agradecer enormemente a Vicente Povse, una de las primeras personas que conocí en mi llegada a la FCEN, de quien aprendí mucho, a quien extrañaré mucho, y que contribuyó muchísimo a esta tesis en la caracterización por análisis elemental y TGA.

Agradezco a Beatriz Grinner, Marcos Orellana, Federico dos Reis, Wanda de Nicola, Romina Landa, Sergio Dabrowski, Nicolás García Saggión, Mariana Sosa entre otros compañeros que en algún momento pasaron por el laboratorio de investigación. En particular, destaco la gran ayuda, el soporte y la amistad compartida con Nicolás y Mariana durante todos estos años.

Quiero agradecer a muchos de quienes fueron colegas estudiantes de doctorado que hicieron que estos años se pasaran rapidísimo: Celeste Magallanes, Lucy Linders Coria Oriundo, Cecilia Costa y Marcos Gramajo por ser los mejores compañeros de oficina (la legendaria P8), además de las tardes de café con ciencia que compartimos. También a Brianne Salvati, Yeraldith Rojas, Federico Davia, Rocío Torres, Mar Cammarata, Nicolás Cabrera, Daniel Córdoba, Jonathan Szuster, Nahuel Cuba, Liliana Maldonado, Leandro Missoni y Daniela Putrino.

Agradezco también a las amistades que, además de alegrarme la vida, son un gran soporte y apoyo, en especial a Pilar Nuñez, Ezequiel Maidanik, Natalia Pacho, Brianne Salvatti, Majo Gattás, Celeste Magallanes, Antonela Simula, Mario Ruggiero, Pricila Pubul, Hernán Martinelli, Ceclia Buffa, René Rodríguez, Gwendolin Jones, Emiliano Dalmolín, Nicolás Villagrán, y Juanita Zerr.

Quiero agradecer también a Silvina y Fernando que son mi luz en el mundo, sin ellos no sólo no habría tesis, si no que directamente no habría Mati. Siempre cuento con su apoyo incondicional y a ellos dedico en parte este trabajo. A su vez a mis hermanas y hermano Sofía, Valentina, María y Marcos que siempre me soportan y acompañan. También quiero agradecer al resto de mi Gran Familia por su apoyo, y en especial a mis abuelos: Memé, Diego y Julita.

Finalmente, quiero agradecer infinitamente a Olivia Morris, a quien también dedico este trabajo, por ser la persona más importante de mi vida y la que más me acompañó en todos estos años. Sin ella, no habría norte ni

sur.

~~_____~~
MATIAS LANUS MENDEZ ELIZALDE