

SÍNTESIS DE NANOPOLÍMEROS ELECTROCONDUCTORES

D. Pacheco-Catalán and Mascha Smit*

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Calle 43 No. 130 Col. Chuburná de Hidalgo.

CP 97200, Mérida, Yucatán, México

mascha@cicy.mx

En la actualidad, existe gran interés en el desarrollo y el estudio de las propiedades en materiales nanométricos, como es el caso de los polímeros electroconductores, los cuales, debido a sus buenas propiedades óxido-reductoras y electroconductoras, éstos pueden utilizarse como: sensores, supercapacitores, circuitos electrónicos, músculos artificiales, diodos, textiles inteligentes, dispositivos ópticoelectrónicos, electrocatalizadores, etc.

En éste estudio, se realizó la síntesis química de nanopartículas de poli(tiofeno), poli(pirrol) y poli(3-metiltiofeno). La síntesis química se realizó por el método de suspensión, lo cual permite obtener mayor cantidad en volumen de los polímeros. Como agente oxidante se utilizó FeCl_3 . Por medio del FTIR, se confirmó la presencia de los grupos característicos para cada uno de los polímeros sintetizados y por medio del SEM se ha determinado que el tamaño de las partículas van desde los 200 hasta los 60 nm. Se ha encontrado actividad electrocatalítica en la reacción de reducción de oxígeno en cada uno de los polímeros en estudio.

INTRODUCCIÓN

En general, los polímeros intrínsecamente electroconductores al encontrarse en estado dopado, y poseer en su estructura enlaces conjugados (π - π^*) presentan propiedades oxidoreductoras; lo que promueve la actividad electrocatalítica así como también, la conducción electrónica. En recientes estudios, se ha encontrado cierta actividad catalítica por parte de los polímeros conductores;¹⁻³ sin embargo, aún se desconoce bajo que condiciones se presenta dicha actividad. Éstas propiedades pueden variar al disminuir su tamaño a escala nanométrica, ya se incrementa el área interfacial, por lo que resulta interesante conocer su comportamiento a escala nanométrica.

PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis química de nanopartículas de Poli(tiofeno), Poli(pirrol) y Poli(3-metiltiofeno) se realizó por el método de suspensión³. En cada polimerización, se utilizó una concentración del monómero de 0.05 M. La síntesis de Poli(tiofeno) y Poli(3-metiltiofeno) se realizó en medio orgánico, utilizando acetonitrilo grado reactivo como solvente y cloruro férrico 0.5 M como agente oxidante; mientras que para el caso del Poli(pirrol), ésta se realizó en medio ácido, utilizando una solución de ácido sulfúrico 0.1 M y cloruro férrico 0.14 M.

En los tres casos, el monómero se adiciona gota a gota aproximadamente a 0.05 ml/s en la solución que contiene el oxidante, la cuál se encuentra aproximadamente a 1000 rpm utilizando una placa de agitación. Conforme se añade el monómero, se observa el cambio de coloración que pasa de verde a negro; posteriormente, la precipitación del polímero formado se filtró utilizando un filtro tipo GF/F de 0.7 μm y otro filtro de 0.05 μm ; seguidamente el precipitado se enjuaga con agua destilada y posteriormente con etanol. Por último, se seca en una estufa de convención a 100 °C durante 24 horas.

Caracterización electroquímica

Las pruebas electroquímicas se realizaron en un electrodo de disco rotatorio (RDE), para observar los procesos de adsorción en las reacciones de óxido-reducción de oxígeno e hidrógeno.

Para ello se prepara el electrodo de trabajo utilizando 10 mg del polímero electroconductor: Poli(3-metiltiofeno), Poli(pirrol) ó Poli(tiofeno); una mezcla de Nafion/alcohol isopropílico 70/30 % v/v. Posteriormente, la solución se colocó en una baño ultrasónico hasta la obtención de una consistencia de tinta. Después se colocaron 2 µl de la tinta sobre el electrodo de carbón vítreo, el cual posee un área de 0.0706 cm².

Los voltamperogramas se realizaron en un electrolito de ácido sulfúrico 0.5 M, un electrodo de referencia de Ag/AgCl en NaCl 3 M (0.223 E°) y como contraelectrodo un espiral de platino. Las voltamperometrias cíclicas se realizaron de 0 a 2050 mV y de 2050 a -1050 x 3 ciclos a una velocidad de barrido de 50 mV/s, en atmósfera saturada de argón y oxígeno. También se evaluaron los electrodos en una solución de metanol 2M con ácido sulfúrico 0.5 M, en una atmósfera de argón para cada uno de los polímeros.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En las micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido (SEM), se observa que el tamaño de las partículas se encuentra entre 120 y 60 nm. Sin embargo, las partículas de Poli(tiofeno) y Poli(3-metiltiofeno) presentan los menores tamaños de partícula, así como una morfología más esférica. También se observa la tendencia de las partículas de formar aglomeraciones. (Figura 1)

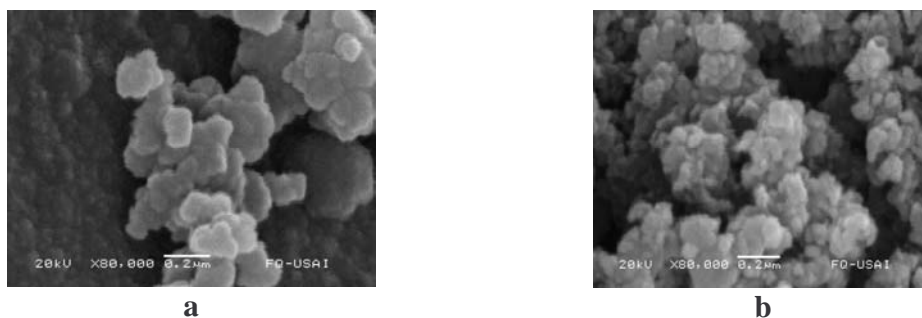


Figura 1: Micrografía obtenidas por SEM de a) Poli(pirrol) y b) Poli(3-metiltiofeno) a 80,000 X.

En la Figura 2 se observan las curvas obtenidas por voltamperometría cíclica realizada en el EDR. En ella se observan las curvas obtenidas en atmósfera saturada de argón y oxígeno, cada una con velocidades de barrido de 2500 y 300 rpm para los electrodos de carbón vítreo, Poli(3-metiltiofeno), Poli(pirrol) y Poli(tiofeno).

En la Figura 2b, el poli(3metiltiofeno) bajo argón, presenta picos de oxidación a 500y 1600 mV (vs Ag/AgCl); y aproximadamente a -150 mV se encuentra el pico de reducción. En presencia de O₂ y a 300 rpm, se observan 2 picos, los cuales posiblemente corresponden a las reacciones de reducción de oxígeno a -200 mV y a -400 mV uno para O₂ + H₂O + 2e⁻ ↔ HO₂⁻ + OH⁻ (-0.076 E_{red}) y el otro para la reducción de O₂ + 2H₂O + 2e⁻ ↔ H₂O₂ + 2OH⁻ (-0.146 E_{red}), respectivamente. Sin embargo el pico de

reducción del polímero se encuentra traslapado con el de la reacción de reducción de O_2 (~ a -200 mV). Esto se puede corroborar, ya que a menor velocidad de barrido se define los dos picos.

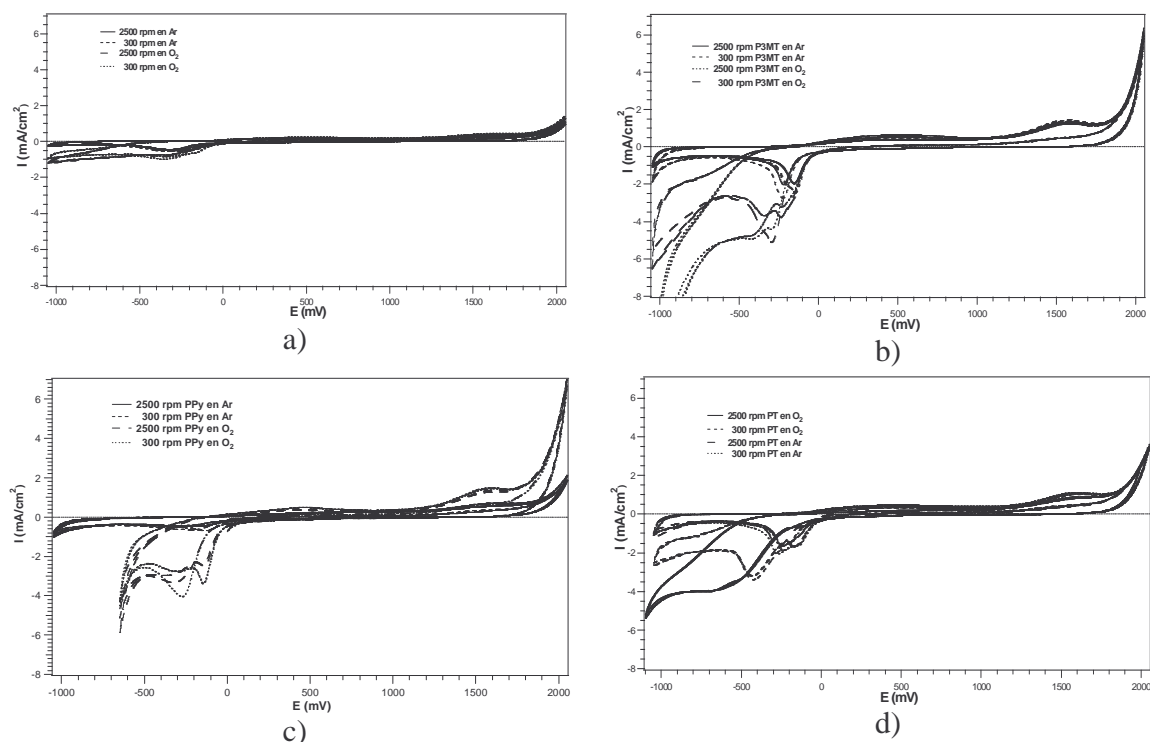


Figura 2: Voltamperogramas obtenidos por EDR a 2500 y 300 rpm a 50 mV/s en atmósfera saturada de Argón y Oxígeno: a) Electrodo de carbón vítreo, b) Poli(3-metiltiofeno), c) Poli(pirrol), d) Poli(tiofeno).

El Poli(pirrol) en atmósfera de argón, presenta menores densidades de corriente (Figura 2 c), sin embargo en presencia de O_2 presenta dos picos en el área catódica, correspondiente a la reacción de reducción del oxígeno (-250 mV) y la del polímero a -150 mV, mientras que el pico de oxidación del polímero se encuentra a 1600 mV.

En el caso del Poli(tiofeno) (Figura 2d), la reacción de reducción del polímero se encuentra aproximadamente a -230 mV, mientras que la oxidación del polímero se encuentra a 500 y 1500 mV. En presencia de O_2 a velocidades de rotación de 300 rpm, se presentan 2 picos uno correspondiente a la reacción de reducción de oxígeno (-400 mV) y el correspondiente al polímero, el cual se encuentra desplazado a -130 mV.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron nanopartículas de poli(tiofeno), poli(pirrol) y poli(3-metiltiofeno), las cuales se encuentran aglomeradas y sus tamaños se encuentran entre 200 nm y 60 nm, siendo las partículas de poli(tiofeno) las de menor tamaño.

Por otro lado, en la caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica, se observó que en todos los casos existe actividad electrocatalítica en presencia del oxígeno,

siendo el poli(3-metiltiofeno) el que presenta las mayores densidades de corriente en la reacción de reducción de O₂ a 5.5 mA/cm²

AGRADECIMIENTOS

Al IQ Rafael Iván Puente Lee, por las micrografías de SEM.

REFERENCIAS

1. Radhakrishnan S. Adhikari A. and Awasthi D.K. *Electrocatalytic properties of the ion beam irradiated conducting polypyrrole*. Chemical Physics Letters 341 (2001) 518-522.
2. Smit M.A. Ocampo A.L. Espinosa-Medina M.A., Sebastian P.J. *A modified Nafion membrane with in situ polymerized polypyrrole for the direct methanol fuel cells*. Journal of Power Sources 124 (2003), 59-64.
3. V.G. Khomenko, V.Z. Barsukov, A.S. Katashinskii., *The catalytic activity of conducting polymers toward oxygen reduction*. Electrochimica Acta 50(2005)1675-1683.