

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE PELÍCULAS DE POLIPIRROL ELECTROPOLIMERIZADAS

Claudio Falivene, Claudia Grzona*, Sylvia Esquenoni

Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias, Universidad Nacional de San Luis,
Ruta Prov. 55 Ext. Norte.

*correo electrónico: cbgrzona@unsl.edu.ar

Introducción

Los polímeros conductores se pueden obtener por síntesis química o electroquímica. Esta última es una herramienta poderosa en el desarrollo y caracterización de nuevos materiales, es amigable con el medio ambiente, económica, rápida y simple.

El Ppy puede ser sintetizado en medio acuoso o en medio orgánico. La naturaleza del medio electrolítico, así como su acidez, afectan las propiedades eléctricas y mecánicas del polímero [1].

En este trabajo, la polimerización se realiza mediante un barrido voltamétrico entre límites de potencial especificados y la oxidación mediante una electrólisis potenciostática. Las soluciones de electrolito se desoxigenan antes y durante las experiencias. La sobreoxidación se lleva a cabo con barridos que alcanzan mayores potenciales anódicos que los utilizados en la oxidación. La película es estable durante 48 horas después de preparada. Luego, pierde lentamente sus propiedades. El Ppy es una de los polímeros conductores más populares debido a su alta conductividad eléctrica, estabilidad y síntesis relativamente sencilla. Sobre superficies de oro se preparan películas de Ppy y se estudian sus propiedades de transporte de cargas por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). En trabajos previos se estudió el mecanismo redox por voltamperometría cíclica (VC). En este estudio se analizó la influencia del potencial de oxidación en la película y se observó que la tensión de oxidación óptima que produce una película sobreoxidada de mejor calidad es 1,05 V [2].

Resultados

Se utilizó una celda de vidrio Pyrex, de dos compartimentos para recubrir el electrodo de trabajo con Ppy. Antes del tratamiento electroquímico, se permite la adsorción de pirrol a circuito abierto, durante cinco minutos, a partir de pirrol puro. Luego, se enjuaga el electrodo con la solución buffer de fosfatos (NaH_2PO_4 y $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$) de pH= 6, contenida en la celda de dos compartimentos y se realiza la electropolimerización. Dicha celda contiene, además del buffer, pirrol en concentración 0,10 M. El contraelectrodo es una chapa de oro de la misma calidad que el electrodo de trabajo (alambre de oro 99,999 %). El electrodo de referencia es un electrodo reversible de hidrogeno en un compartimento separado del compartimento central. La temperatura de trabajo es de 25°C. La celda se desgasifica con nitrógeno ultrapuro. En estas condiciones, se somete al electrodo de trabajo a un potencial que aumenta en forma escalonada desde 0,3 V hasta un potencial anódico variable, cuyo valor máximo es de 1,15 V. Los escalones tienen 0,005 V de altura y un segundo de duración. Después, durante 20 minutos, se aplica la tensión final (entre 0,95 y 1,15 V) produciendo la oxidación del polímero. Finalmente, se aplican cinco barridos cíclicos entre 0,1 y 1,7 V a una velocidad de 0,1 V/seg, para producir la sobreoxidación. Para poder analizar el efecto del tiempo en la estabilidad de la película el electrodo se retira de la celda y se sumerge en la solución buffer de fosfatos durante el tiempo estipulado (24 y 48 horas). Las medidas de impedancia electroquímica fueron realizadas a temperatura ambiente en un rango de frecuencias de 100 mHz a 100 KHz. El equipo utilizado es "Laboratorio Electroquímico Volta Lab 10" de "Radiometer Analytical Electrochemical Laboratory".

La conductividad de muchos polímeros surge de la ganancia o pérdida de electrones de la estructura molecular, las cargas implicadas en este proceso son cargas eléctricas generadas en la cadena polimérica. Existen varias teorías sobre el comportamiento del Ppy [3-9], algunas involucran polarones, bipolarones y cargas iónicas, ya que los iones presentes actúan como dopantes que generan electroneutralidad.

Los resultados de EIE realizados a las películas de Ppy luego del proceso de polimerización, describen mecanismos de transferencia de iones equivalente a un circuito típico de un semiconductor, con un comportamiento capacitivo pequeño y una recta que representa la alta difusividad de iones y electrones en la matriz. Cuando este estudio se realiza en las películas de Ppy luego de 24 horas y 48 horas de formadas, describen un mecanismo resistivo capacitivo para la película con un día de formada y con tendencia más capacitiva para la película con dos días de formada.

Conclusiones

Con el tratamiento de sobreoxidación se disminuye la cantidad de portadores de carga positiva. Los mecanismos de transferencia de carga cambian levemente con el tiempo, presentando un comportamiento relativamente estable, aumentando un poco la tendencia capacitiva a medida que transcurre el tiempo.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de San Luis.

Referencias

1. Diaz, A.F., Kanasawa, K.K. & Gardini, G.P. Electrochromic Properties of Solid Polymer Electrolyte. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 14, 635-636 (1979).
2. Pesetti L., Abaca, C.R., Falivene, C., Zerbino, J.O., Sustersic, M.G. Inhibición de la electrooxidación de ácido ascórbico sobre oro mediante polipirrol sobreoxidado. *Av. en Cien. e Ing.* 4(2), 31-36 (2013).
3. Shirakawa, H. Louis, E.J., Mac Diarmid, A.G., Chiang, C.K. & Heeger, A.J. Chemical reactions of the conducting polymer (3,4-ethylene dioxythiophene) and alcohols. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 16, 578-579 (1977).
4. Kang, T-F., Shen, G-L. & Yu, R-Q. Potentiometric pH sensors based on chemically modified electrodes with electropolymerized metal-tetraaminophthalocyanine. *Talanta*, 43, 2007-2013 (1996).
5. Otero, T.F., Angulo, E., Rodríguez, J. & Santamaría, C. Electromechanical Properties from a Bilayer: polypirrol/non-conducting and flexible material. *Artificial muscle. J. Electroanal. Chem.*, 341, 369-375 (1992).
6. Otero, T.F. Polímeros conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4 (4), 1-50 (2003).
7. Christensen P.A. & Hamnett A. In situ spectroscopic investigations of the growth, electrochemical cycling and overoxidation of polypyrrole in aqueous solution. *Electrochim. Acta*, 36 (8), 1263-1285 (1991).
8. Genies, E., Bidan, G., & Diaz, F. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *J. Electroanal. Chem.*, 149, 101-113 (1983).
9. Genies, E.M., Bidan, G. & Díaz, A.F. Chemical Biological Sensors Based on Advances in Conducting Electroactive Polymers. *Microchimica Acta*, 143, 2-3 (2003).