

# Polimerización electroquímica

Juan Manuel Reyna González y Ernesto Rivera,  
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

[jmrg76@hotmail.com](mailto:jmrg76@hotmail.com)

[riverage@iim.unam.mx](mailto:riverage@iim.unam.mx)

La síntesis electroquímica se está convirtiendo rápidamente en el método preferido para preparar polímeros conductores de electricidad. La simplicidad, la reproducibilidad de esta técnica y la ventaja de obtener un polímero conductor al mismo tiempo que es dopado, explican su creciente popularidad. La preparación de polímeros conductores por métodos electroquímicos se hace desde hace por lo menos 145 años, cuando Letheby produjo una forma de polianilina.<sup>1</sup> En una tentativa por encontrar una prueba sensible para la anilina que se formaba en los estómagos de pacientes envenenados con nitrobenzono, disolvió dos onzas de anilina en ácido sulfúrico diluido e insertó dos placas de platino como electrodos conectados a una celda Grove. Letheby observó inmediatamente el crecimiento de una capa gruesa de un material quebradizo azul-verde en el electrodo positivo; este material fue conocido más tarde como polianilina. En 1968, Dall'Olio produjo el pirrol negro conductor ( $\sigma = 8 \text{ Scm}^{-1}$ ) por medio de la

oxidación electroquímica del pirrol en ácido sulfúrico acuoso.<sup>1</sup> Años después, en 1979, Díaz<sup>2</sup> logró sintetizar películas de polipirrol con una alta conductividad ( $\sigma = 100 \text{ Scm}^{-1}$ ). Los polímeros que tienen una alta conductividad eléctrica, similar a la de un metal, son el poliacetileno, el polipirrol, el politiofeno y la polianilina; pero también hay polímeros semiconductores, como el poli(N-vinilcarbazol), que tienen aplicaciones muy interesantes.

## Polimerización electroquímica

El proceso de polimerización electroquímica normalmente se lleva a cabo en un sistema electroquímico típico (figura 1), que consiste de una celda de electrólisis con tres electrodos, electrolito soporte, monómero y disolvente. El mecanismo de la electropolimerización puede ser catiónico, aniónico o por radicales libres, todo depende del electrodo de trabajo seleccionado y del

65

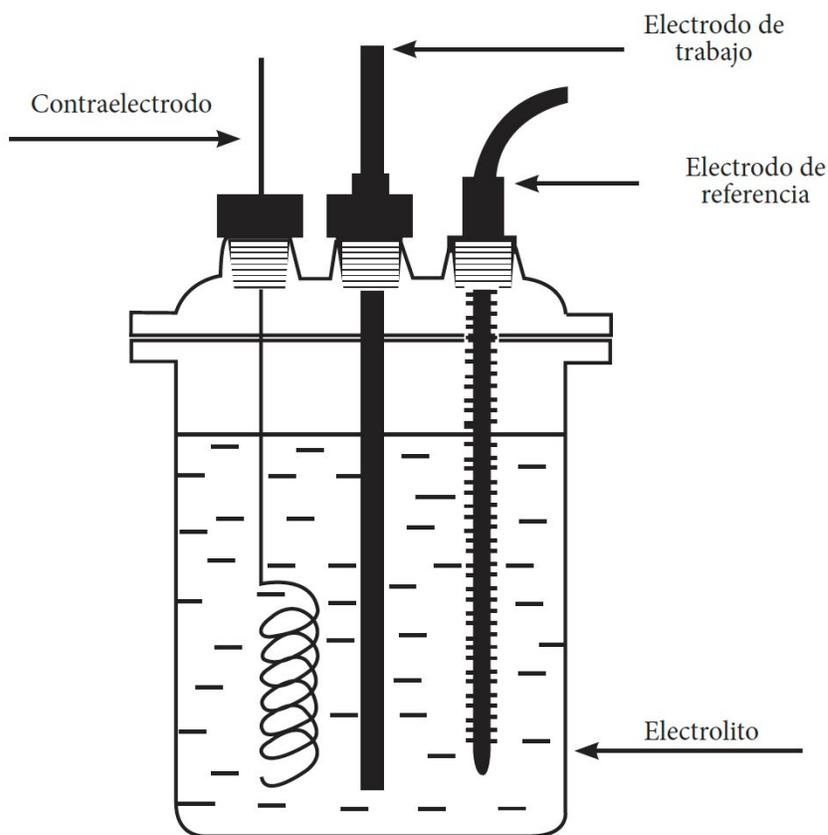


Figura 1. Dispositivo electroquímico típico.

sistema de reacción. La polimerización puede iniciarse en el propio monómero, si es activo electroquímicamente o mediante iniciadores adicionados. Durante la reacción, las especies activas electroquímicamente sufren una reacción heterogénea en la superficie del electrodo y pueden donar uno o más electrones (bajo condiciones anódicas), u obtener electrones del electrodo (condiciones catódicas). Los centros activos reaccionan con las moléculas del monómero cerca de la superficie y se propagan como en un proceso normal de polimerización.

### ***Un mecanismo de la polimerización electroquímica ocurre cuando el polímero transfiere electrones***

El polímero obtenido puede depositarse en la superficie del electrodo, precipitar si no es soluble en la solución o disolverse si es soluble en ella.<sup>3</sup> El proceso de transferencia de cadena y la terminación pueden ser semejantes a los pasos correspondientes en las polimerizaciones químicas, pero pueden aparecer nuevos procesos que involucren reacciones en los electrodos. Un mecanismo específico de terminación

de la polimerización electroquímica ocurre cuando la cadena activa del polímero transfiere electrones a o desde el electrodo.<sup>4</sup>

La característica más sobresaliente de la polimerización electroquímica es que tanto la polimerización como el dopaje con el electrolito soporte y el procesamiento se realizan simultáneamente, mientras que, en los métodos convencionales, primero se lleva a cabo la síntesis del polímero, seguida por el dopaje y el procesamiento.<sup>5</sup> Otras ventajas de este tipo de polimerización es que las reacciones se realizan a temperatura ambiente, es posible producir películas homogéneas sobre la superficie del electrodo y el espesor de la película se puede controlar al variar la corriente o el potencial con el tiempo.<sup>1</sup>

También el sistema de electrólisis puede combinarse con técnicas espectroscópicas o electroanalíticas para explicar la rapidez y el mecanismo de reacción.

Tanto las condiciones de la electropolimerización como el régimen de electrodeposición,<sup>6</sup> el potencial de deposición,<sup>7</sup> la naturaleza del electrolito soporte<sup>8,9</sup> y el contenido de humedad del disolvente<sup>10,11</sup> afectan las

propiedades de los polímeros conductores. La presencia de aniones y cationes en el electrolito puede influir en la terminación de la cadena del polímero, para determinar de esta manera las características físico-químicas del producto.<sup>12</sup> El crecimiento de la película depende de la naturaleza del anión del electrolito soporte, cuanto más pequeño sea el anión ( $\text{ClO}_4^- < \text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{AsF}_6^- < \text{SbF}_6^-$ )<sup>13</sup> que se asocia con la forma oxidada del polímero, más rápido es el crecimiento.

## **Selección de disolvente, electrolito soporte y electrodos**

El medio electrolítico, que se compone de la pareja disolvente-electrolito, también influye en la naturaleza de los procesos electroquímicos. Las propiedades químicas de este medio electrolítico afectan el mecanismo de reacción electroquímico de la misma manera en que los disolventes afectan una reacción química. En general, la pareja disolvente-electrolito debe ser electro-inerte dentro del intervalo de potencial seleccionado, disolver el monómero en cuestión,

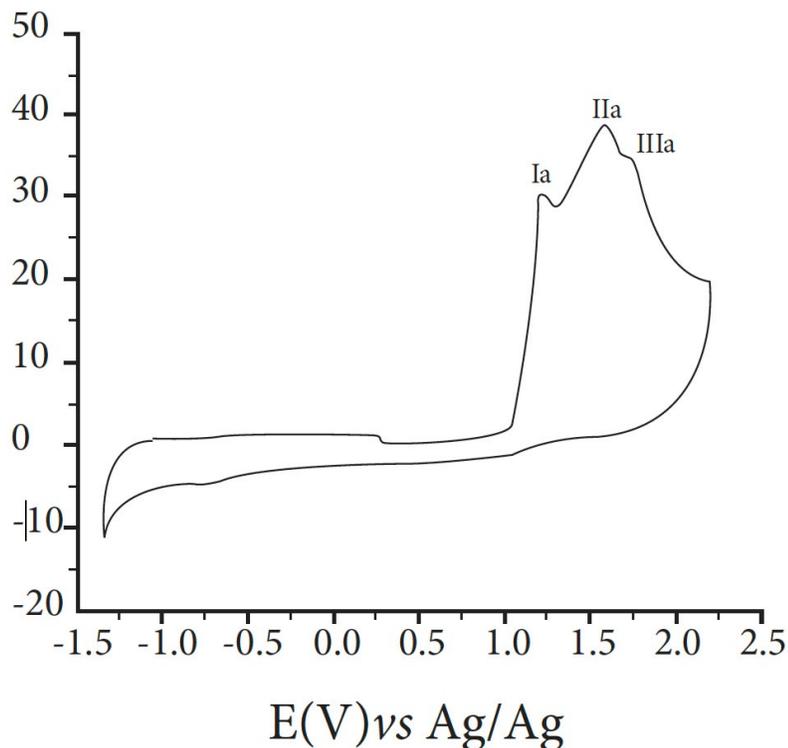


Figura 2. Voltamperograma cíclico de la electropolimerización de NVC 1mM en un medio de  $\text{NaClO}_4$  0.1 M en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  $v = 50$  mV/s.

tener un alto grado de conductividad y ser de baja viscosidad. Las principales consideraciones que deben tomarse en cuenta con respecto al electrolito soporte son: solubilidad, grado de disociación, movilidad, potencial de descarga, actividad práctica y formación de pares iónicos.<sup>4</sup>

Debido a que en la polimerización electroquímica se producen radicales intermedios que normalmente son especies muy reactivas, los disolventes apróticos, como el aceto-

nitrilo y el benzonitrilo, que son nucleófilos pobres, se emplean con frecuencia. Los disolventes apróticos nucleofílicos, como la dimetilformamida o los alcoholes, sólo se pueden usar si se adicionan ácidos próticos para disminuir la nucleofiliidad del electrolito resultante. Las sales que pueden usarse para efectuar la polimerización electroquímica y que se encargan de proveer la conductividad a la solución electrolítica y permiten la incorporación del anión en la matriz son las

sales de amonio cuaternarias del tipo  $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$  (donde R= alquilo o arilo y  $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  o  $\text{PF}_6^-$ ), o las sales metálicas del tipo  $\text{M}^+\text{X}^-$  ( $\text{M} = \text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{CH}_6\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_3$ ).<sup>5</sup>

Los electrodos se deben seleccionar cuidadosamente para que no se oxiden durante el proceso de oxidación electroquímica. Algunos metales como el hierro, el aluminio, el indio y la plata son materiales que no deben emplearse como ánodos en la polimerización del polipirrol y el politiofeno, ya que pueden oxidarse antes de que se produzca la polimerización. Los metales que se han utilizado con mucho éxito como ánodos son cromo, oro, níquel, paladio, platino y titanio.<sup>2</sup> El platino y el oro casi siempre se prefieren para las oxidaciones anódicas; también se emplean como ánodos el carbón y el grafito. En general, el electrodo que se selecciona para una electrólisis en particular debe por lo menos reunir los siguientes requisitos: ser un buen conductor, electroinerte y, si es posible, su superficie debe ser un catalizador efectivo para la reacción.<sup>4</sup> Para que un electrodo de referencia, como el electrodo estándar de calomel saturado, ECS, funcione adecuadamente,

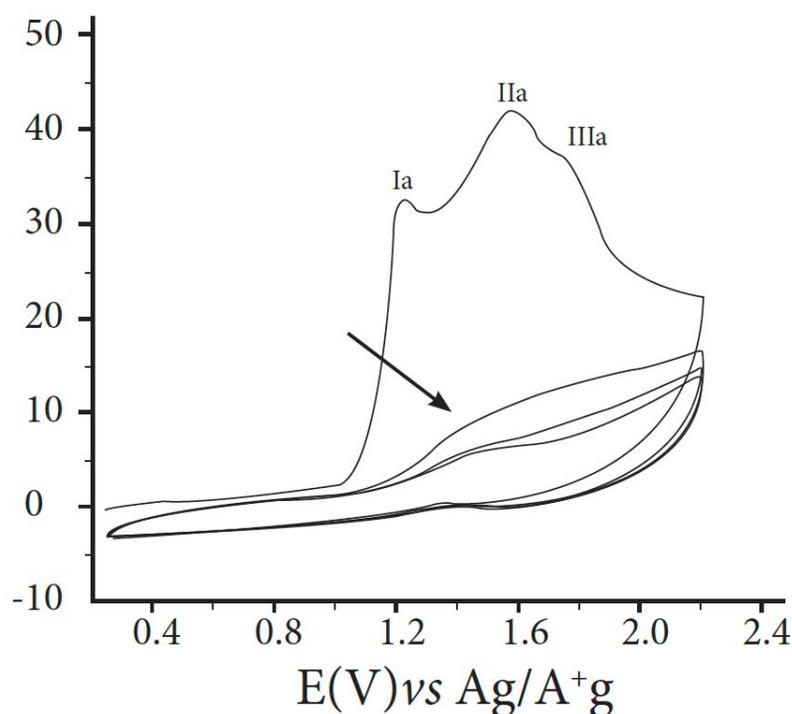


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de NVC 1mM en un medio de  $\text{NaClO}_4$  0.1 M en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . 4 ciclos.  $v = 50$  mV/s.  $E_{\lambda} = 2.2$  V.

debe mantenerse estable con respecto al tiempo y la temperatura y su potencial no debe experimentar ningún cambio durante una medición. El electrodo de calomel saturado se emplea en sistemas acuosos, mientras que las sales de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  se utilizan como electrodos de referencia en disolventes apróticos.<sup>14</sup>

## Voltamperometría cíclica

La síntesis electroquímica de pirrol,<sup>15</sup> tiofeno,<sup>16</sup> anilina,<sup>17</sup> Nvinilcarbazol<sup>18</sup> y

sus derivados<sup>19</sup> se ha reportado extensamente en la literatura. Uno de los factores más importantes en una electrosíntesis es el comportamiento redox del monómero, por lo tanto, es necesario estudiarlo en el sistema seleccionado antes de hacer la electropolimerización. Aunque hay muchas técnicas electroanalíticas que pueden emplearse para este propósito, la voltamperometría es más conveniente por su selectividad. La voltamperometría cíclica (VC) es quizás la técnica electroanalítica más

efectiva y versátil disponible para estos estudios. Un sistema VC típico está compuesto de un potenciostato con un generador de función, un procesador X-Y y una celda VC. Una celda VC está compuesta de tres electrodos: el electrodo de trabajo, el contraelectrodo y un electrodo de referencia.

La electrólisis directa de una solución de N-vinilcarbazol (NVC) en  $\text{CH}_3\text{CN}$ , utilizando  $\text{NaClO}_4$  como electrolito soporte y electrodos de trabajo y contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , resulta en un recubrimiento en la superficie del electrodo de trabajo con un polímero electroconductor de color verde oscuro. En la figura 2 se muestra el voltamperograma cíclico del NVC. El ciclo se inicia en el potencial de corriente nula ( $E = 0.25$  V) y continúa el barrido con una rapidez de 50 mV/s hacia potenciales más positivos hasta llegar a un valor de potencial de inversión  $E_{\lambda_1} = 2.2$  V. En el barrido directo se aprecian tres picos de oxidación; el primero, Ia, se encuentra en un potencial de 1.225 V y se debe a la oxidación del grupo carbazol al dicatión 3-3'-dicarbazil, y los dos últimos IIa (1.58 V) y IIIa (1.74 V) se asocian con la activación

del grupo vinilo. Cuando se invierte la dirección de barrido en 2.2 V y se continúa hacia potenciales más negativos hasta llegar a -1.35 V, no se aprecia ningún pico de reducción. La ausencia de estos picos indica que la reacción es irreversible.

## Influencia del potencial de depósito

En la figura 3 se muestran los voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización del N-vinilcarbazol. Como se puede apreciar, cuando se realizan los barridos hacia potenciales positivos desde 0.25 V hasta 2.2 V, la corriente tiende a disminuir a partir del segundo ciclo, este hecho y la ausencia de picos de reducción y oxidación de oligómeros indican que se inhibe la formación de películas conductoras. La formación de un depósito no conductor, favorecido por la activación electroquímica del grupo vinilo, trae consigo la pasivación del electrodo.

Cuando se invierte la dirección del barrido de potencial antes del tercer pico ( $E_{\lambda_1} = 1.69$  V), tampoco se deposita el polímero electroconductor, como lo muestra la figura 4; sin embargo, en el segundo ciclo puede apreciarse una corriente de

oxidación a partir de 0.8 V, esta señal puede deberse a la oxidación del oligómero formado en el primer barrido, pues es más fácil oxidar una macromolécula con electrones deslocalizados que una molécula de monómero. En los siguientes ciclos la corriente disminuye y el electrodo se pasiva, pero se puede ver que hay un notable incremento en la corriente de los ciclos sucesivos (2-4) con respecto de los ciclos mostrados en la figura 3.

A medida que el potencial de inversión se acerca al potencial del primer pico, la, se

obtienen mejores resultados en términos del crecimiento del polímero al aumentar la corriente con cada ciclo. Cuando el potencial de polimerización está más cercano al primer valle que al pico de activación del carbazol, las películas que se depositan son de color amarillo y el electrodo se pasiva después de algunos ciclos. Por el contrario, cuando el potencial de deposición se encuentra muy cerca del pico de activación del carbazol, el polímero que se forma es de color verde oscuro. La figura 5 muestra los primeros 50 ciclos de la po-

69

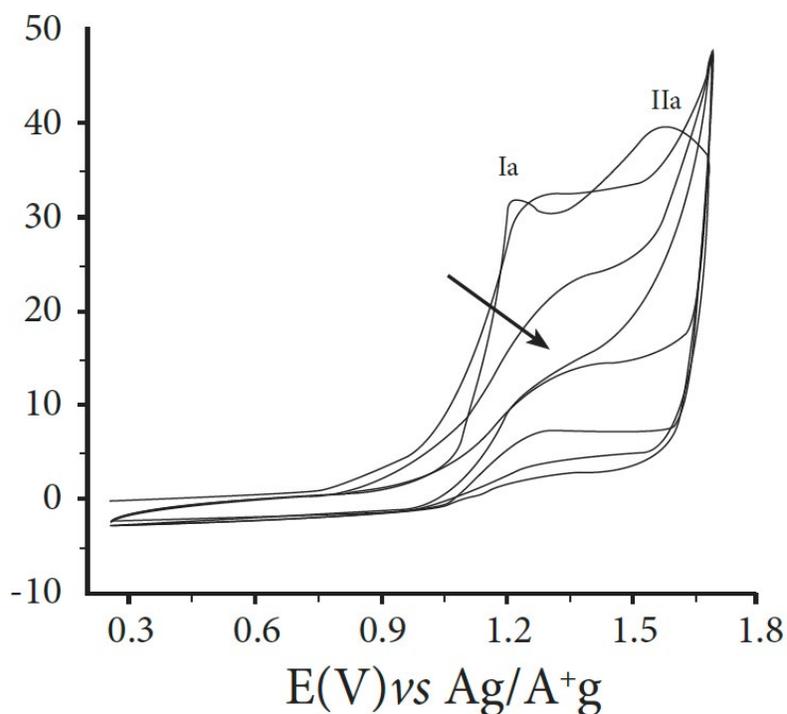


Figura 4. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de NVC 1mM en un medio de  $\text{NaClO}_4$  0.1 M en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . 4 ciclos.  $v = 50$  mV/s.  $E_{\lambda_1} = 1.69$  V.

limerización electroquímica del NVC cuando el potencial de inversión se fija en 1.22 V. En esta figura se observan claramente dos picos, uno de reducción,  $I_c$ , y otro de oxidación,  $I'a$ . El pico  $I_c$  corresponde a la reducción del dímero 9,9'-divinil-33'-dicarbazil cuando se lleva a cabo el barrido inverso en el primer ciclo, y el pico  $I'a$  corresponde a su subsiguiente oxidación en el segundo ciclo. En los ciclos posteriores, estos picos corresponden a la reducción y oxidación de la película conductora que se está depositando sobre el electrodo de trabajo, con la incorporación del anión dopante. El incremento continuo de la corriente que presenta este polímero puede asociarse con un alto grado de conjugación en la cadena principal, ya que esto permite una mayor incorporación de iones dopantes. Estos cambios en la estructura del polímero probablemente originan el color verde oscuro que presenta.

### Influencia de la rapidez de barrido

En las figuras 6 y 7 se muestra cómo se modifican los voltamperogramas de la electropolimerización del N-vinilcarbazol cuando se incrementa la rapidez

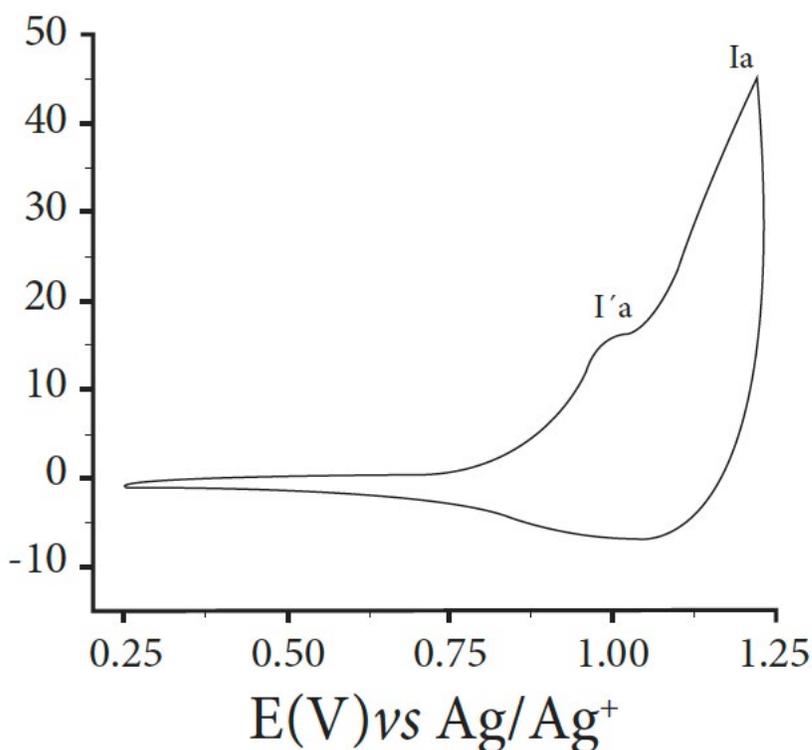


Figura 5. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de NVC 1mM en un medio de  $\text{NaClO}_4$  0.1 M en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . 50 ciclos.  $v = 50$  mV/s.  $E_\lambda = 1.22$  V.

de barrido. Las películas de polímero que se depositan sobre el electrodo de trabajo cambian de un color verde oscuro, cuando se lleva a cabo el depósito a rapideces menores a 100 mV/s (figura 6), a un color amarillo cuando se emplean rapideces cercanas a 1000 mV/s (figura 7). Altas rapideces de barrido generan una capa de difusión muy pequeña porque ésta no tiene el tiempo suficiente para relajarse a sus estado de equilibrio, lo que provoca que las cadenas del polímero en crecimiento sean

muy cortas. Estos resultados en el cambio de color de las películas conductoras son muy similares a los obtenidos en el estudio de la influencia del potencial de deposición de la polimerización. Los polímeros que tienen un bajo grado de conjugación presentan un color amarillo, mientras que los que tienen un alto grado de conjugación son de color verde oscuro.

La forma de los voltamperogramas de los polímeros obtenidos también cambia con la rapidez de barrido. En el voltampero-

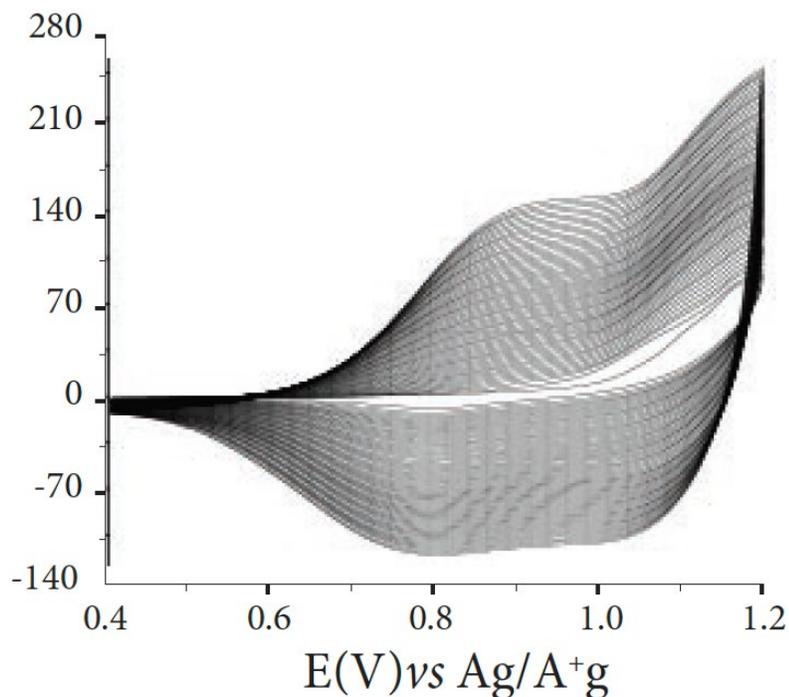


Figura 6. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de NVC 5 mM en un medio de  $\text{NaClO}_4$  0.1 M en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . 50 ciclos.  $v = 50$  mV/s.  $E_{\lambda} = 1.196$  V.

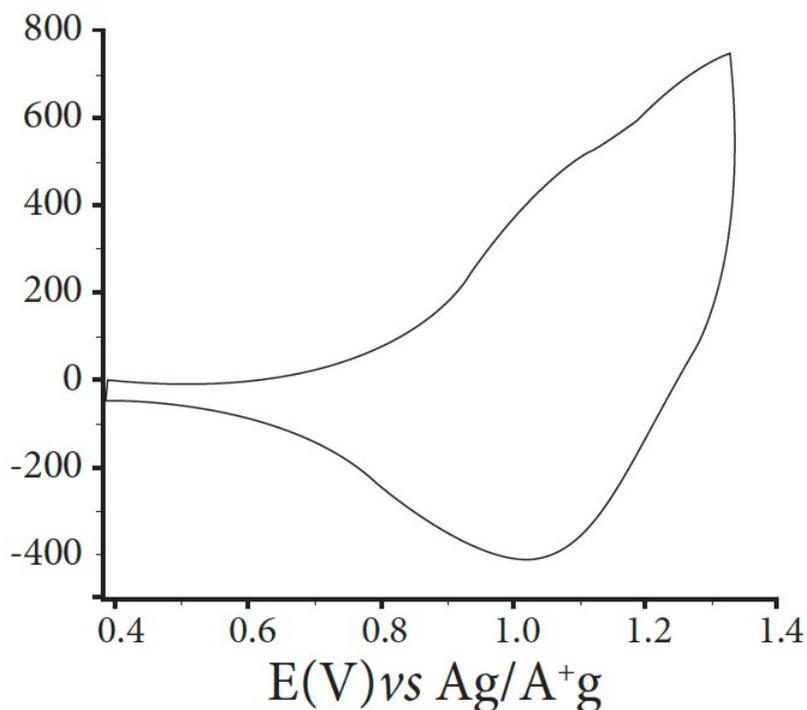


Figura 7. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de NVC 5 mM en un medio de  $\text{NaClO}_4$  0.1 M en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . 50 ciclos.  $v = 1200$  mV/s.  $E_{\lambda} = 1.334$  V.

grama a 50 mV/s (figura 6) se aprecian dos picos de reducción en 1.05 y 0.78 V y un pico de oxidación en 0.9 V. Por el contrario, en el voltamperograma a alta rapidez de barrido (figura 7) sólo se aprecia un pico de reducción en 1.05 V y el pico de oxidación no está bien definido. En estas figuras se aprecia que en el barrido hacia potenciales más positivos es más fácil oxidar el polímero que el monómero, y en el barrido hacia potenciales más negativos es más fácil llevar a cabo la reducción del monómero que la del polímero, por lo que a medida que es más larga la cadena del polímero es más difícil de reducir. Este hecho sugiere que a altas rapidezces de barrido se obtiene un material con cadenas más cortas y, por lo tanto, menos conjugadas.

*La forma de los voltamperogramas de los polímeros cambia con la rapidez de barrido. A altas rapidezces se obtiene un material en cadenas más cortas*

### Influencia del material del electrodo

En la figura 8 se muestran los voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización del 9-etilcarbazol. El

primer ciclo se inicia en 0.4 V y se hace un barrido hacia potenciales más positivos, hasta el potencial de inversión de 1.5 V. En el barrido directo aparece el pico de oxidación del monómero, Ia, en un potencial de 1.11 V. Los picos en 0.795 V, Ic (barrido hacia potenciales negativos) y 0.86 V, IIa, corresponden a la reducción y oxidación, respectivamente, del dicatión 9,9'-dietil-3,3'-dicarbazil. En esta figura también se aprecia que los siguientes ciclos pasan por el mismo lugar, es decir, la corriente eléctrica no aumenta pero tampoco disminuye. El hecho de que no haya un incremento en la corriente indica que los oligómeros que se forman no se depositan sobre el electrodo. Al no haber un depósito de un material conductor se esperaría una disminución en la corriente porque la zona de agotamiento crece y el monómero se va consumiendo, pero este comportamiento no se ve reflejado en el voltamperograma. Una posible explicación sería que los oligómeros sean solubles en el medio y se difundan hacia el seno de la solución, lo que implicaría la llegada de nuevas moléculas de monómero para oxidarse y formar más oligómeros. Cuando se polimeriza una mayor concentración de etil-

carbazol, el electrodo de trabajo se cubre de un material de color verde oscuro, pero cuando se retira el electrodo de la celda, éste sale limpio y el polímero se queda en solución; esto significa que el polímero crece en la región cercana al electrodo, pero no se deposita sobre él. El poli(9-etilcarbazol) sólo se deposita sobre un electrodo de oro.

## Conclusiones

La síntesis electroquímica permite obtener un polímero conductor al mismo tiempo que es dopado. Además, como no se añaden

iniciadores y catalizadores al sistema de reacción, el material obtenido no necesita pasar por un proceso de purificación. Una de las desventajas que puede presentar este tipo de polimerización es el potencial de oxidación o reducción del disolvente, ya que una ventana estrecha de potencial limita la cantidad de monómeros que se polimerizan, sin embargo, este problema se ha solucionado con el uso de los líquidos iónicos. Para que las condiciones de polimerización sean las óptimas para un monómero en particular se debe hacer un buen estudio voltamperométrico.

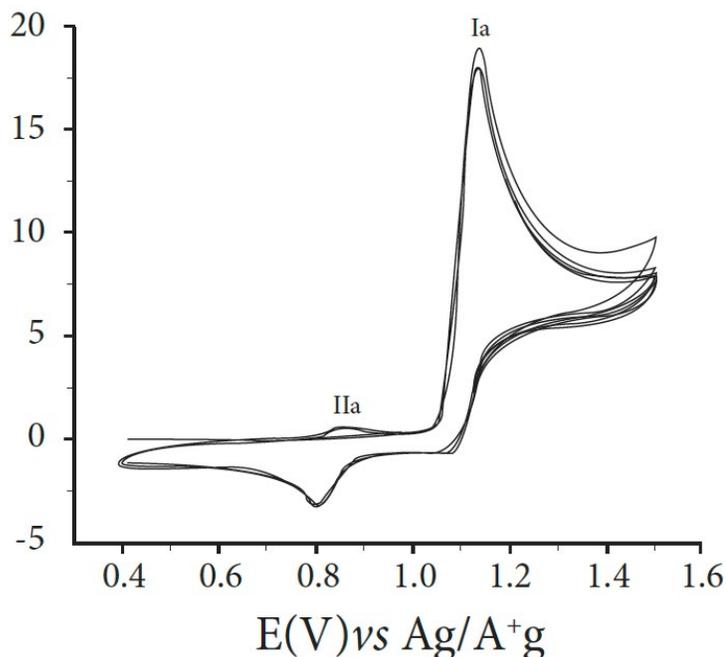


Figura 8. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de 9-etilcarbazol 1 mM en un medio de  $NaClO_4$  0.1 M en  $CH_3CN$ . 4 ciclos.  $v = 100$  mV/s.  $E_{\lambda^1} = 1.5$  V.  $E_{\lambda^2} = 0.4$  V

## Bibliografía

- 1 R.G. Linford, *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, vol. 2, Elsevier Applied Science, Nueva York, 1990.
- 2 A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 635 (1979).
- 3 X. Zhang, J. Bell, M. Narkis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62 (1996), 1303.
- 4A. Önal, *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. Salamone (ed.), Vol. 2, CRC Press, Nueva York, 1996, pp. 1982-1991.
- 5 K. Guranathan, A.V. Murugan, R. Marimuthu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, *Materials Chemistry and Physics*, 61 (1999), 173.
- 6 M. Skompska, L. Peter, *J. Electroanal. Chem.*, 383 (1995), 43.
- 7 M. Skompska, A. Hillman, *J. Electroanal. Chem.*, 433 (1997), 127.
- 8 S. Bhadani, *J. Applied Polym. Science*, 42 (1991), 1271.
- 9 S. Balaei, J.J. Aarón, A. Desbene-Monvernay, P. Lacaze, *Synthetic Metals*, 53 (1), (1992), 95.
- 10 M. Skompska, L. Peter, *J. Electroanal. Chem.*, 398 (1995), 57.
- 11 M. Skompska, A. Kudelski, *J. Electroanal. Chem.*, 403 (1996), 125.
- 12 S. Vico, V. Carlier, C. Buess-Herman, *J. Electroanal. Chem.*, 475 (1999), 1.
- 13 A. Desbene-Monvernay, J. Dubois, P. Lacaze, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 370 (1985).
- 14 H. Vassos, *Electroquímica Analítica*, Limusa, México, 1987.
- 15 S. Geetha, D.C. Trivedi, *Materials Chemistry and Physics*, 88 (2004), 388.
- 16 S. Geetha, D.C. Trivedi, *Synthetic Metals*, 155 (2005), 232.
- 17 S. Tirkeş, A. Cihaner, A. Önal, *Polym. Int.*, 56 (2007), 1040.
- 18 J.M. Reyna-González, M. Aguilar-Martínez, J.A. BautistaMartínez, E. Rivera, I. González, P. Roquero, *Polymer*, 47 (2006), 6664.
- 19 S. Hossein, A. Entezami, *Polym. Adv. Technol.*, 12 (2001), 524.



Josel. Collage.