

Electropolimerización de polipirrol usando electrodos de titanio

Electropolymerization of polypyrrole using titanium electrodes

Rosario Ramírez Segundo^{1,2}, J. Cuauhtémoc Palacios González¹, Guillermo Jesús Cruz², María Guadalupe Olayo González², Elena Colín Orozco¹, Fernando Gabriel Flores-Nava^{1,2}, Maribel González-Torres³, Lidia María Gómez-Jiménez^{4,*}, Ricardo Valdivia Barrientos²

Recibido: 7 de octubre de 2021 – Aceptado: 14 de marzo de 2022

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron películas de polipirrol (PPy) por síntesis electroquímica, usando un electrolito no convencional como yoduro de sodio (NaI) y electrodos de titanio (Ti). La película obtenida presentó una morfología rugosa con partículas sobre su

superficie. El análisis elemental indicó la presencia de C, N, O y I sobre la superficie de la película. Con la presencia de I, se demostró que el yodo se adhiere a la estructura del PPy. En el análisis estructural se observaron grupos conjugados de $-C=$ representados como $\approx C \approx$ y que no se encuentran en el pirrol, pero sí en el polipirrol, lo que indica que las

¹ Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México

² Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

³ División de Ingeniería Industrial, Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco

⁴ Universidad Politécnica de Oztolotepec

* Autores de correspondencia.

ecolino@uacemex.mx

lm_gomezj@hotmail.com



condiciones establecidas favorecieron el dopado del material.

PALABRAS CLAVE: Electroquímica, polipirrol, película.

ABSTRACT

The electrochemical synthesis of polypyrrole (PPy) films using a non-conventional electrolyte as sodium iodide (NaI) and titanium (Ti) electrodes is presented in this work to obtain PPy doped

with iodine. The film has a rough surface with particles. C, N, O and I were found on the surface of PPy. The % atomic of I indicates that the polymer was successfully doped. PPy presents conjugate groups $-C=$ represented as $\approx C \approx$, which are not found in pyrrole and if in polypyrroles, which indicates that the established conditions favored the doping of the material.

KEYWORDS: electrochemistry, polypyrrole, films.

INTRODUCCIÓN

Los factores que influyen en la electropolimerización de polímeros electroactivos destacan la concentración, el pH, el tiempo, la naturaleza del electrolito y de los electrodos. En particular, los electrodos tienen un rol importante, ya que son el medio por el que se transportan los electrones que generan especies oxidantes en la celda (Peña et al., 2013). El tipo de metal que se usa en la electrosíntesis influye en los procesos electroquímicos (oxidación y reducción del monómero) y en la morfología resultante del polímero. Se han usado como electrodos: acero inoxidable (inox), plata (Ag), indio-estaño (ITO) y oro (Au). Estos presentan un potencial de oxidación del pirrol de 0.75, 0.8, 0.86 y 0.65 V, respectivamente. Además, reportan morfologías granulares y en forma de coliflor, la cual es típica de los polipirroles (Saugo et al., 2018; Wu et al., 2021).

El material que adquiere interés es el uso del titanio (Ti), el cual es un metal que presenta resistencia a la corrosión, ya que, al reaccionar con el oxígeno, forma una capa superficial de óxido que funciona como protección (Lario-Femenía, et al., 2016).

Por otra parte, el polipirrol (PPy) posee una estructura conjugada de enlaces sencillos (σ) y dobles (π) a lo largo de la cadena polimérica (Lakard, 2020; Pang et al., 2020). Se ha reportado que, cuando el polímero se obtiene por vía electroquímica, puede aumentar su conductividad eléctrica hasta 10 órdenes de magnitud, pasando de tener propiedades de un material aislante a la de un semiconductor, incluso puede llegar a ser un polímero conductor (Thorat et al., 2018; Arrieta & Tarazona, 2009). Este comportamiento ocurre debido a que los residuos provenientes de la solución electrolítica actúan como agentes dopantes favoreciendo la conductividad eléctrica a lo largo de la cadena polimérica.

Dado que las propiedades eléctricas del material se favorecen, el PPy tiene aplicaciones en las áreas de energía y bioingeniería, entre otras. Para la primera, el polímero pasa a ser uno de los componentes de un supercapacitor y/o celdas solares para mejorar la absorción de la radiación electromagnética (Belkhedkar & Ubale, 2014; Patil et al., 2011; Namsheer & Chandra, 2021). En la segunda, el PPy se vuelve de particular interés debido a que se obtienen superficies ricas en grupos amina (NH), lo que al interactuar con tejidos biológicos se favorece la generación celular. Por lo anterior, el polipirrol se le ha clasificado dentro del grupo de los materiales que presentan propiedades biocompatibles (Thompson et al., 2011; Rowlands & Cooper-White, 2008). De ahí el interés de investigar la

electropolimerización del PPy usando electrodos de diferentes materiales y soluciones electrolíticas no convencionales.

Considerando lo anterior, el objetivo del trabajo consiste en la electropolimerización del PPy usando electrodos de titanio para obtener películas de PPy dopadas con yodo, que puedan aplicarse como superficies biocompatibles o como materiales que favorezcan la absorción de radiación electromagnética.

METODOLOGÍA

Materiales y equipos

- Fuente Modelo 2450 *Interactive SourceMeter® Instrument*.
- Celda electrolítica diseño propio (UAEM).
- Balanza analítica, marca *Ohaus*.
- Parrilla de calentamiento con agitación magnética, marca *StableTemp dP Cole-parmet*.
- Estufa de cultivo, marca *Thermo Scientific*.
- pHmetro, Serie 700 *Eutech Instruments Technology Made Easy*, marca OAKION®.

Reactivos

- Yoduro de sodio, *Sigma-Aldrich* de 99.5 % de pureza.
- Pirrol, *Sigma-Aldrich* de 98 % de pureza.
- Agua desionizada, resistividad de 18.2 Ω .
- Acetona de 99.5 % de pureza.
- Placa de titanio *Sigma-Aldrich*.

Preparación de soluciones

Como solución electrolítica, se usó NaI 0.1 M a pH 6, mientras que la concentración de Py fue de 0.1 M a pH 7. Es importante mencionar que cuando estuvieron en contacto las dos soluciones Py/NaI, el pH final fue de 6.68.

Electropolimerización

Se electropolimerizó PPy usando la técnica de voltamperometría cíclica en una celda electrolítica de 250 mL (Figura 1). El procedimiento consistió en agregar el electrolito NaI

en la celda electrolítica. Posteriormente, se agregó Py y se introdujeron los electrodos de titanio de forma rectangular con área de 30.2 cm^2 , como ánodo y cátodo. El potencial aplicado fue de -3 a +3 V a una velocidad constante de 20 mV/s. En total fueron 18 barridos durante 3 horas. Durante el proceso, las soluciones se mantuvieron con agitación constante.

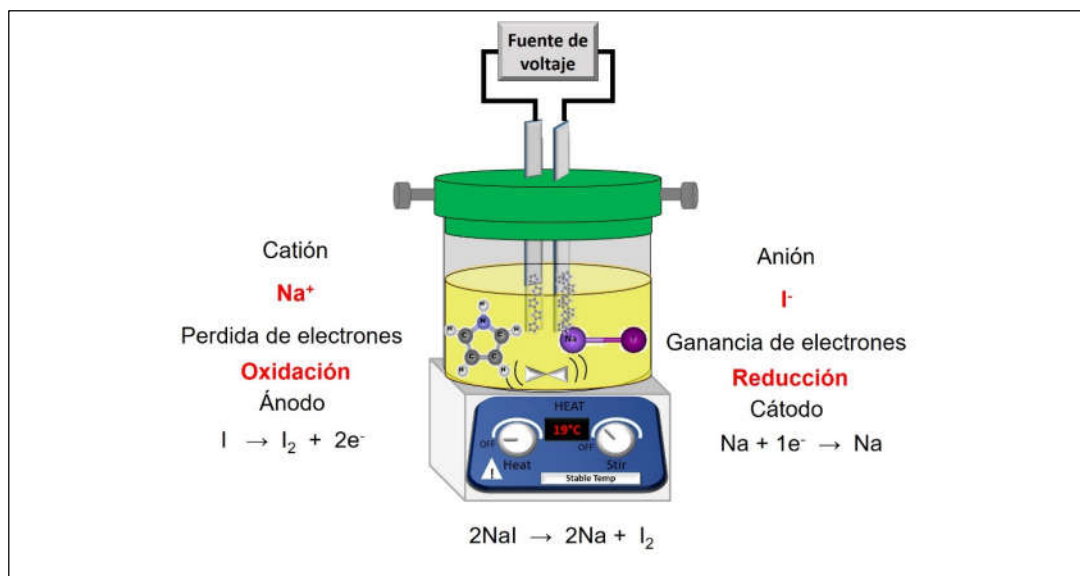


FIGURA 1.

CELDA ELECTROLÍTICA PARA LA FORMACIÓN DE LA PELÍCULA DE PPy.

Análisis de las películas de polipirrol

Se analizó la morfología de las películas de PPy con un Microscopio Electrónico de Barrido marca *Jeol IT-100*. El análisis estructural se realizó por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de *Fourier* (FTIR), usando reflectancia total atenuada (ATR) en un equipo *Thermo Scientific Nicolet iS5*, con celda de diamante en el intervalo $550-4000 \text{ cm}^{-1}$.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Electropolimerización del polipirrol

En la Figura 2 se muestran los voltamperogramas que se obtuvieron en el sistema NaI/Py durante 18 ciclos a velocidad constante de 20 mV/s. Se observan las corrientes de pico anódico (i_{pa}) y catódico (i_{pc}) en las curvas voltamperométricas. La i_{pa} fue de 8.56 mA con

potencial de 609 mV en el primer ciclo y se desplazó a 117.05 mA con potencial de 1552 mV en el último ciclo. Mientras que la corriente catódica se encontró en 17.66 mA, con potencial de 457 mV y se desplazó a 109.2 mA y 1544 mV.

Con lo anterior, se observa que la corriente aumenta, indicando un incremento de la carga total durante la electropolimerización, debido a que las especies en el electrolito son consumidas en la superficie del electrodo. Además, al mismo tiempo incrementa el potencial en el sistema, lo que favorece el aumento de la transferencia de electrones (Zhang et al., 2013). Este comportamiento se presenta en los polímeros conductores como el polipirrol. Por lo que el tipo de electrodo influye en los procesos de oxidación y reducción, ya que, usando electrodos de acero inoxidable, el potencial de oxidación fue de 750 mV, comparado con lo que se obtiene en este trabajo que fue a potencial de oxidación de 609 mV. Con ello se puede decir que, usando electrodos de Ti, se requiere de menor energía para oxidar al PPy, usando como electrolito a NaI. Los voltamperogramas que se presentan en la Figura 2, indican que se tiene un comportamiento reversible usando electrodos de titanio y una solución electrolítica de NaI, debido a que se observa un pico de oxidación y otro de reducción. En contraste, cuando se hace uso de sulfatos como electrolito para electropolimerizar PPy, el proceso se vuelve irreversible, ya que solo presenta un pico de oxidación (Jureviciute & Bruckenstein, 2003). Con lo anterior, el tipo de material del electrodo, la solución electrolítica y el pH influyen directamente en las propiedades finales del material.

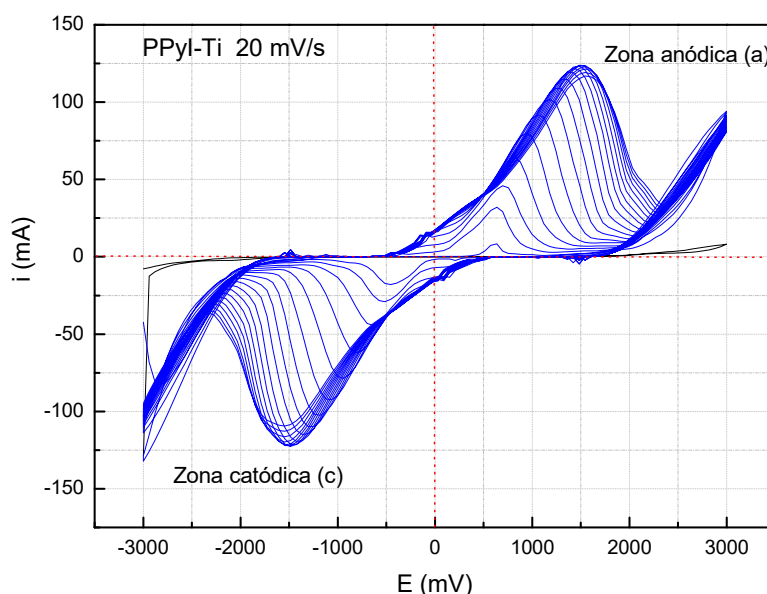


FIGURA 2.
VOLTAMPEROGRAMAS DE PPy/I DE -0.3 0.3 A 20 mV/s EN NaI 0.1M.

Análisis morfológico

En la Figura 3, se muestra la morfología de la película de PPy a 20 mV/s a 500x. Se observa que el crecimiento de la película es por capas con una superficie rugosa y granular en algunas zonas. Algunos de los trabajos que se han reportado presentan morfologías en forma de coliflor, como partículas y aglomerados (Stejskal et al., 2010). Sin embargo, el tipo de morfología que se obtenga dependerá de las condiciones de síntesis y del electrolito empleado. Con la morfología que se observa, se concluye que efectivamente el tipo de material que se usa como electrodo influye en el tipo de morfología, ya que en este trabajo, con el uso de Ti como electrodos, permitió obtener una superficie rugosa y el crecimiento fue en forma de capas pequeñas cavidades a lo largo de la película. Con este tipo de morfología probablemente podría favorecer la adsorción electromagnética, ya que en los huecos de la superficie no se reflejaría el haz como cuando se tienen superficies homogéneas lisas que hacen el efecto espejo, sino parte del haz se absorbería por las cavidades o huecos de la superficie (Niu, et al., 2019).

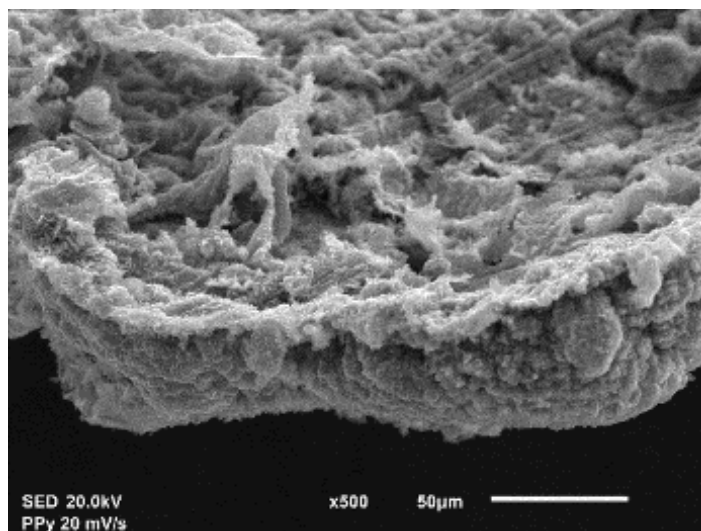


FIGURA 3.

MORFOLOGÍA DE LA PELÍCULA POLIMÉRICA DE POLIPIRROL A 500X.

Análisis estructural

En la Figura 4 se presentan los espectros de IR-ATR de pirrol (línea negra) y de polipirrol (línea azul). Los grupos funcionales corresponden al polipirrol, los cuales se encuentran en 2365 cm^{-1} indicando la presencia del doble enlace consecutivo de $\approx\text{C}\approx$ que proviene de los enlaces del Carbono α y β del anillo aromático. En la absorción de 1517 cm^{-1} , se observan

los dobles enlaces C=C y en 1410 cm^{-1} al grupo amina N-H (Niu et al., 1998; González-Torres et al., 2019). En 1290 cm^{-1} se encuentra el grupo funcional C-O, lo que indica que el polímero se deshidrogena para posteriormente oxidarse.

Finalmente, las absorciones en 1150, 1022, 664 y 594 cm^{-1} corresponden al grupo alifático C-H de la ruptura del pirrol. Con los resultados obtenidos, es importante mencionar que en el espectro de PPy no se observa la absorción del grupo amina de pirrol, debido a que probablemente se deshidrogena para formar nuevas estructuras que se unen principalmente por el N. Además, no se observan enlaces triples y la deshidrogenación de los C-H es ligera, por lo que se supone que los anillos de pirrol se conservan formando una cadena polimérica línea.

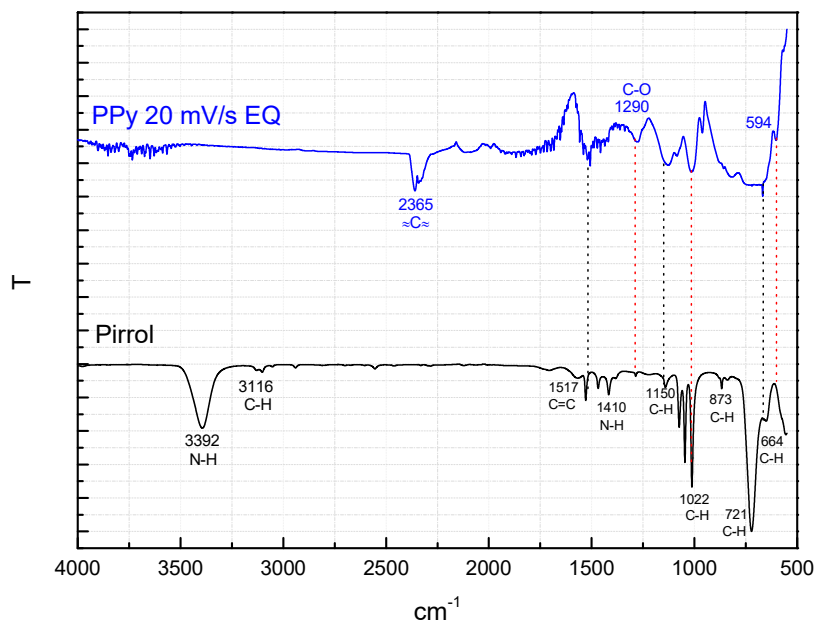


FIGURA 4.
ESPECTRO INFRARROJO DE LA PELÍCULA DE POLIPIRROL.

Mapeo Elemental

En la Figura 5 se muestra el mapeo elemental superficial de PPy en % atómico. Se encontró 78.68 % de C (rojo), 7.57 % de N (verde), 5.21 % de O (amarillo) y 8.55 % de I (morado). El C y N forman parte de la estructura química del polipirrol, mientras que el I es el residuo del electrolito NaI y O es por la oxidación del medio. Con los porcentajes obtenidos se observó que se favoreció el dopaje. Con ello se forma el compuesto a base de PPy-I, lo que indica que posiblemente se mejore la conductividad eléctrica.

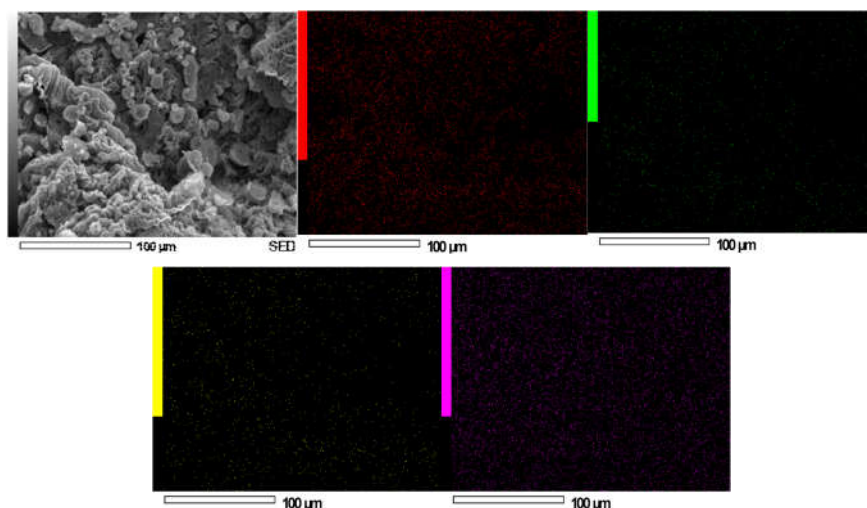


FIGURA 5.

MAPEO DE LA PELÍCULA DE PPy

CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos, se concluye que el efecto que provoca el uso de electrodos de diferente material influye directamente en el tipo de morfología, ya que con el uso de electrodos de Ti se obtuvo una película rugosa y granular con partículas sobre la superficie el crecimiento de una. En el mapeo elemental superficial se encontraron los elementos que corresponden al C, N, I y O. Dada la presencia de I se favorece la conductividad eléctrica del polímero. Con el análisis estructural se observó que ocurre un proceso de deshidrogenación. Los grupos funcionales que se observaron en el análisis estructural fueron $\approx C\approx$, $C=C$, $N-H$, $C-O$ y $C-H$ que corresponden a la estructura de polipirroles oxidados.

REFERENCIAS

- Arrieta, A. A. & Tarazona, R. L. (2009). Study of kinetic formation and the electrochemical behavior of polypyrrole films. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 54(1), 14-19. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072009000100004>
- Belkhedkar, M. R. & Ubale, A. U. (2014). Physical properties of nanostructured Mn_3O_4 thin films synthesized by SILAR method at room temperature for antibacterial application. *Journal of Molecular Structure*, 1068, 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.03.050>
- Cruz, G. J., Morales, J. & Olayo, R. (1998). Films obtained by plasma polymerization of pyrrole. *Thin Solid Films*, 342(1-2), 119-126. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01450-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01450-3)
- González-Torres, M., Olayo, M. G., Gómez, L. M., Morales, J., Olayo, R., Ramírez, R. Flores, F. G., Mejía-Cuero, M. R. & Cruz, G. J. (2019). Chemical interactions of heparin in porous polypyrrole, an example of drug-carrier destructive interaction. *Polymer Bulletin*, 77, 375-385. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02751-w>
- Jureviciute, I. & Bruckenstein, S. (2003). Electrochemical activity of chemically deposited polypyrrole films. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7(9), 554–560. <https://doi.org/10.1007/s10008-003-0384-x>
- Lakard, B. (2020). Electrochemical Biosensors Based on Conducting Polymers: A Review. *Applied Sciences*. 10(18), 6614. <https://doi.org/10.3390/app10186614>
- Lario-Femenía, J., Amigó Mata, A., Vicente-Escuder, A., Segovia-López, F. & Amigó, V. (2016). Desarrollo de las aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes. *Revista de Metalurgia*, 52(4), e084-e096. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.084>
- Namsheer, K. & Chandra, S. R. (2021). Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Advances*. 11(10), 5659-5697. <https://doi.org/10.1039/d0ra07800j>
- Niu, C., Zhu, T. & Lv, Y. (2019). Influence of Surface Morphology on Absorptivity of Light-Absorbing Materials. *International Journal of Photoenergy*, 2019, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2019/1476217>
- Pang, A. L., Arsad, A. & Ahmadipour, M. (2020). Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review. *Polymers for Advanced Technologies*, 32(4), 1428-1454. <https://doi.org/10.1002/pat.5201>

- Patil, U. M., Kulkarni, S. B., Jamadade, V. S. & Lokhande, C. D. (2011). Chemically synthesized hydrous RuO_2 thin films for supercapacitor application, *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 1677–1682. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.133>
- Peña, W.F., Villard, J.F., Ramírez, A.E. & Nikolaevish, E. (2013). Synthesis and Voltametric Characterization of Plated Electrodes Doped with Cerium, Used for Degradation of 4-Chlorophenol. *Revista Ciencia en Desarrollo*, 4(2), 49-61.
- Rowlands, A. S. & Cooper-White, J. J. (2008). Directing phenotype of vascular smooth muscle cells using electrically stimulated conducting polymer. *Biomaterials*, 29(34), 4510-4520. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.07.052>
- Saugo, M., Flamini, D. O. & Saidman, S. B. (2018). Formación electroquímica de películas de polipirrol sobre Nitinol a partir de soluciones de ácido sulfuro-succínico. *Revista Matéria*, 23(2), 1517-7076. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620180002.0391>
- Stejskal, J., Sapurina, I. & Trchová, J. (2010). Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. *Progress in Polymer Science*, 35(12), 1420–1481. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.006>
- Thompson, B. C., Moulton, S. E., Richardson, R. T. & Wallace, G. G. (2011). Effect of the dopant anion in polypyrrole on nerve growth and release of a neurotrophic protein. *Biomaterials*, 32(15), 3822-3831. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.01.053>
- Thorat, J. B., Mohite, S. V., Bagade, A. A. Shinde, T. J., Fulari, V. J. Raj-pure, K.Y. & Shine, N. S. (2018). Nanocrystalline Bi_2Te_3 thin films synthesized by electrodeposition method for photoelectrochemical application. *Material Science in Semiconductor Processing*, 79, 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.02.002>
- Wu J., Wu S. & Sun W. (2021). Electropolymerization and application of polyoxometalate-doped polypyrrole film electrodes in dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 122, 106879. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106879>
- Zhang, J., Zhang, H., Wu, J. & Zhang, J. (2013). Techniques for PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis en Zhang J., Zhang H., Wu J., Zhang J (Eds). *Pem Fuel Cell Testing and Diagnosis*. (81–119). Elsevier.