

SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE POLÍMEROS CONDUCTORES A PARTIR DE PIRROL

M. Díaz¹, A. Rojas¹, E. Vera¹, M. Cortes²

¹ *Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia*

² *Universidad de los Andes, Departamento de Química*

(Recibido 10 Ago. 2005; Aceptado 5 Nov. 2005; Publicado 23 Dic. 2005)

RESUMEN

En este trabajo se muestra el procedimiento para sintetizar el polipirrol mediante métodos electroquímicos y se observa la influencia de los parámetros experimentales en las propiedades de la película del polímero conductor. En general la síntesis electroquímica, involucra diferentes variables experimentales: químicas (naturaleza del solvente, el monómero, y la sal dopante) y físicas (temperatura, condiciones eléctricas, naturaleza y forma de los electrodos, geometría de la celda). Adicionalmente, los efectos de todas estas variables son interdependientes y su caracterización e interpretación se lleva a cabo mediante métodos electroquímicos y espectroscópicos.

Palabras clave: Polímeros conductores, métodos electroquímicos, dopado, síntesis, electroquímica, polimerización.

ABSTRACT

In this work the procedure is shown to synthesize the polypyrrol by means of electrochemical methods and the influence of the experimental parameters is observed in the properties of the film of the conductive polymer. In general the electrochemical synthesis, involves different experimental variables: chemical (nature of the solvent, the monomer, and the salt doping) and physical (temperature, electric conditions, nature and it forms of the electrodes, geometry of the cell). Additionally, the effects of all these variables are interdependent and their characterization and interpretation is carried out by means of electrochemical methods and spectroscopy.

Words key: Conducting polymer, electrochemical methods, doping, synthesis, electrochemistry, polymerization.

1. INTRODUCCIÓN

Ha existido mucha investigación en la síntesis y caracterización de polímeros conductores a partir de la primera información que se obtuvo de la alta conductividad del Poliácetileno dopado y se ha creado un nuevo campo de investigación que involucra la química y la física de la materia condensada. Es así, que los polímeros conductores abren el camino al progreso en el entendimiento de la química fundamental y la física de los enlaces π de macromoléculas y dan la oportunidad para direccionar preguntas que han sido de interés por décadas. Las aplicaciones más importantes están enmarcadas en el desarrollo de sensores electroquímicos, inhibidores de corrosión, celdas de combustible y mecanismos actuadores entre otros.

Se plantea desarrollar experimentalmente la síntesis del pirrol teniendo en cuenta las variables físicas y químicas que intervienen en el proceso para su posterior caracterización.

2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Cuando en la literatura se habla de polímeros conductores, en realidad se trata de polímeros oxidados en los cuales la conductividad del material aumenta progresivamente hasta alcanzar $10\text{-}10^4\text{Scm}^{-1}$. La oxidación supone la generación de radical-cationes o dicationes a lo largo de la cadena polimérica (polarones ó bipolarones en la nomenclatura física), correspondiendo esto a un proceso de electro polimerización. Para la evaluación de las propiedades del polipirrol sintetizado electroquímicamente, se inicia con la oxidación del mismo mediante la aplicación de un potencial eléctrico. La carga positiva del polímero es compensada por iones dopantes (Li) de carga contraria, al mismo tiempo que se deposita el polímero sobre el electrodo. El electrodo modificado con el polímero se coloca en una solución electrolito y se somete a procesos de reducción y oxidación para conocer que tipo de flujo domina, aniónico o catiónico; el hecho de que exista un flujo de cationes, de aniones o de ambos, va a estar determinado tanto por los agentes dopantes que compensan la carga del polímero durante la electropolimerización, como de los iones de la solución electrolito que son intercambiados en el proceso de oxidación y reducción del polímero.

3. DETALLES EXPERIMENTALES Y METODOLOGÍA

Se empleó una celda cilíndrica de vidrio, con una tapa de cierre con cinco orificios donde se adecuan: el electrodo de trabajo, el contraelectrodo, el electrodo de referencia, una salida de aire y un burbujeador. Los electrodos empleados son placas de acero inoxidable de área 1cm^2 . El electrodo de referencia que se emplea es de Ag/AgCl que tiene un potencial de -0.22V frente al ESH. Se utilizó una solución 0.1 y 0.2M de Py y 0.2 y 0.1M de LiClO_4 en acetonitrilo a temperatura y presión ambiente. Para la síntesis electroquímica del polímero se utilizó un Potenciostato galvanostato (BAS CV 50W), un microscopio electrónico de barrido (Leo 450) y un espectrógrafo por transformada de Fourier FTIR (Shimadzu FTIR 8400).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se observó el comportamiento eléctrico de la electrodeposición del polímero, no se aprecia evolución del oxígeno tal como lo indica la figura 1, en esta misma figura se observa que a potenciales menores a 0.8V la velocidad de polimerización es muy baja y la producción del polímero sobre el electrodo es muy poca (películas casi transparentes).

En la figura 2, se observa evolución de oxígeno a potenciales menores a -400mV , lo que indica regiones poco aptas para la polimerización, pues se genera desprendimiento de la película.

Observando ambas figuras, se nota que la concentración de Py juega un papel importante en la selección de los parámetros eléctricos donde ocurre la deposición, siendo el caso de 0.2M Py el rango óptimo de potencial entre -600 a 800mV , en el cual el nivel de oxidación se incrementa con el número de ciclos. Adicionalmente, los voltagramas se ven afectados por la

velocidad de barrido, debido a que el intercambio iónico disminuye; a mayor velocidad de barrido los picos de los ciclovoltagramas se hacen más pronunciados, se nota como la intensidad de la corriente disminuye a medida que esta aumenta.

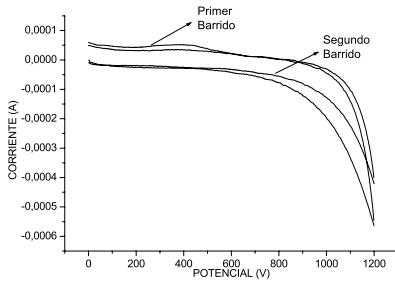


Figura 1. Voltametría entre 0 y 1200 mV en una solución 0.2M de LiClO_4 y 0.1 M de Py en acetonitrilo

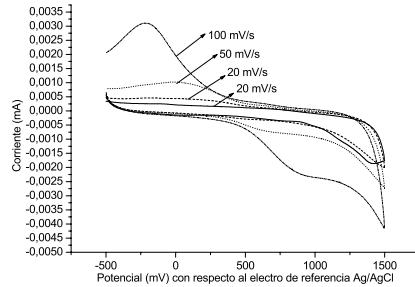


Figura 2. Barridos de potencial a diferentes velocidades de barrido, para una película generada por ciclovoltametría entre -600 y 800 mV en una solución 0.2M de Py y 0.1 M de LiClO_4 en acetonitrilo

Las pruebas realizadas en el MEB con el fin de observar la morfología de las películas poliméricas obtenidas, mostraron una apariencia característica de este tipo de material.

También se pudo deducir que cuando las curvas voltamétricas se vuelven progresivamente pequeñas, la morfología del material polimérico obtenido sobre el electrodo de acero se hace correspondientemente pequeña. La adherencia de la película incrementa cuando el tiempo de polarización decrece. En las figuras 3 y 4 podemos observar la morfología de las películas obtenidas en las condiciones indicadas.

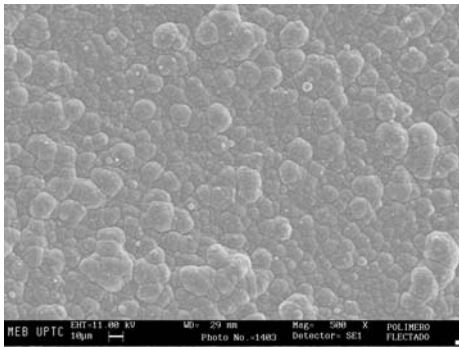


Figura 3:. Película depositada entre 0 y 1200 mV (0.1M de Py) generada por polarización anódica en las condiciones de la figura 1.

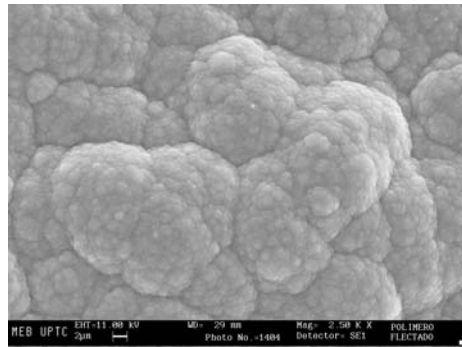


Figura 4. Película de polipirrol generada en las condiciones de la figura 2 (0.2 M Py)

Para evidenciar la presencia de oligómeros de pirrol en la solución después del primer y segundo ciclo de polimerización, se genera una película de material polimérico, con un barrido de potencial en una disolución 0.1 M LiClO_4 usando como disolvente acetonitrilo. Se realizaron

análisis; a pirrol líquido y a las películas generadas después de 3 ciclos, 5 ciclos y 10 ciclos. Se obtienen los espectros de las figuras 5 y 6, que indican los picos característicos del pirrol puro (figura 5), lo que nos sirven como punto de comparación al realizar análisis a las películas ya generadas de las figuras 6 (polímero), en las cuales se observa que los picos característicos de pirrol van desapareciendo a medida que la concentración del monómero disminuye, es decir a medida que se aumenta el número de ciclos de polimerización:

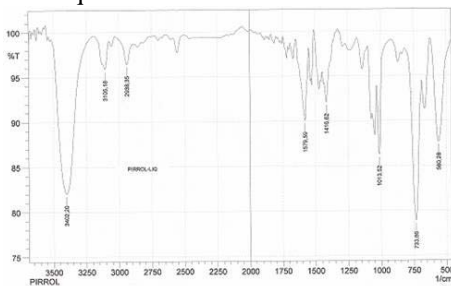


Figura 5. Espectro de transmisión FTIR de pirrol líquido

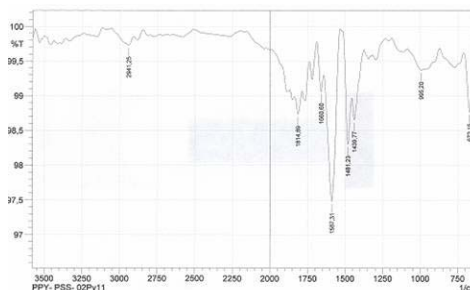


Figura 6. Espectro de transmisión FTIR de una película de polipirrol generada en una solución 0.1 M LiClO₄ y 0.1M Py en acetonitrilo después de realizar diez ciclos

Las bandas que aparecen a 970.13 cm⁻¹ y 1107.07 cm⁻¹ son debidas al perclorato de litio, las que aparecen a 1220.88 cm⁻¹ y 1062.71 cm⁻¹ corresponden a las bandas C-C propias del polipirrol (figura 5).

CONCLUSIONES

Se obtuvieron por electrosíntesis películas poliméricas conductoras a partir del monómero de pirrol, con un espesor aproximado de 7 μ. Adicionalmente, el potencial aplicado para la síntesis del polímero afecta la apariencia estructural del polímero, además de su adherencia al electrodo, al incrementar la velocidad de barrido, la película de polímero se hace cada vez más uniforme y brillante.

El análisis FTIR permitió determinar la formación efectiva de oligómeros de polipirrol, puesto que a medida que se aumentaban los ciclos de barrido, la concentración del monómero en la solución disminuyó, lo que confirma que las reacciones propias de la polimerización suceden dando lugar a la película polimérica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bredas, J. L., and Streer, G. B. 1998, *Polarons, biopolarons and solitons in conducting polymers*, Acc. Chem., Res., 18, 309-315.
- [2] Cheung, K. M., Bloor, D., and Steven, G. C., 1998, *Characterization of polypyrrole electropolymerized on different electrodes*, Electrochim. Acta, 22, 1709-1717.
- [3] Skotheim, T.A., Elsenbaumer R.L., 1998, *Handbook of conducting polymers*. Second edition. Marcel Dekker. New York. P 123,531,881.
- [4] Otero, T.F., Rodríguez, J., 1992, *Intrinsically Conducting Polymers: An emerging Technology*, edited by Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 179.