

Capítol 5

Caracterització de compòsits conductors rígids mitjançant tècniques microscòpiques

5.1. Introducció

Com s'ha vist en els temes anteriors, els compòsits presumiblement presenten un comportament electroquímic de feix de microelèctrodes. Tot i així, cap dels experiments realitzats anteriorment donen una prova totalment conclouent d'una estructura de microelèctrodes. En el present capítol, però, es mostraran imatges de l'estructura física dels compòsits emprant microscòpia electrònica, així com imatges de les microzones conductores, emprant microscòpia electroquímica.

5.2. Reactius i instruments

Les imatges per microscòpia electrònica es van realitzar emprant un microscopi electrònic, model S-3000N d'Hitachi, i es van adquirir en mode d'electró secundari aplicant un potencial d'acceleració d'entre 5 i 20 keV emprant una pistola d'electrons de tungstè.

Els experiments realitzats amb microscòpia electroquímica es van portar a terme en una solució d'acetonitril en el cas dels compòsits d'Araldite-M, Araldite-CW2215 i silicona, i metanol en el cas dels compòsits d'Araldite-GY250 i d'Araldite-PY302-2. En tots dos casos, els solvents són de puresa HPLC, i es van obtenir de Labscan Ltd. Els experiments es van realitzar en presència de perclorat de tetrabutilamoni (TBAP) en una concentració de 0.08 M (Fluka) i ferroccè en una concentració de 2 mM (Aldrich). Tots els experiments es van realitzar a temperatura ambient. Com a elèctrode de referència es va utilitzar un elèctrode de primera espècie de Ag/Ag⁺ i com a auxiliar es va emprar un fil de platí. Els elèctrodes de treball van ser, per una banda els construïts emprant compòsits, que actuen com a substrat, i un ultramicroelèctrode comercial (CH Instruments, Inc.) de Pt de radi 5 µm, que actua com a punta. El microscopi electroquímic, el qual consisteix en un microposicionador basat en un motor de cristalls piezoelèctrics, un bipotenciostat i el software necessari per controlar-los, es van obtenir de CH Instruments Inc., model 900.

5.3. Microscòpia electrònica (SEM)

5.3.1. Coneixements generals sobre SEM¹

La tècnica emprada per caracteritzar físicament les superfícies dels compòsits i les modificacions superficials que pateixen en variar el contingut de grafit o en sotmetre'ls en contacte amb diversos solvents orgànics és la microscòpia d'escombrat electrònic (*Scanning Electron Microscopy*, SEM).

La microscòpia electrònica és una tècnica basada en les diferents interaccions entre els electrons i la matèria, com per exemple l'emissió d'electrons secundaris i Auger, col·lisions elàstiques dels electrons, difracció, emissió de fotons, absorció d'electrons i alliberament d'energia, generació de camps elèctrics i/o magnètics, etc. Mitjançant aquestes interaccions i seleccionant els detectors adequats es pot generar una imatge en una pantalla de forma similar a com es produeix en televisió, és a dir, les diferents intensitats són detectades i amplificades i s'utilitzen per generar un feix d'electrons en un tub de raigs catòdics de manera que es van il·luminant diferents punts de la pantalla formant així la imatge.

Els avantatges més importants d'aquesta tècnica són:

- les imatges no es veuen limitades per les lents, per tant inclús els raigs X poden generar imatges

- la resolució no es veu limitada pels defectes de les lents i per tant es poden emprar mostres amb un gruix més elevat
- les imatges es generen digitalitzades, de manera que es poden processar directament

Però aquest mètode també presenta com a desavantatge principal una limitació en la resolució deguda al gruix de la mostra i a desviaments dels electrons per efectes de col·lisions elàstiques.

INSTRUMENTACIÓ

A nivell molt bàsic, es pot dir que un microscopi electrònic consisteix bàsicament en:

- una font d'electrons (generalment sotmesa a un potencial negatiu sovint de l'ordre dels keV)
- un sistema condensador, format per dues lents magnètiques
- lents objectives magnètiques

A la figura 5.3.1-1 es mostra l'esquema bàsic d'un equip de SEM.

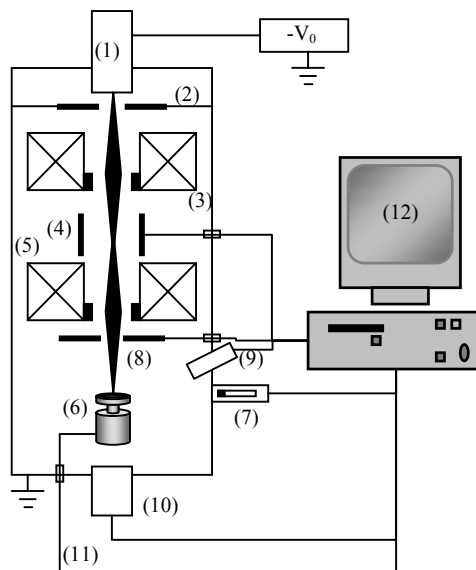


Figura 5.3.1-1. Diagrama d'un aparell de SEM. (1) Font d'electrons sotmesa a un potencial negatiu; (2) ànode, (3) lents condensadors; (4) sistema d'escombrat i deflexió del feix; (5) lents de l'objectiu; (6) mostra; (7) detector d'electrons secundaris (comptador de escintil·lacions, fotomultiplicador); (8) detector d'electrons que pateixen un xoc elàstic; (9) espectrofotòmetre de raigs X; (10) detector d'electrons transmesos per conducció elèctrica; (11) sistema de mesura del corrent absorbit; (12) unitat de control, adquisició i processament de dades i generació d'imatge.

Fonts d'electrons

Habitualment són denominades pistoles d'electrons (*electron gun*). Degut a la facilitat amb la qual els electrons són absorbits pels gasos de l'aire, les pistoles d'electrons se sotmeten a un buit secundari, és a dir, a una pressió màxima d'uns 10^{-4} Torr, tot i que depèn del tipus de pistola emprada. Les pistoles més emprades són:

- Pistoles de càtode calent (o termoiòniques): quan un metall s'escalfa a una temperatura adequada en el buit, alguns dels electrons de conducció reben prou energia cinètica per travessar la superfície de potencial que actua de barrera, de manera que sobre la superfície del metall es forma un núvol d'electrons que es poden accelerar generant un feix d'electrons d'energia $E_0 = e \cdot V_0$ mitjançant l'aplicació d'un camp elèctric de potencial V_0 . La longitud d'ona del feix d'electrons depèn de l'energia E_0 que adquireixen, però es pot produir una dispersió d'energia deguda a un excés d'energia tèrmica, que és proporcional a la temperatura, de manera que el feix pot ser lleugerament policromàtic. El metall del càtode acostuma a ser un filament de tungstè, però actualment cada cop s'empra més el càtode d'hexaborur de lantani (LaB_6) ja que genera feixos d'electrons de major intensitat emprant menors temperatures (i per tant els feixos són més monocromàtics) i tenen un major temps de vida. L'única limitació dels càtodes de LaB_6 és que requereixen un major buit (10^{-6} - 10^{-7} Torr), però actualment existeixen equips que permeten assolir aquests buits.
- Pistoles d'emissió de camp: quan un metall és sotmès a un elevat camp elèctric (10^9 - 10^{10} V/m) alguns dels electrons de la banda de conducció poden travessar la superfície de potencial (barrera de potencial) per efecte túnel a temperatura ambient. Acostumen a estar formades per un filament de tungstè acabat en punta d'uns 100 Å de diàmetre. Aquestes pistoles requereixen un buit molt elevat (10^{-10} Torr) ja que qualsevol gas residual pot generar inestabilitats en el feix d'electrons.

GENERACIÓ I PROCESSAMENT DE LA IMATGE

Tal i com s'ha dit prèviament, les interaccions electrons-matèria poden ser aprofitades per generar imatges sempre que es pugin convertir en senyals elèctrics.

El mode bàsic de treball amb un equip de SEM es basa en la detecció d'electrons secundaris emesos. Aquest mode es pot combinar amb el mode de detecció d'electrons que pateixen xocs elàstics. Aquests dos tipus d'electrons són suficients per generar una imatge tridimensional amb una elevada resolució.

Els electrons secundaris es generen degut a l'excitació dels àtoms per interacció amb els electrons que s'hi bombardegen. Aquests electrons pateixen diverses pèrdues energètiques de manera que el feix resultant és una combinació policromàtica de la qual s'extreu el senyal emprant un

comptador d'escintil·lacions o un tub fotomultiplicador. Aquests electrons tenen baixes energies, per tant es poden guiar cap al detector mitjançant camps elèctrics de manera que s'incrementa, així, la relació senyal/soroll. En canvi, els electrons que pateixen xocs elàstics o quasi-elàstics tenen molta energia i es veuen poc afectats per aquests camps, de manera que només aquells electrons que tenen la trajectòria adequada seran detectats, per tant la relació senyal/soroll per aquest tipus d'electrons serà baixa (tot i que si es treballa només en mode d'electrons emesos per xocs elàstics, es pot assolir una major relació senyal/soroll emprant com a detector un disc semiconductor col·locat per sobre de la mostra per una major recollida d'electrons).

Contrast i resolució

Es pot parlar de contrast topogràfic i de composició. En aquest cas concret, no es fa una anàlisi de composició, sinó que el que es pretén és obtenir imatges de les superfícies dels compòsits, per tant aquí només es parlarà de contrast topogràfic.

S'aconsegueix un efecte d'inclinació degut al fet que una major inclinació de la superfície de la mostra respecte el feix d'electrons resulta en una major eficiència en la generació d'electrons secundaris i rebotats per xocs elàstics. Per tant, les superfícies inclinades apareixen més brillants.

L'ombrejat s'aconsegueix degut al fet que els electrons secundaris generats a la mostra a punts que no estan directament exposats al detector són redirigits cap al detector mitjançant camps elèctrics, però generen senyals més baixos que els electrons secundaris generats a zones directament orientades cap al detector. Aquest efecte és més acusat amb els electrons que pateixen xocs elàstics ja que els electrons viatgen en línia recta cap al detector, per tant les zones que no estan orientades cap al detector apareixen negres. Les vores també apareixen més brillants degut al fet que en aquestes zones es generen més electrons secundaris i rebotats.

La resolució depèn del volum i de la composició de la mostra. Per una mateixa grandària de mostra, s'obté una major resolució per a metalls pesants. Les imatges obtingudes per electrons secundaris corresponen a capes de profunditats no superiors a 10 Å de gruix ja que són electrons de poca energia, mentre que les imatges obtingudes per electrons que pateixen xocs elàstics tenen contribucions d'electrons provinents de profunditats de la mostra fins a 500 Å, segons el tipus de mostra.

TRACTAMENT DE LA MOSTRA

Per tal que una mostra pugui ser analitzada mitjançant un equip SEM, cal que compleixi certs requisits. En primer lloc, cal que la mostra tingui mides no superiors a la capacitat de la cel·la de l'instrument. A més, han de ser capaces de suportar buits elevats i un augment de temperatura deguda al bombardeig d'electrons. Aquestes dues darreres condicions poden ser un problema per a mostres

amb un elevat contingut d'aigua, com són mostres biològiques o minerals hidratats (com les zeolites). Per eliminar l'aigua, aquestes mostres acostumen a ser liofilitzades o sotmeses a sublimació.

Per una altra banda, la mostra ha de ser prou conductora com per evitar una acumulació de càrregues a la seva superfície que impedirien la generació de la imatge. Per tant, totes aquelles mostres que no siguin per si conductores, hauran de ser recobertes per un material conductor, generalment Au, Pt, AuPd, Ag, Ni o grafit. Aquest procés es pot portar a terme mitjançant diverses tècniques. En serien exemples l'evaporació d'or sobre la mostra dins d'una cambra sotmesa a un buit elevat, o bé bombardejant la mostra amb ions del material conductor provocant una descàrrega elèctrica entre un ànode, on es diposita la mostra, i un càtode, que conté l'espècie conductora, dins d'una cambra sotmesa a un buit primari (0.05-0.2 Torr). D'aquesta manera, ions del material conductor col·lisionen sobre la mostra recobrint-la d'una capa conductora. S'aconsegueix un recobriment uniforme gràcies al fet que els ions pateixen xocs elàstics amb el gas de l'interior de la cambra de manera que van canviant de direcció aleatòriament. El gruix òptim de la capa de material conductor hauria de ser de l'ordre de 100 Å, per evitar amagar el relleu de la mostra.

5.3.2. Procediment experimental

Els elèctrodes que es van desenvolupar per realitzar les mesures electroquímiques de les quals es va parlar en temes anteriors tenen una mida excessivament gran com per poder-los introduir directament a la cel·la del microscopi electrònic. Per aquest motiu, es van construir cilindres emprant petits tubs de vidre de 5 mm de diàmetre intern i aproximadament 5 mm d'alçada. Aquests cilindres es van obtenir tallant un tub de vidre tou de 5 mm de diàmetre intern i cremant les vores per tal d'arrodonir-les. Un cop el compòsit endureix, els cilindres es van polir utilitzant papers de vidre de diferent mida de partícula i per últim utilitzant alumina, fins aconseguir superfícies llises. L'esquema de construcció d'aquests cilindres es mostra a la figura 5.3.2-1.

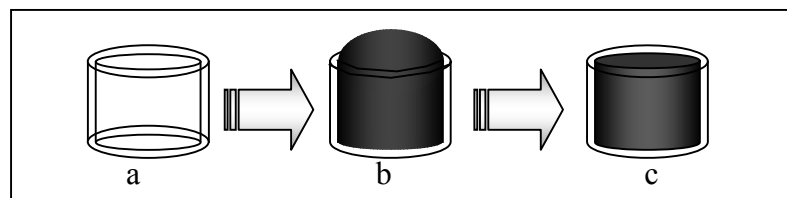


Figura 5.3.2-1. Esquema de construcció dels cilindres de compòsit. A un cilindre de vidre (a) s'hi diposita el compòsit (b) i quan aquest ja està curat es poleix fins aconseguir una superfície llisa (c).

Per tal d'obtenir imatges emprant el microscopi electrònic, aquests cilindres es van dipositar a sobre del suport que es mostra a la figura 5.3.2-2, a la superfície del qual s'hi posà un disc de grafit adhesiu prèviament a la disposició del disc de compòsit.

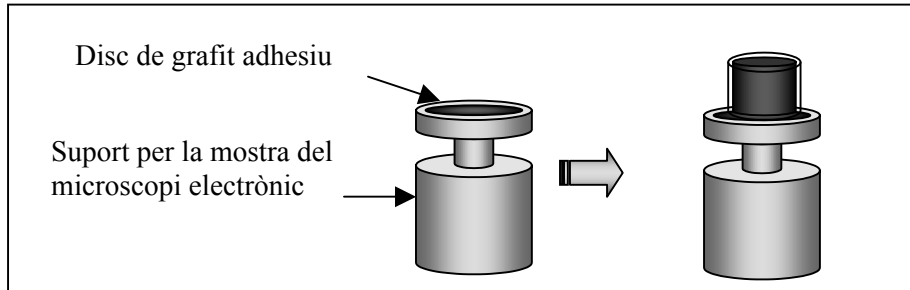


Figura 5.3.2-2. Disposició del cilindre de vidre omplert amb compòsit en el suport per la mostra del microscopi electrònic.

Es van construir cilindres de cada compòsit amb diferents continguts de grafit per tal d'estudiar l'efecte del percentatge de grafit en l'estructura dels compòsits

També es va estudiar l'efecte dels solvents sobre els compòsits. Per tal de realitzar aquest estudi, es va construir un cilindre de cada compòsit per cada un dels solvents testats, que van ser acetonitril, acetona, etanol, metanol, cloroform, tetrahidrofurà i hexà. Els cilindres de compòsit s'emmagatzemaren en els diferents solvents i es van prendre fotografies per microscòpia electrònica cada cert període de temps. Per obtenir les imatges per microscòpia electrònica, però, els compòsits han de ser assecats prèviament, ja que en sotmetre'ls al buit, el solvent s'evaporaria deteriorant la pistola d'electrons i absorbint els electrons generats abans que aquests arribin a la mostra, per tant no seria possible obtenir una imatge. L'eliminació del solvent prèviament a l'anàlisi, doncs, pot emascarar certs efectes del solvent, tals com inflament dels compòsits.

5.3.3. Estructura dels compòsits

La microscòpia electrònica s'ha emprat per obtenir informació qualitativa de l'estructura dels compòsits, com per exemple mida i distribució de les microzones de grafit i les propietats de la superfície d'aquests compòsits. La figura 5.3.3-1 mostra exemples de les imatges SEM obtingudes dels compòsits d'Araldite-M, Araldite-CW2215, silicona, Araldite-GY250 i Araldite-PY302-2. En base a la diferent tendència a carregar-se electrònicament, les zones grises s'han atribuït a les partícules de grafit i les zones negres al polímer. Les zones blanques corresponen a les vores de les partícules o a parts de compòsit on predomina el polímer, de manera que es produeix una càrrega electrònica de la superfície.

Tal com es pot veure a la figura 5.3.3-1 (A), el compòsit d'Araldite-M, el qual conté un 73 % en volum de grafit, presenta una distribució de les partícules de grafit poc espaiades. També es poden observar les formes i mides irregulars d'aquestes partícules. Per una altra banda, el compòsit d'Araldite-CW2215 que conté un percentatge de grafit de 46% en volum (figura 5.3.3-1 (B)), té una distribució de partícules de grafit irregular, de manera que hi ha zones relativament grans de partícules de grafit, espaiades per zones també relativament grans de polímer. Aquestes zones de polímer tenen tendència a carregar-se elèctricament ja que en no ser conductores els electrons que no pateixen xocs elàstics o que no generen electrons secundaris queden atrapats en aquesta regió, de manera que apareixen com a taques blanques a les imatges.

La figura 5.3.3-1 (C) mostra imatges del compòsit basat en silicona amb un 61% en volum de grafit. L'estructura d'aquest material és completament diferent a l'observada amb els compòsits basats en resines epoxi, en aquest cas l'estructura del compòsit té forma d'escames més o menys paral·leles.

Les imatges (D) i (E) de la figura 5.3.3-1 (pàg. 190) corresponen a imatges dels compòsits basats en Araldite-GY250 i Araldite-PY302-2. La semblança amb el compòsit basat en Araldite-M és destacable en aquests casos. Per tant, a partir d'aquestes imatges es podria esperar una distribució de les zones electroactives similar a l'obtinguda amb el compòsit d'Araldite-M. Aquesta tècnica, però, no permet discernir quines partícules de grafit són electroactives, i per tant, no aporta cap prova que demostrï que els compòsits es comporten com a feix de microelèctrodes, ni tampoc permet predir la forma i mida de les microzones electroactives. Un tipus de microscòpia que sí permetrà obtenir aquesta informació és la microscòpia d'escombrat electroquímic (SECM, Scanning Electrochemical Microscopy). Els resultats obtinguts emprant aquesta tècnica es comentaran a § 5.4.

5.3.4. Estudi de l'efecte de les diferents proporcions de grafit en l'estructura dels compòsits

Els resultats d'aquest estudi es van comentar al capítol 2, §2.3. Per tant no es faran més comentaris al respecte. Les imatges corresponents a aquest estudi es mostren a l'apèndix-1 al final d'aquest treball.

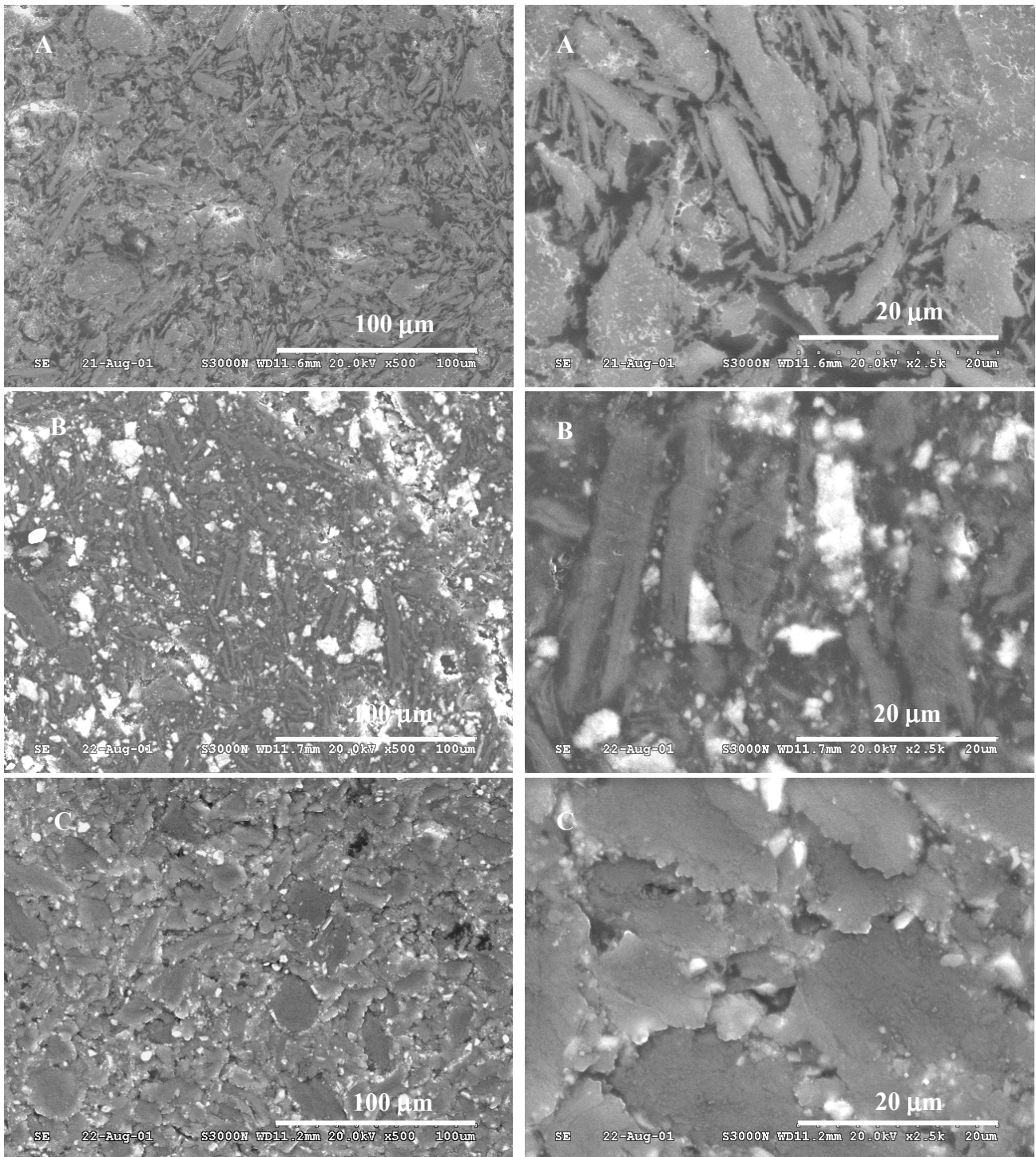
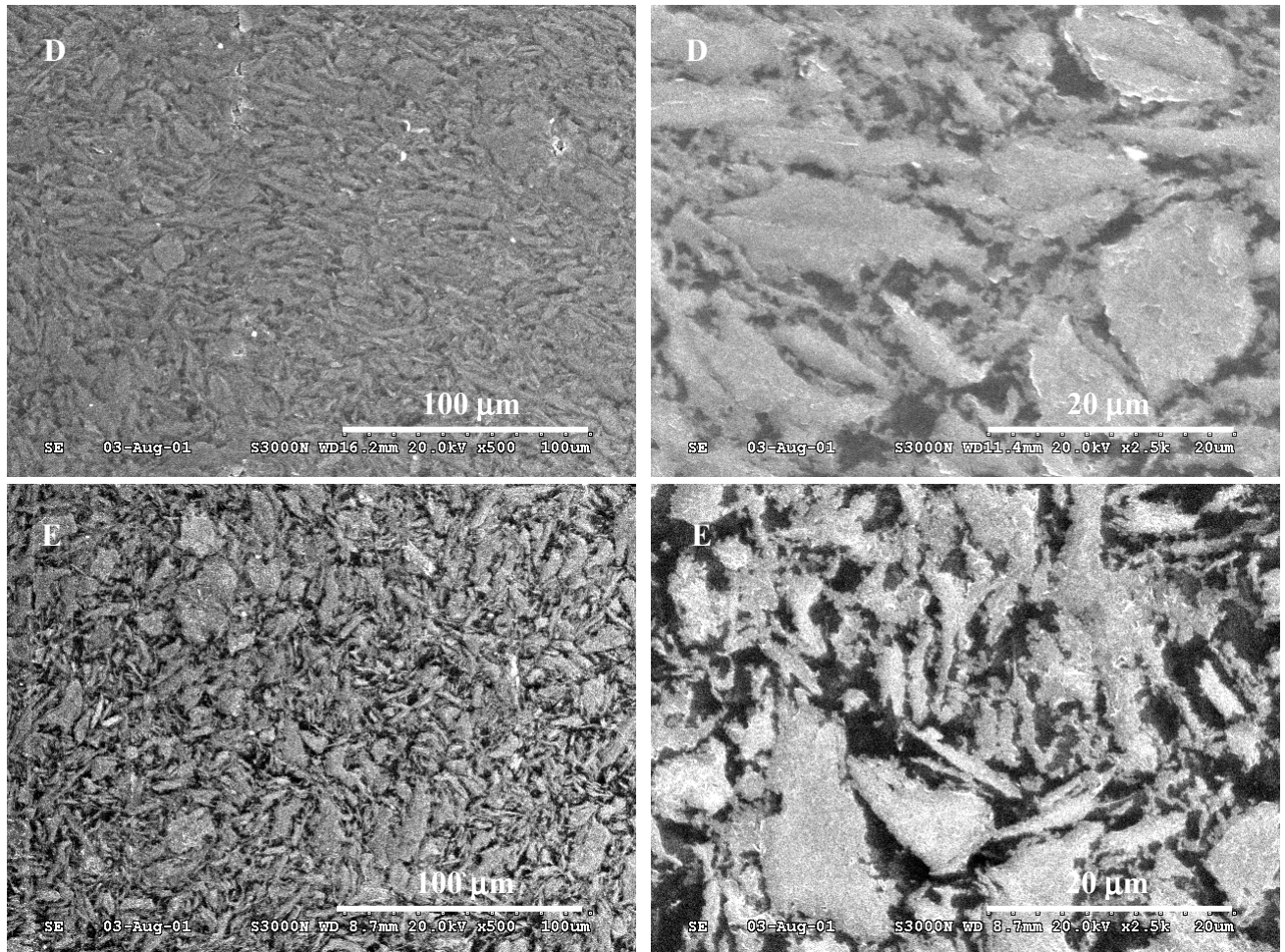


Figura 5.3.3-1. Imatges obtingudes mitjançant microscòpia electrònica de cada un dels compòsits estudiats, emprant un potencial d'acceleració de 20 keV. (A) compòsit d'Araldite-M/HY5162-60% grafit, (B) compòsit d'Araldite-CW2215/HY5162-40% grafit, (C) compòsit de silicona-50% grafit, (D) compòsit d'Araldite-GY250/HY943-60% grafit i (E) compòsit d'Araldite-PY302-2/HY943-60% grafit. Les imatges (D) i (E) d'aquesta figura es mostren a la pàgina següent.



5.3.5. Estudi de l'evolució dels compòsits en ser sotmesos a contacte constant amb solvents orgànics

5.3.5.1. Araldite-M/HY5162 – 60% grafit

Acetona, acetonitril i etanol

D'acord amb els experiments electroquímics, el compòsit d'Araldite-M presenta una bona resistència electroquímica a l'acetona, a l'acetonitril i a l'etanol (veure taula 2.1), generant resultats reproduïbles. Per tant, en principi es podria esperar que el compòsit patís poques modificacions en emmagatzemar-se en aquests solvents durant un període de temps prolongat. La figura 5.3.5.1-1 mostra un exemple on s'observa l'aparició d'esquerdes en el compòsit. Aquestes esquerdes apareixen a partir del primer dia que el compòsit s'emmagatzema en aquests solvents i no semblen augmentar massa en nombre o mida amb el temps.

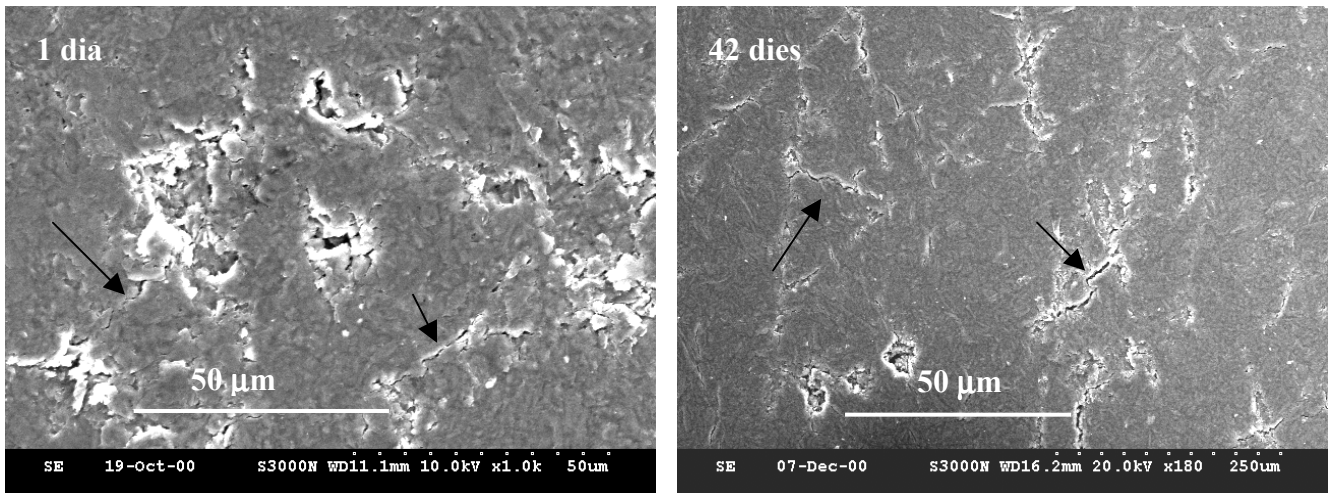


Figura 5.3.5.1-1. Imatges SEM del compòsit d'Araldite-M/HY5162-60% grafit emmagatzemat 1 dia (esquerra) i 42 dies (dreta) en etanol. Les imatges es van obtenir aplicant 10 keV (esquerra) i 20 keV (dreta) com a potencial d'acceleració.

Electroquímicament aquestes esquerdes no fan variar excessivament els resultats obtinguts, ja que s'originen pràcticament a partir del primer dia d'emmagatzemar el compòsit en aquests solvents, i a mesura que passen els dies el nombre d'esquerdes no augmenta excessivament de manera que disminueixen poc la reproductibilitat dels resultats, tal i com es va veure prèviament, al capítol 3.

La resta d'imatges obtingudes amb aquest compòsit en emmagatzemar-lo en acetona, acetonitril i etanol es mostren a l'apèndix-2 (figures (A2)-1.1, (A2)-1.2 i (A2)-1.4 respectivament). Un altre tret que es pot veure és que el compòsit no es separa del vidre quan s'emmagatzema en acetona o acetonitril, mentre que en emmagatzemar-lo en etanol es produeix una lleugera separació del compòsit del vidre, tot i que aquesta separació és força petita.

Metanol, cloroform, tetrahidrofurà i hexà

En experiments previs, ja s'havia comprovat que el compòsit format per Araldite-M-grafit no és estable físicament en cloroform, tetrahidrofurà o hexà, i tampoc és compatible electroquímicament amb metanol.

Per una banda, cal considerar l'efecte causat pel metanol. Aquest solvent no afecta dramàticament l'estructura del compòsit, bàsicament el que genera són esquerdes que tot i que són de dimensions superiors a les que es formen amb acetona, acetonitril i etanol, aparentment no presenten característiques massa diferents (figura 5.3.5.1-2). Tot i així, s'observa que l'efecte electroquímic és molt acusat, ja que aquest compòsit no presenta estabilitat en aquest solvent ni tan sols treballant dins d'un període de temps reduït. Aquest fenomen es podria explicar pel fet que aquestes esquerdes podrien ser molt majors que les que es generen amb els altres dissolvents, no només en quant a

longitud sinó també en quant a profunditat. També podria succeir que el solvent penetrés en tot el volum del compòsit generant esquerdes interiors, trencant així la connexió entre les partícules conductores en nombrosos punts del volum del compòsit i deteriorant, així, la seva resposta electroquímica.

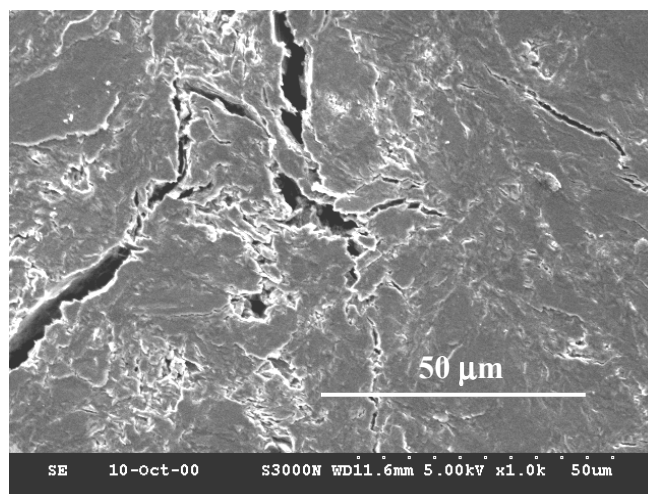


Figura 5.3.5.1-2. Imatges SEM del compòsit d'Araldite-M/HY5162-60% grafit emmagatzemat en metanol durant 35 dies. Les imatges es van obtenir aplicant 5 keV com a potencial d'acceleració.

Aquest efecte contrasta amb l'observat en el cas del cloroform el tetrahidrofurà i l'hexà. En aquests casos s'observa un efecte més químic que físic, ja que el solvent no es limita a produir canvis físics en el compòsit, tal com s'observà en els casos anteriors, sinó que genera modificacions químiques, ja que dissol gradualment un dels components del polímer, formant una capa no conductora en la superfície del compòsit que observada per microscòpia electrònica apareix com taques blanques i brillants, efecte degut a una acumulació de càrregues sobre aquesta substància pel fet de no ser conductora, tal com es pot observar a l'exemple de la figura 5.3.5.1-3. Aquesta substància no ha estat analitzada, però es pot especular que correspon a l'enduridor.

Imatges on es mostra l'evolució amb el temps d'aquest compòsit en emmagatzemar-lo en cloroform, hexà, metanol i tetrahidrofurà es poden trobar a l'apèndix-2, figures (A2)-1.3, (A2)-1.5, (A2)-1.6 i (A2)-1.7. El que no es pot observar en aquestes imatges és que el compòsit es va inflar molt en emmagatzemar-lo en cloroform, hexà i tetrahidrofurà. Aquest augment de volum va trencar el vidre que envoltava les parets del compòsit. En el cas del metanol, aquest inflament no va ser evident a simple vista, però es va poder observar una separació del vidre molt més acusada que la produïda en emmagatzemar el compòsit en acetona, acetonitril o etanol. També es va observar que en assecar el compòsit emmagatzemat en cloroform, hexà i tetrahidrofurà, aquest disminuïa molt de volum, és a dir, es produeix una contracció del compòsit. Per extrapolació d'aquest fenomen al cas del metanol, es podria explicar la gran separació del cos de vidre.

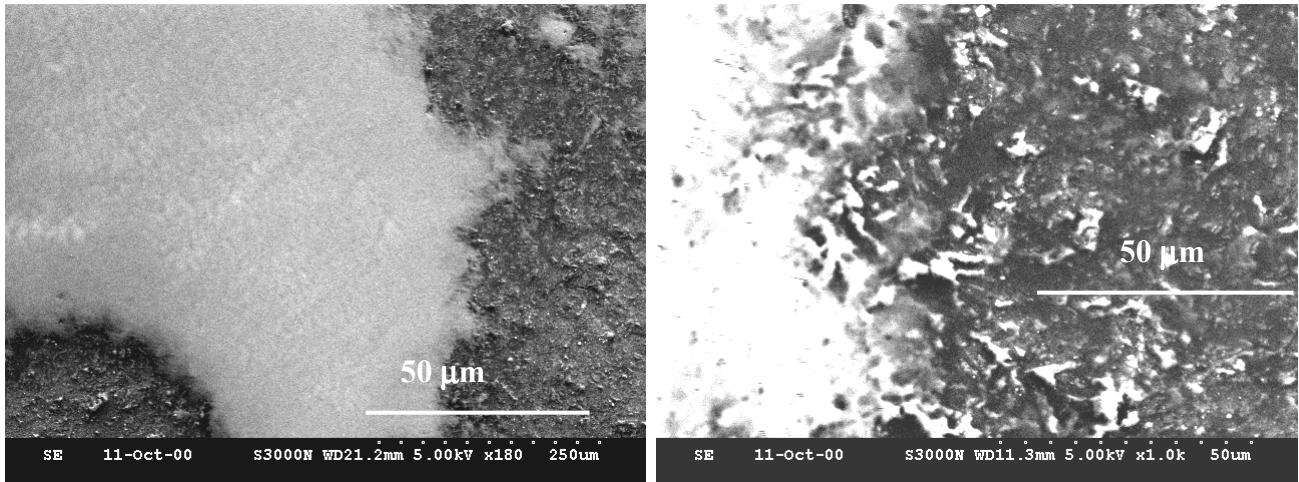


Figura 5.3.5.1-3. Imatges SEM del compòsit d'Araldite-M/HY5162-60% grafit emmagatzemat en cloroform durant 35 dies. Les imatges es van obtenir aplicant 5 keV com a potencial d'acceleració.

Degut al fet que en el present treball únicament es busca el coneixement del comportament d'aquests compòsits en aquests solvents, no es va investigar el motiu pel qual el compòsit sembla contraure's en extreure el solvent de la seva estructura.

5.3.5.2. Araldite-CW2215/HY5162 – 40% grafit

Acetona, Acetonitril, Etanol, Metanol

En aquest cas, es torna a observar una concordança amb els resultats obtinguts electroquímicament i les imatges obtingudes en emmagatzemar aquest compòsit en acetona, acetonitril, etanol i metanol les quals presenten característiques similars entre elles. Cal destacar, però, que electroquímicament es va veure que aquest compòsit no presenta una resistència superior a 15-20 dies quan s'emmagatzema submergit en metanol, tot i que si s'emmagatzema sec no sembla que aquest solvent origini modificacions permanents en el compòsit. En canvi, mitjançant microscòpia electrònica, no resulta evident que el metanol origini canvis més importants que l'acetonitril, l'acetona o l'etanol, ni tan sols a llarg termini (figura 5.3.5.2-1).

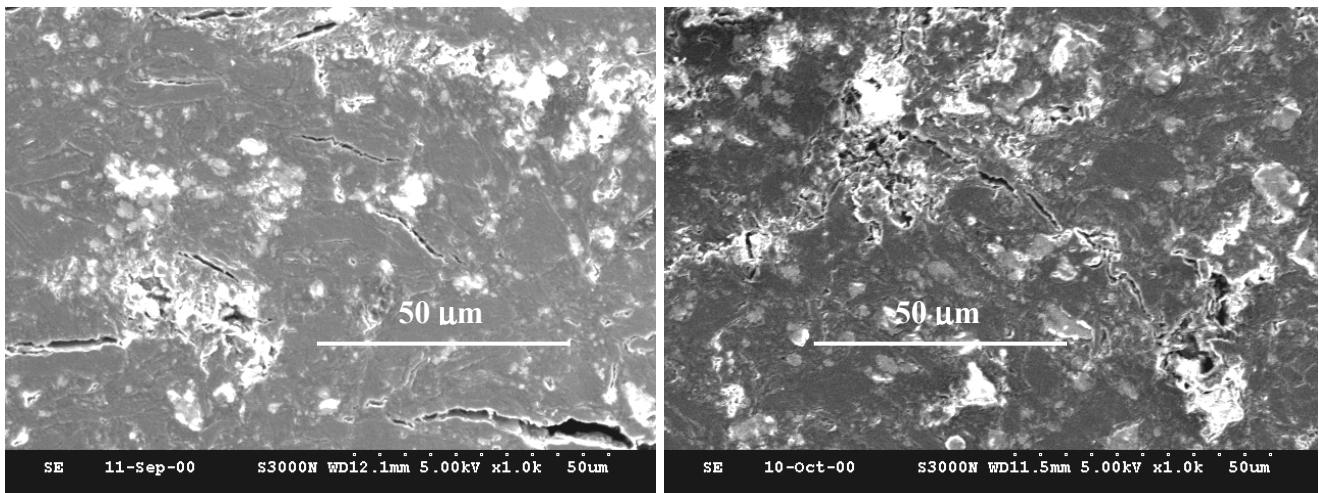


Figura 5.3.5.2-1. Imatges SEM del compòsit d'Araldite-CW2215/HY5162-40% grafit emmagatzemat en metanol durant 7 dies (esquerra) i durant 35 dies (dreta). Les imatges es van obtenir aplicant 5 keV com a potencial d'acceleració.

Tot i que físicament no es veuen diferències amb l'efecte causat pels solvents on aquest transductor no perd la seva resposta electroquímica, tals com acetonitril, acetona o etanol, segurament el metanol penetra més profundament dins d'aquest material que aquests altres solvents, però la penetració és lenta de manera que per eliminar totalment la resposta electroquímica d'aquest material es requereix contacte continu d'aquest compòsit amb metanol durant 15-20 dies. De fet, al cap d'aquest temps es pot observar a simple vista un lleuger inflament del compòsit. Aquesta explicació també concorda amb el fet que aquest transductor conserva la seva resposta electroquímica quan s'emmagatzema sec. Per tant, el metanol segurament origina esquerdes en tot el volum del compòsit, que evidentment no són visibles per microscòpia electrònica a menys que dividim en diverses capes el cilindre de compòsit. Aquestes esquerdes internes trencarien les connexions elèctriques fent que el transductor perdés la seva resposta electroquímica, però superficialment no presentés més diferències que quan aquest compòsit s'emmagatzemà en els altres solvents esmentats. Però el que es pot afirmar és que el metanol no dissol cap de les components del compòsit.

A l'apèndix-2 es pot trobar una selecció d'imatges d'aquest compòsit emmagatzemat en acetona (figura (A2)-2.1), acetonitril (figura (A2)-2.2), etanol (figura (A2)-2.4) i metanol (figura (A2)-2.6).

Cloroform, Tetrahidrofurà, Hexà

En aquests solvents es torna a observar la dissolució d'una de les components del compòsit. Tal i com s'explica a §5.3.5.1, aquesta component que es dissol podria ser l'enduridor. També en aquest cas, aquest fenomen s'observa a partir d'uns quants dies d'emmagatzemar el compòsit en

aquests solvents, tal com es pot veure a la figura 5.3.5.2-2, on es mostra l'evolució d'aquest compòsit en emmagatzemar-lo en tetrahidrofurà, mentre que electroquímicament la pèrdua de resposta és instantània. Al cap d'un dia s'observen esquerdes grans aparentment profundes, cosa que explicaria l'enorme inflament que aquest compòsit pateix en aquests solvents. Al cap de 7 dies es pot veure com els solvents comencen a dissoldre el polímer, o al menys una de les seves components. Al cap de 35 dies, l'extracció d'aquesta component per part del solvent és molt elevada.

Una possible explicació és que tot i que la penetració del solvent en l'estructura polimèrica és instantània, la dissolució de l'enduridor no ho és. A més, cal recordar que els cilindres de compòsit s'assequen sotmetent-los al buit prèviament a la seva anàlisi per microscòpia electrònica, de manera que possiblement s'elimina tot el material dissolt en el solvent al llarg dels primers dies d'estar en contacte continu amb els mateixos.

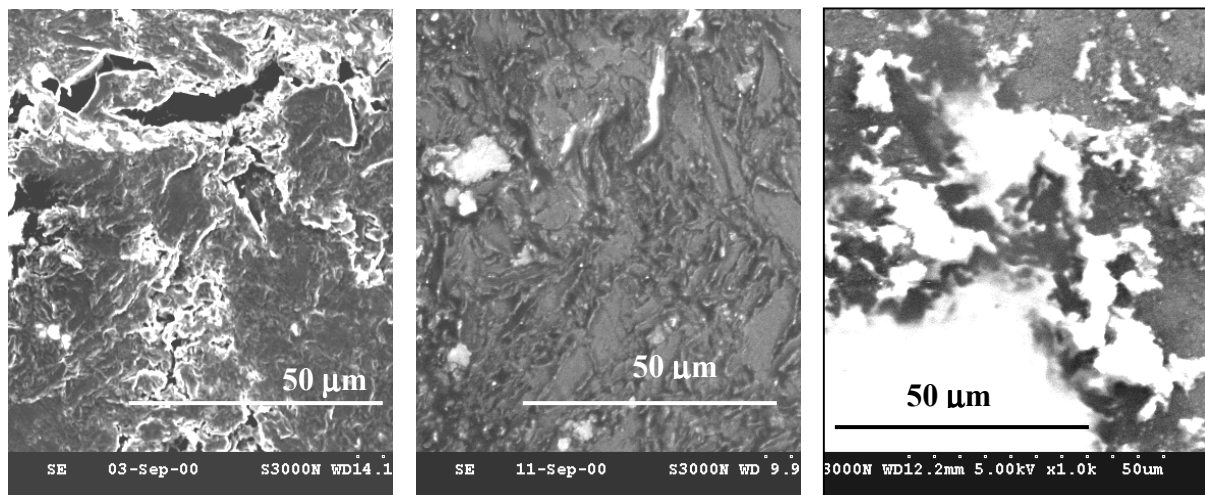


Figura 5.3.5.2-2. Imatges SEM del compòsit d'Araldite-CW2215/HY5162-40% grafit emmagatzemat en tetrahidrofurà durant 1 dia (esquerra), durant 7 dies (centre) i durant 35 dies (dreta). Les imatges es van obtenir aplicant 5 keV com a potencial d'acceleració.

5.3.5.3. Silicona – 50% grafit

Acetonitril, Etanol, Metanol

En el cas de la silicona, observem unes interaccions amb el solvent diferents. En aquest cas, a l'estructura no s'originen esquerdes, o en tot cas, són de dimensions molt inferiors a les originades en els compòsits basats en resines epoxi, probablement degut a una major elasticitat de la silicona. El solvent probablement penetra a les capes més superficials del compòsit, però en assecar el compòsit, el polímer recupera el seu volum inicial, i si s'havien originat esquerdes en penetrar el solvent, aquestes es tanquen i no són observables per microscòpia electrònica, tot i que com s'acaba de dir,

probablement es generen poques esquerdes i de mides petites donada la major elasticitat de la silicona. Per altra banda, el compòsit de silicona és menys rígid, de manera que les partícules de grafit no es troben tan estrictament immobilitzades, per tant, al llarg del procés d'assecat és possible que es desplacin cobrint parcialment algunes esquerdes. Un exemple d'imatge obtinguda amb aquest compòsit en metanol es mostra a la figura 5.3.5.3-1.

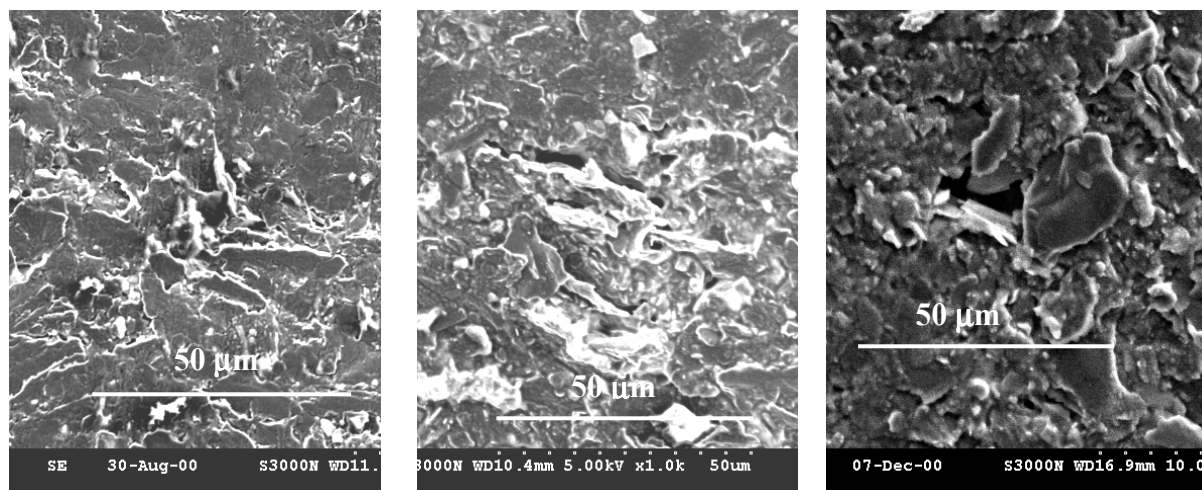


Figura 5.3.5.3-1. Imatges SEM del compòsit de silicona-50% grafit emmagatzemat en metanol, abans de ser sotmès a contacte amb el solvent (esquerra), durant 7 dies d'estar en contacte amb metanol (centre) i durant 84 dies (dreta). Les imatges es van obtenir aplicant 5 keV (esquerra i centre) i 10 keV (dreta) com a potencial d'acceleració.

A l'apèndix-2, es pot trobar una col·lecció d'imatges obtingudes amb aquest compòsit emmagatzemant-lo en acetonitril (figura (A2)-3.2), etanol (figura (A2)-3.4) i metanol (figura (A2)-3.6).

Acetona, Cloroform, Tetrahidrofurà, Hexà

Un cop més, s'observa com una de les components del polímer, probablement l'enduridor, es va dissolent quan el compòsit es sotmet a contacte amb cloroform, tetrahidrofurà i hexà, fins al punt de destruir l'estructura del compòsit, cosa que explica l'elevada inestabilitat electroquímica observada a capítols anteriors. En aquests casos, també es pot observar l'aparició de taques blanques a les fotografies obtingudes per microscopi electrònic, que fan evident la dissolució d'almenys una de les components del polímer (figura 5.3.5.3-2), així com grans esquerdes en forma de porus, probablement originades en assecat el compòsit (figura 5.3.5.3-3).

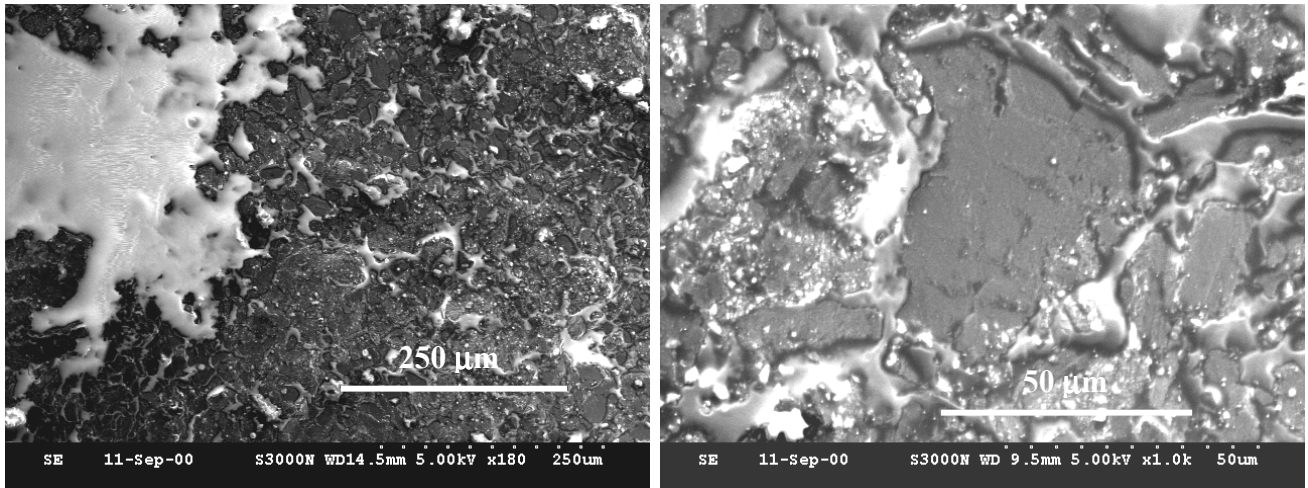


Figura 5.3.5.3-2. Imatges SEM del compòsit de silicona-50% grafit emmagatzemat en acetona, després de ser sotmès a contacte amb el solvent durant 84 dies. Les imatges es van obtenir aplicant 5 keV com a potencial d'acceleració.

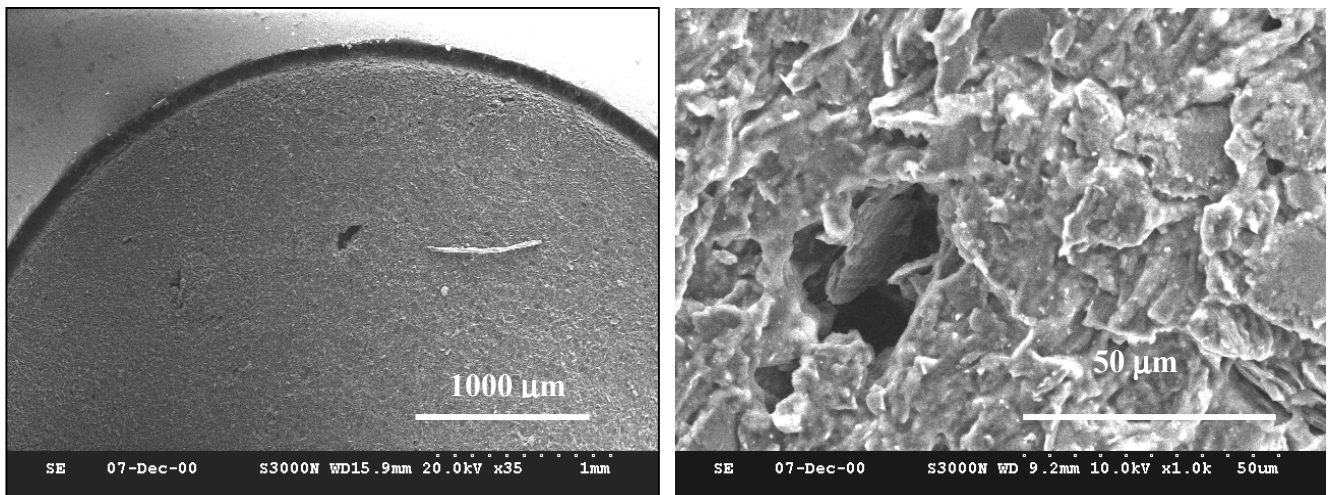


Figura 5.3.5.3-3. Imatges SEM del compòsit de silicona-50% grafit emmagatzemat en cloroform, després de ser sotmès a contacte amb el solvent durant 7 dies. Les imatges es van obtenir aplicant 20 keV (esquerra) i 10 keV (dreta) com a potencial d'acceleració.

El cas de l'acetona és diferent als comentats al paràgraf anterior, ja que en aquest cas, no es produeix dissolució de cap component del polímer sinó que apareixen grans esquerdes (en molts casos més semblants a porus que a esquerdes) així com una separació òbvia del cos de vidre. Exemples d'aquest fenomen es mostren a la figura 5.3.5.3-3.

En tots quatre solvents, el compòsit de silicona pateix un inflament molt elevat, però en els casos del cloroform, hexà i tetrahidrofurà aquest inflament és tan elevat que trenca el cos de vidre, de

manera que no sempre va resultar possible observar la separació vidre-compòsit que s'observa en el cas de l'acetona.

La col·lecció d'imatges per aquest compòsit en acetona, cloroform, hexà i tetrahidrofurà també es poden trobar a l'apèndix-2, figura (A2)-3.1, (A2)-3.3, (A2)-3.5 i (A2)-3.7 respectivament.

5.3.5.4. Araldite-GY250/HY943 – 60% grafit

Etanol, Metanol, Hexà

En experiments anteriors emprant aquest compòsit es va observar que era físicament inestable en cloroform, tetrahidrofurà i acetona, i que electroquímicament també era incompatible amb acetonitril. En canvi, va presentar estabilitat física i gran reproductibilitat en els experiments electroquímics en etanol, metanol i hexà (hexà:etanol(1:1)). Mitjançant microscòpia electrònica s'intentarà trobar l'efecte a nivell microscòpic d'aquests solvents en el compòsit d'Araldite-GY250 / HY-943 – 60% grafit.

Els solvents on el compòsit d'Araldite-GY250 / HY-943 – 60% grafit va presentar estabilitat electroquímica, doncs, van ser etanol, metanol i la mescla binària hexà:etanol (1:1). Efectivament, les imatges obtingudes amb microscòpia electrònica d'aquest compòsit emmagatzemat en etanol (apèndix-2, figura (A2)-4.4), hexà (apèndix-2, figura (A2)-4.5) i metanol (apèndix-2, figura (A.2)-4-6) reflecteixen poca modificació d'aquest material per efecte d'aquests solvents. En els casos de l'etanol i el metanol s'observa l'aparició de petites esquerdes aparentment superficials a partir dels 3 dies d'emmagatzematge en aquests solvents, però no sembla que augmentin en nombre o mida al llarg del temps, cosa que explicaria l'elevada reproductibilitat electroquímica obtinguda en aquests dos casos. Una diferència entre aquests dos casos és el fet que s'observà que emmagatzemant el compòsit d'Araldite-GY250 / HY-943 – 60% grafit en metanol, el compòsit se separa lleugerament del vidre, mentre que emmagatzemant-lo en etanol aquest fenomen és menys acusat, tal com es pot observar a la figura 5.3.5.4-1.

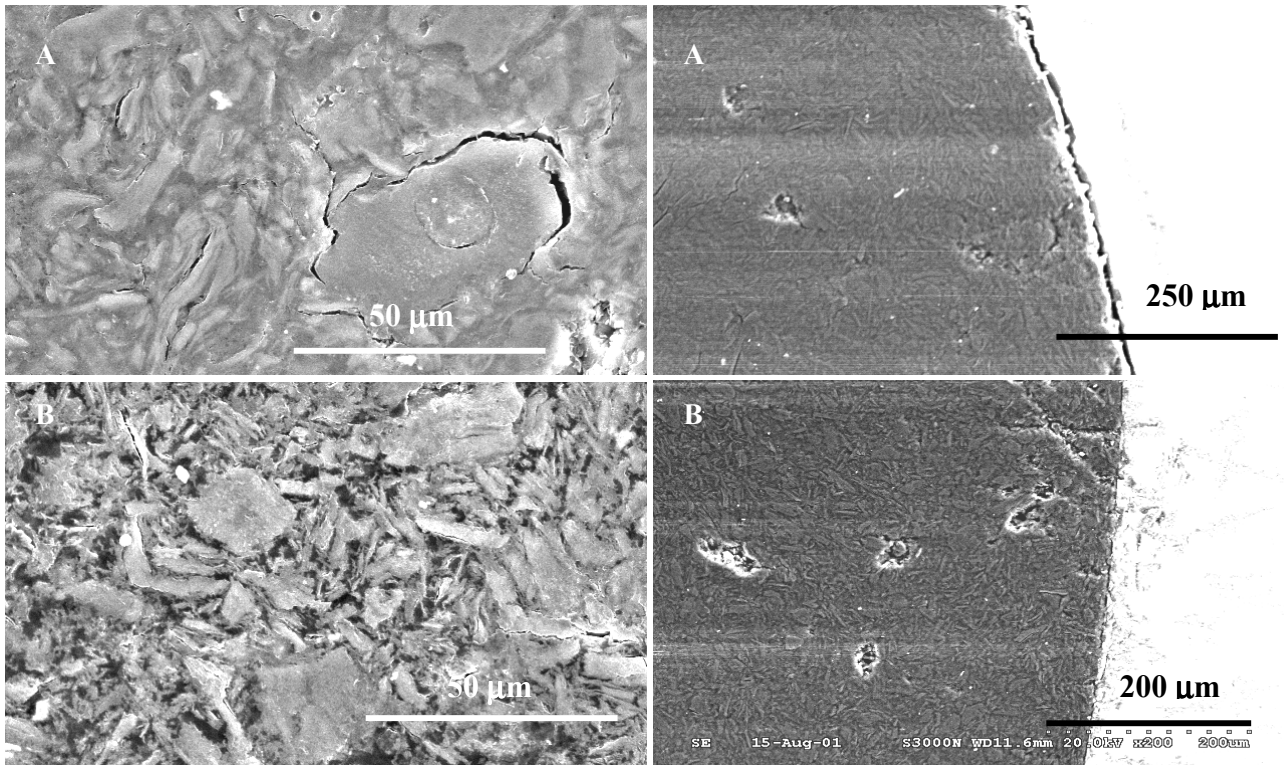


Figura 5.3.5.4-1. Imatges SEM del compòsit d'Araldite-GY250/HY943-60% grafit emmagatzemat en metanol (figures (A)) i en etanol (figures (B)), després de ser sotmès a contacte amb els solvents durant 10 dies. Les imatges es van obtenir aplicant 20 keV com a potencial d'acceleració.

L'explicació més lògica seria assumir un cert inflament del compòsit quan s'emmagatzema en metanol, un inflament tant petit que no resulti obvi a simple vista. Aquest fenomen també explicaria perquè s'observa un soroll significativament superior en realitzar experiments electroquímics en metanol que en etanol.

Per un altre costat, quan el compòsit es guarda en hexà no apareixen esquerdes que siguin visibles amb la sensibilitat del microscopi electrònic. Tampoc sembla que el compòsit se separi del cos de vidre, cosa que voldria dir que l'hexà no penetra en l'estructura polimèrica d'aquest compòsit. Paradoxalment es va observar que el solvent penetrava per capil·laritat a través de la interfície compòsit-vidre. Aquest fenomen va resultar evident únicament quan es van realitzar les imatges emprant microscòpia electrònica. Per portar a terme aquests experiments, la mostra se sotmet a un buit molt elevat. Aquest buit va succionar el solvent resident a la interfase compòsit-vidre, apareixent com a gotes d'un líquid no conductor a sobre d'aquesta mateixa interfase a les imatges obtingudes, tal com es pot veure a la figura 5.3.5.4-2. Aquesta penetració fa més gran la superfície activa del compòsit, i per tant també generarà soroll a les mesures electroquímiques, tot i que no sembla ser un factor limitant per la reproductibilitat electroquímica obtinguda emprant aquest compòsit en un medi que contingui hexà.

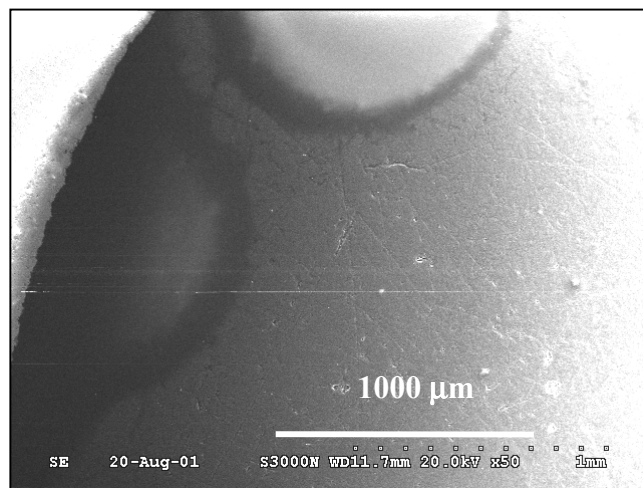


Figura 5.3.5.4-2. Imatges SEM del compòsit d'Araldite-GY250/HY943-60% grafit emmagatzemat en hexà, després de ser sotmès a contacte amb el solvent durant 10 dies. Les imatges es van obtenir aplicant 20 keV com a potencial d'acceleració.

Acetona, Acetonitril, Cloroform, Tetrahidrofurà

La figura (A2)-4.1. (apèndix-2) mostra les imatges obtingudes emmagatzemant aquest compòsit en acetona. Es pot observar que només emmagatzemant el compòsit en acetona durant tres dies, apareixen esquerdes grans. A mida que passa el temps, aquestes esquerdes creixen en mida i nombre. Un altre fenomen físic observat va ser un inflament del material, tot i que aquest inflament no s'observa en aquestes imatges ja que cal assecar el compòsit abans d'introduir-lo en el microscopi electrònic. Amb tot, és lògic assumir que l'inflament observat és el responsable de l'apareixement de les esquerdes, que, al seu torn, són les responsables de la pèrdua d'electroactivitat, ja que, tot i que no es pot observar mitjançant microscòpia electrònica ja que és una tècnica superficial, aquestes esquerdes probablement s'estenen en tot el volum del compòsit, trencant els camins de conducció (o de percolació). El mateix es va observar quan el compòsit s'emmagatzemà en acetonitril, tal com es mostra a la figura 5.3.5.4-3, i per tant la mateixa explicació és aplicable en aquest cas. La col·lecció de fotografies preses mitjançant SEM d'aquest compòsit en emmagatzemar-lo en acetonitril es troben a l'apèndix-2, figura (A2)-4.2.

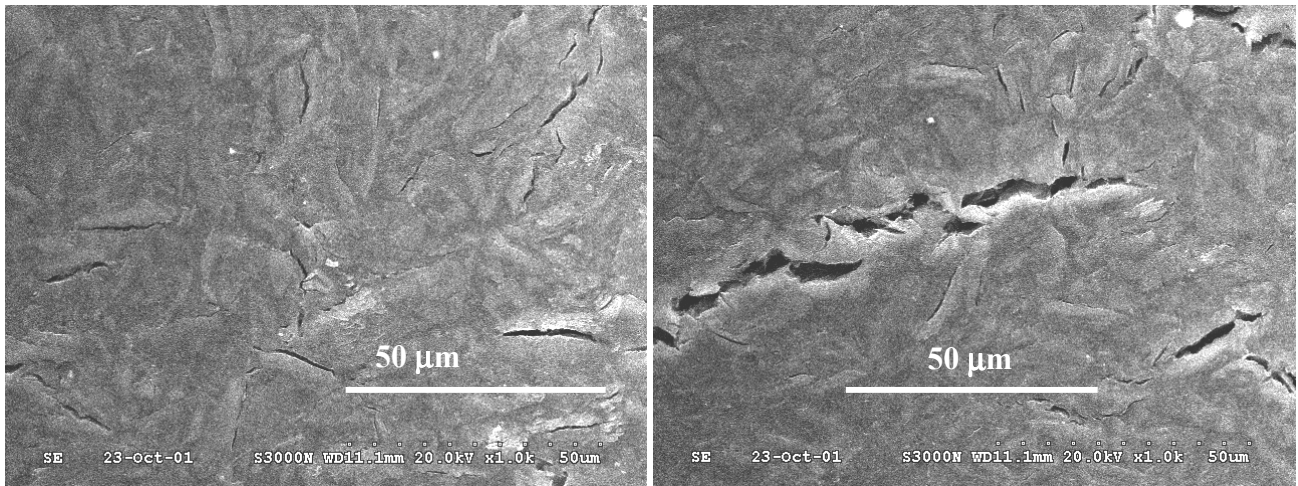


Figura 5.3.5.4-3. Imatges SEM del compòsit d'Araldite-GY250/HY943-60% grafit emmagatzemat en acetona (esquerra) i acetonitril (dreta), després de ser sotmès a contacte amb el solvent durant 65 dies. Les imatges es van obtenir aplicant 20 keV com a potencial d'acceleració.

Per una altra banda, l'efecte del cloroform i del tetrahidrofurà sobre el compòsit d'Araldite-GY250 / HY-943 – 60% grafit va ser força diferent (figures (A2)-4.3. i (A2)-4.7. de l'apèndix-2). En aquests casos es va observar un inflament extrem del compòsit fins al punt que es van desprendre trossos macroscòpics de compòsit, tal com es mostra a la figura 5.3.5.4-4.

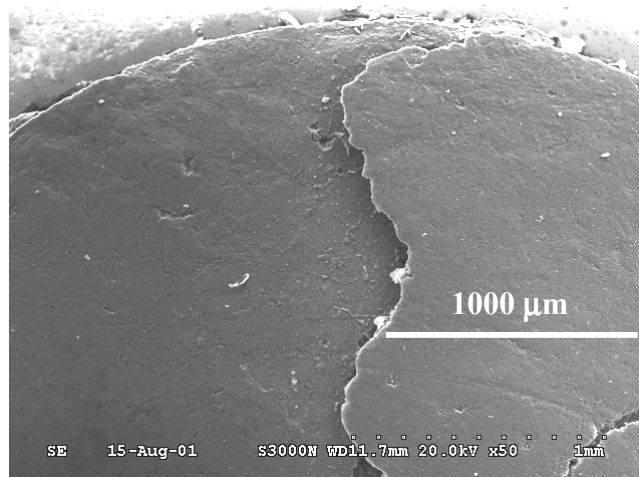


Figura 5.3.5.4-4. Imatges SEM del compòsit d'Araldite-GY250/HY943-60% grafit emmagatzemat en cloroform durant 10 dies. Les imatges es van obtenir aplicant 20 keV com a potencial d'acceleració.

Es va observar l'apareixement de forats, aparentment profunds, en forma de pors, per on se sospita que el dissolvent va escapar en assecar el compòsit. Un altre efecte de l'inflament és una separació del compòsit del cos de vidre, tal i com es pot observar en algunes de les fotografies preses, tot i que un cop més, l'inflament que aquest compòsit pateix en cloroform i tetrahidrofurà va trencar el

vidre, de manera que en molts casos no va ser possible l'observació d'aquest fenomen. Per últim, cal destacar que aquests dissolvents van tenir la capacitat d'extreure un dels components del polímer, probablement l'enduridor, apareixent com a taques més clares en les imatges.

5.3.5.5. Araldite-PY302-2/HY943 – 60% grafit

Etanol, Metanol, Hexà

El compòsit d'Araldite-PY302-2/HY943-60% grafit va presentar un comportament molt similar al compòsit d'Araldite-GY250/HY943-60% grafit, tant electroquímicament com físicament, en etanol, hexà, i metanol tal com es pot veure a les imatges de les figures (A2)-5.4., (A2)-5.5. i (A2)-5.7. de l'apèndix-2, respectivament, per tant no es faran més comentaris al respecte.

Acetona, Acetonitril, Cloroform, Tetrahidrofurà

En aquest cas, també es va observar que els solvents van tenir un efecte sobre aquest compòsit molt semblant a l'observat amb el compòsit d'Araldite-GY250/HY943-60% grafit. Només es va observar una lleugera diferència en emmagatzemar aquest compòsit en tetrahidrofurà. Tot i que el compòsit d'Araldite-PY302-2 / HY-943 – 60% grafit no és compatible amb tetrahidrofurà, i s'observa que efectivament el compòsit s'infla quan s'emmagatzema en aquest solvent i que apareixen forats, no es va observar extracció de cap component del polímer, a diferència del cas anterior on s'observen petites taques olioses distribuïdes per tota la superfície del compòsit.

L'acetona i l'acetonitril tenen, també, un efecte similar sobre aquest compòsit a l'observat pel compòsit d'Araldite-GY250/HY943-60% grafit. En aquest cas també es va observar un inflament del compòsit en emmagatzemar-se en aquests solvents. El resultat d'aquest inflament és, a més de l'aparició d'esquerdes, una separació entre el compòsit i el cos de vidre, que es pot observar clarament al cap de 10 dies d'emmagatzemar aquest compòsit en aquests solvents, tal com es mostra a la figura 5.3.5.5-1. Per més detall, es poden consultar les col·leccions de fotografies d'aquest compòsit en aquests solvents a l'apèndix-2, figures (A2)-5.1., (A2)-5.2., (A2)-5.3. i (A2)-5.7.