

ELECTROSÍNTESIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES PARA APLICACIONES DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA, DE SALUD Y DE REMEDIACIÓN AMBIENTAL

Ángel de Jesús García Durán, Laura Sarahí González Jasso, Fátima del Carmen Montes Domínguez, Cristina Corona Elizarrarás, Josué Armando Lara Gámez, José Adolfo Chavez Garcia, Oswaldo Emmanuel Hernández Gama, Silvia Gutiérrez Granados

INTRODUCCIÓN

Con el objetivo de mejorar el desempeño de un electrodo, existen materiales combinados que modifican un electrodo soporte, recubriéndolo con una especie con propiedades que cambie sus características. Al modificar así un electrodo, es posible aumentar el control termodinámico y cinético a nivel interfacial en una reacción electroquímica, mejorar la selectividad en el proceso de interés, aumentar la resistencia mecánica del material, incrementar sus propiedades electro-catalíticas, etc. Lo anterior, debido a que el nuevo recubrimiento otorga nuevas propiedades electroquímicas, catalíticas, eléctricas, mecánicas, de transporte, entre otras características deseables. La modificación del electrodo se puede realizar con una infinidad de materiales, pero los polímeros conductores son uno de los materiales más estudiados y versátiles (1).

Polímeros conductores y sus propiedades

Son aquellos polímeros sintéticos capaces de conducir corriente eléctrica. Los polímeros intrínsecamente conductores (PC) son aquellos en los que la conductividad eléctrica se origina por la conjugación de electrones π a lo largo de la cadena polimérica, se pueden mencionar la polianilina, poliacetileno, polipirrol, entre otros. Este tipo de polímeros presenta una hibridación sp^2 en sus carbonos de la cadena principal (1)

Hasta hace unos 50 años, la idea de que los plásticos podrían conducir la electricidad se habría considerado absurda. La idea de que los polímeros son aislantes y no conducen la electricidad se consideraba irrefutable, pero en 1977, Hedeki Shirikawa, Alan Macdiarmid y Allan Heeger (conjuntamente galardonados con el Premio Nobel de Química en 2000) cambiaron este concepto (2-5).

En la **Figura 1** se muestran las estructuras de algunos de los polímeros conductores más representativos.

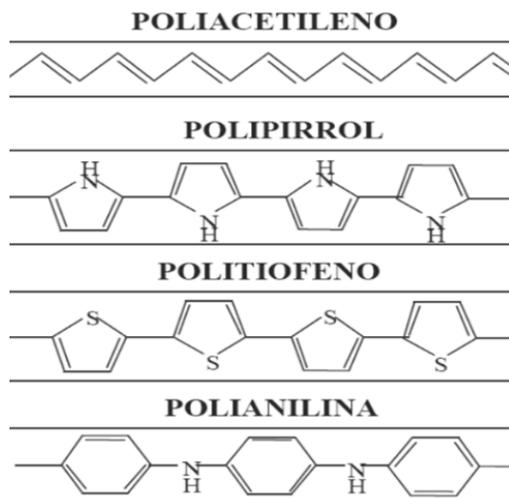


Figura 1.- Estructura de los polímeros conductores más comunes.

Para el recubrimiento de electrodos, existen actualmente una gran variedad de técnicas de depósito, dentro de las cuales pueden mencionarse el electropolimerización. Se pueden ensamblar fácilmente en estructuras supramoleculares con capacidades multifuncionales mediante procesos de electropolimerización simples.

PEDOT

El poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) (Figura 2), es un polímero conductor que ha sido ampliamente utilizado como material de electrodo en aplicaciones biomédicas. Como por ejemplo como biosensores (6).

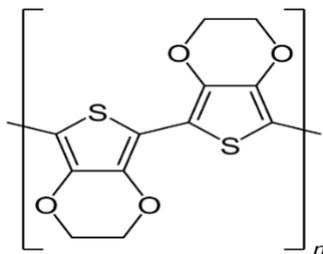


Figura 2.- Estructura del poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT)

La selección de polielectrolitos adecuados solubles en agua ha permitido recientemente también estudios en soluciones acuosas, facilitando la reacción de electropolimerización en tales medios, ya que las especies tensoactivas adecuadas reducen el potencial de oxidación del EDOT (7, 8). Este polímero presenta ventajas importantes como la biocompatibilidad, la capacidad de atrapar y liberar moléculas biológicas de forma controlada, la capacidad de transferir la carga de una reacción bioquímica. Los biosensores son dispositivos que contienen biomoléculas como elementos de detección con transductores eléctricos [16].

Un elemento sensorial biológico (por ejemplo, una enzima) detecta un analito específico produciendo una señal bioquímica que se transfiere al transductor (por ejemplo, el polímero conductor), que finalmente produce una señal digital electrónica que es proporcional a la cantidad de analito presente (figura 3).

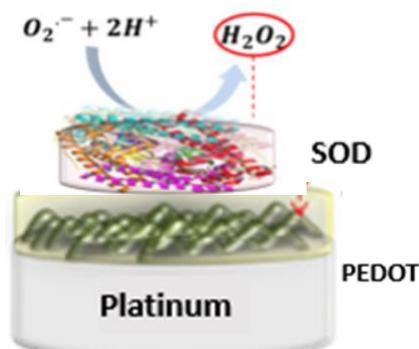


Figura 3.- Esquema de un biosensor.

El PC media la transferencia de electrones (por ejemplo, mediante el peróxido de hidrógeno) entre una enzima, como una reductasa, y el electrodo final; sin embargo, el mecanismo exacto no se comprende completamente. Una estrategia popular para la optimización de las propiedades biológicas de un PC es la incorporación de una molécula bioactiva por adsorción física. Este polímero puede inmovilizarse sobre electrodos de platino de diferentes tamaños, entre ellos los ultramicroelectrodos, ya sea para fungir como barrera de interferentes o como electrocatalizador. Los nanobiosensores electroquímicos tienen bajos límites de detección y específicos para reconocimiento biológico. Gracias a su tamaño se pueden realizar detecciones a nivel local e in situ e incluso in vivo. El anión radical superóxido, está involucrado en diversos procesos patológicos puede desarrollar enfermedades como el cáncer y otras de tipo neurodegenerativo. Por lo que surge el interés de preparar un UME modificado con PEDOT (Poli 3,4-etilendioxitiofeno) y la enzima superóxido dismutasa (SOD) para la detección del anión superóxido ($O_2^{\cdot-}$).

Polianilina (PANI)

La polianilina ha sido uno de los polímeros conductores más estudiados debido a sus buenas propiedades conductoras en su forma dopada, alta estabilidad térmica y ambiental, aunque ésta presenta un inconveniente, su baja solubilidad en disolventes comúnmente empleados en la industria (9).

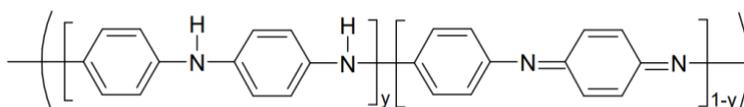


Figura 4.- Estructura unitaria de la PANI.

La polianilina fue utilizada como catalizador en la reducción de especies nitrogenadas para la producción de amoníaco [8]. Esto se realizó en una solución de metanol y $LiClO_4$ a un potencial aplicado de -0.12 V; con una eficiencia de corriente del 16% (10, 11).

Con base en lo mencionado anteriormente, surge el interés de encontrar las condiciones óptimas de electropolimerización de la anilina para catalizar la reducción de especies nitrogenadas de manera eficiente y pensar en producir amoníaco por una ruta verde.

DERIVADOS DEL POLITIOFENO: POLIBITIOFENO y POLIFENILTIOFENO

Los PCs como el politiofeno y sus derivados almacenan energía por el proceso electroquímico de dopado/desdopado. Sustituir la posición β del tiofeno para diseñar monómeros con una brecha de energía adecuada puede ser una opción para una aplicación de almacenamiento de energía [13,14]. Por lo que en esta parte del trabajo se enfocó a estudiar el tipo de dopaje p y n de 2 monómeros: el bitiofeno, el feniltiofeno, cuyas estructuras es muestran en la figura 5.

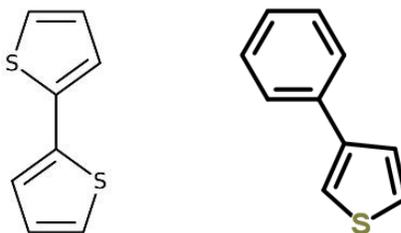


Figura 5.- Estructuras del bitiofeno y polifeniltiofeno

Dentro de la literatura se ha reportado el dopaje positivo en polímeros del FT (PFT) y del BT (PBT), sin embargo, el dopaje negativo solo ha sido encontrado en PFT.

La copolimerización es un proceso, donde dos especies de monómeros se polimerizan de manera simultánea para formar un copolímero (14). Las reacciones de copolimerización se utilizan para modificar las propiedades de los polímeros de manera individual y mejorar ciertas propiedades como reducir la cristalinidad, modificar la temperatura de transición vítrea, controlar las propiedades de humectación, incrementar la conductividad, etc. (15). De aquí que nos pareció interesante explorar la copolimerización de estos dos monómeros: el bitiofeno y el feniltiofeno y estudiar el tipo de dopaje que se genera y conocer si tienen capacidad de almacenar energía.

OBJETIVO GENERAL

Electrosíntesis de un polímero conductor y estudiar sus propiedades para su posible aplicación en el almacenamiento de energía, en una electrosíntesis verde o como detector de una especie biológica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Estudio de un electrodo modificado a base de PEDOT (poli (3,4-etilendioxitiofeno)) y SOD (enzima superoxidodismutasa) para la detección del anión superóxido
2. Electropolimerización de la anilina y su estudio como catalizador en la reducción de nitratos para ser aplicados en la producción de amoníaco
3. Estudio de la copolimerización del bitiofeno y feniltiofeno y el estudio de dopaje del polímero obtenido.

METODOLOGÍA

PEDOT

Se utilizó una celda electroquímica con un sistema de 3 electrodos, un electrodo de trabajo de platino, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y el contraelectrodo es un alambre de platino (Figura 6).

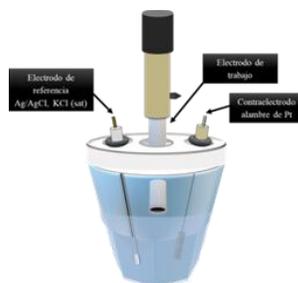


Figura 6.- Esquema de la celda electroquímica utilizada

El UME de Pt (25 micrómetros de diámetro) fue modificado con PEDOT por electropolimerización por voltamperometría cíclica en solución acuosa de PBS 0.01 M. Se caracterizó con una solución de $K_4[Fe(CN)_6]$ 5mM en un buffer de fosfatos PBS 0.01M pH 7.4. Después por la técnica de dip-coating se inmovilizó la enzima SOD utilizando una solución de BSA al 2%, 0.1% SOD y 2.5% de Glutaraldehído. La curva de calibración se construyó por voltamperometría lineal, generando una corriente directamente proporcional a la concentración del $O_2^{\cdot-}$.

PANI

Los diferentes procesos de electro polimerización se llevaron a cabo en una celda electroquímica de 20 ml a 25 °C y pH 0, empleando un arreglo de tres electrodos: E_w ITO, C_E Pt, E_{ref} Ag/AgCl; las velocidades de barrido estudiadas fueron de 100, 50, 25 y 10 mV/s. La técnica de electropolimerización empleada fue voltamperometría cíclica (VC). Para los procesos de electro reducción se emplearon soluciones de NaNO_3 0.25 M y Na_2SO_4 0.05 M, estas fueron analizadas con el electrodo de trabajo limpio y modificado para observar las diferentes aportaciones catalíticas a la reacción de reducción de nitratos.

DERIVADOS DEL TIOFENO: BITIOFENO Y FENILTIOFENO.

Las polimerizaciones y co-polimerizaciones se llevaron a cabo en una celda de 20 ml, empleando tres electrodos: WE de carbón vítreo (CV), CE de Pt y una pseudoreferencia de Ag/Ag⁺ utilizando voltamperometría cíclica (VC) con una velocidad de barrido de 10mV/s en ACN-TEABF 0.1M. Las co-polimerizaciones se realizaron a diferentes relaciones molares entre 2 monómeros. El electrodo modificado es caracterizado por VC.

RESULTADOS

POLIMERIZACIÓN PEDOT

Electropolimerización del UME

La Figura 7 muestran los voltamperogramas cíclicos sucesivos obtenidos durante la electropolimerización del PEDOT en el UME-Pt. Es posible observar el incremento de la corriente anódica en cada ciclo, lo anterior debido al crecimiento de la película conductora de PEDOT, lo que confirma la formación de polímero.

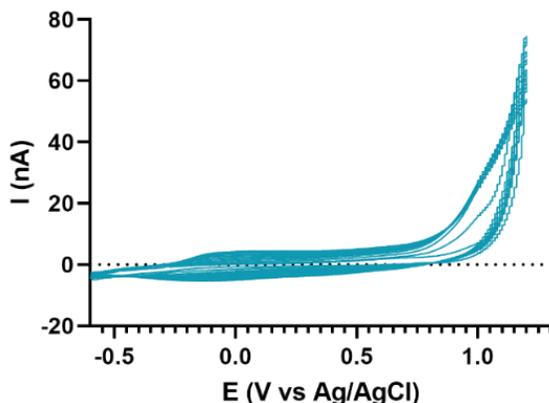


Figura 7: Voltamogramas cíclicos de electropolimerización sobre un UME de Pt en solución acuosa con EDOT 5 mM y NaSS 0,05 M. Velocidad de barrido 200 mV/s , 10 ciclos.

Se construyó una curva de calibración empleando una solución de KO_2 en NaOH 0.03 M como fuente de superóxido (15.6, a 500 μM de O_2^-). La voltamperometría lineal obtenida y la respectiva curva de calibración se presenta en la Figura 8.

Se observa un aumento gradual y simultáneo conforme se cambia la celda y se incrementa la concentración de KO_2 . Los resultados obtenidos indican que la SOD puede catalizar O_2^- a H_2O_2 y el PEDOT permite la detección continua del mismo como señal analítica.

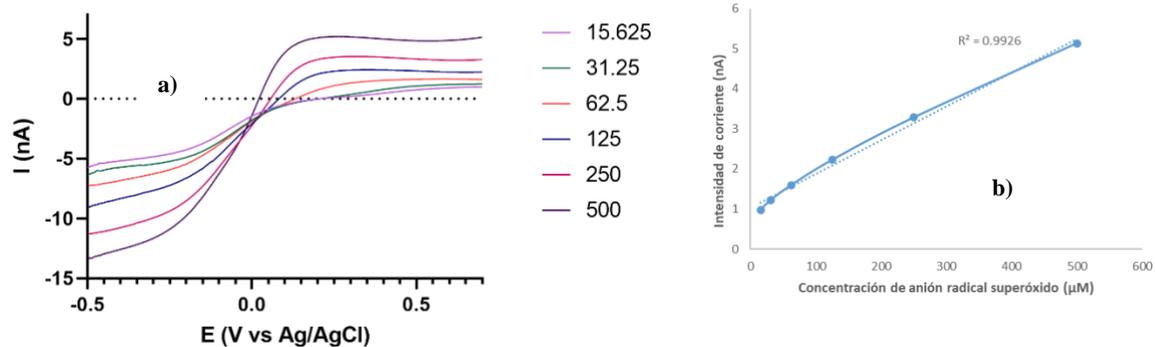


Figura 8: a) Voltamperograma de barrido lineal de oxidación de la detección de KO_2 en PBS. b)

Curva de calibración de la detección del anión radical superóxido

ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE LA ANILINA Y SU ESTUDIO COMO

CATALIZADOR EN LA REDUCCIÓN DE NITRATOS

La Figura 9 muestra un VC de la polimerización electroquímica de la anilina sobre ITO. Al incrementar el número de ciclos de los barridos de potencial la corriente de las diferentes señales aumenta, lo que indica la formación de una película conductora.

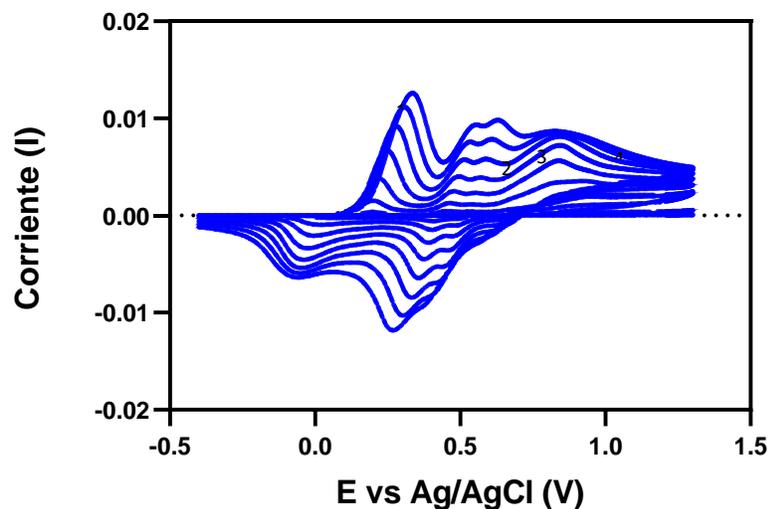


Figura 9. VC de electrodeposición de PANI 0.1 M en H_2SO_4 1 M en ITO 50 mV/s

Pueden ser observados cuatro picos de oxidación, el pico 1 se observa en 0.33 V/Ag/AgCl, correspondiente a la primera etapa de oxidación, de la anilina a la leucoemeraldina. Posteriormente, esta especie se oxida dando lugar a los picos 2 y 3 observados entre 0.54 y 0.64 V/Ag/AgCl, picos correspondientes a la emeraldina. Finalmente, el pico 4 es observado en 0.84 V/Ag/AgCl generado por la especie totalmente oxidada de la anilina, la pernigranilina.

Con el fin de observar los diferentes estados de oxidación y las propiedades de cada uno de ellos, gracias a las propiedades de transparencia del ITO, es posible observar la variación de coloración de la PANI a medida que nos desplazamos hacia distintos potenciales. Esto se observa en la Figura 10, donde la coloración azul

se presentaba al alcanzar el pico 1 de la Figura 9, siendo indicativa de la presencia de la leucoemeraldina. La segunda coloración (verde claro), se presenta con los picos 2 y 3, y son característicos de la emeraldina. Finalmente, la última coloración (verde oscuro) se obtiene al llegar al pico 4, correspondiente a la pernigranilina.



Figura 10. Imágenes de los colores de los diferentes estados de oxidación de la PANI

En la Figura 11 se muestran las distintas respuestas de la reducción de nitratos. Primeramente, en color azul (curva 1) se observa la respuesta del ITO al realizar un voltamperograma de la solución de Na₂SO₄ 0.05. Para observar la contribución del ITO sobre la reducción de nitratos, se añadió a la celda electroquímica una solución 0.05 M de Na₂SO₄ y 0.25 M de NaNO₃ es posible observar un pico en -1.25 V (curva 2) debido a una posible reacción de los sulfatos, misma señal que se observa en el voltamperograma (curva 1) del Na₂SO₄. Finalmente, en color rojo (curva 3), se muestra la respuesta de reducción de nitratos al observar la aparición de un nuevo pico de reducción en -1.06 V al emplear el electrodo modificado de ITO con PANI, a su vez es posible observar que la corriente catódica es mayor, indicativo de que el PANI mejora las propiedades de catálisis de la reacción de reducción de nitratos. En la literatura se reporta el pico a, observado en -1.06 V, es atribuido a al siguiente mecanismo de reacción:



Con base en esto, puede pensar que existe un proceso anterior a esta reducción.

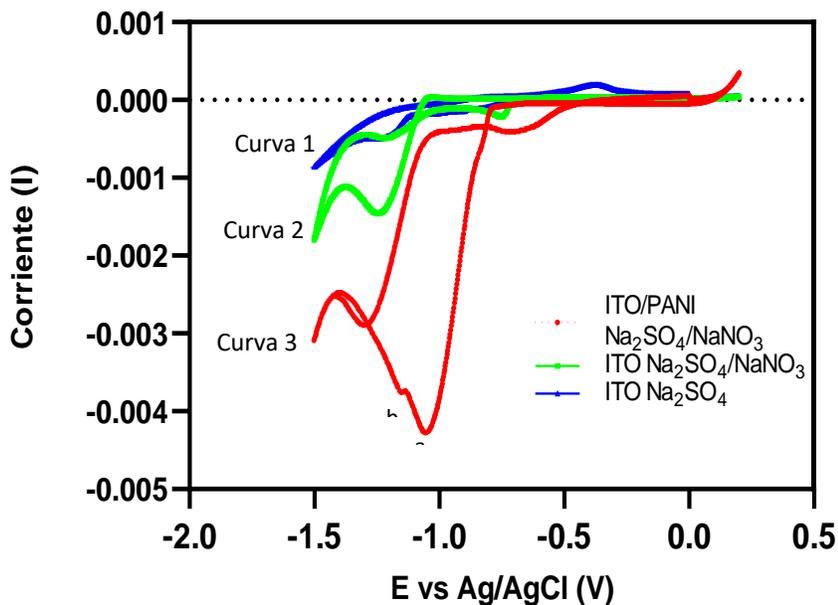


Figura 11. Voltamperograma cíclico de la reducción de nitratos.

Por otro lado, el pico b, observado en -1.16 (curva 3) y -1.25 V (curva 1 y 2), es asociado a una señal del electrolito soporte (Na_2SO_4).

Con el fin de confirmar la asignación del potencial de reducción de los nitratos se estudiaron varias concentraciones de nitratos en la solución saturada de N_2 para observar de mejor manera las señales obtenidas y se observa que la corriente de la señal a -1.15 V aumenta, lo que confirma que efectivamente esta señal corresponde a la reducción de nitratos (datos no mostrados). Esto indica las propiedades electrocatalíticas de la PANI inmovilizada sobre el ITO.

COPOLIMERIZACIÓN DE LOS DERIVADOS DEL TIOFENO: BITIOFENO Y FENILTIOFENO.

Polimerización y caracterización del FT

La Figura 13a muestra la electropolimerización del FT 0.03M en ACN-TEABF 0.1M a una velocidad de barrido de 10mV/s por 10 ciclos. Se observan señales a partir de 1V, esta curva representa el comienzo de la oxidación del monómero. Asimismo, el incremento de la corriente corresponde a la formación de una película a base de FT.

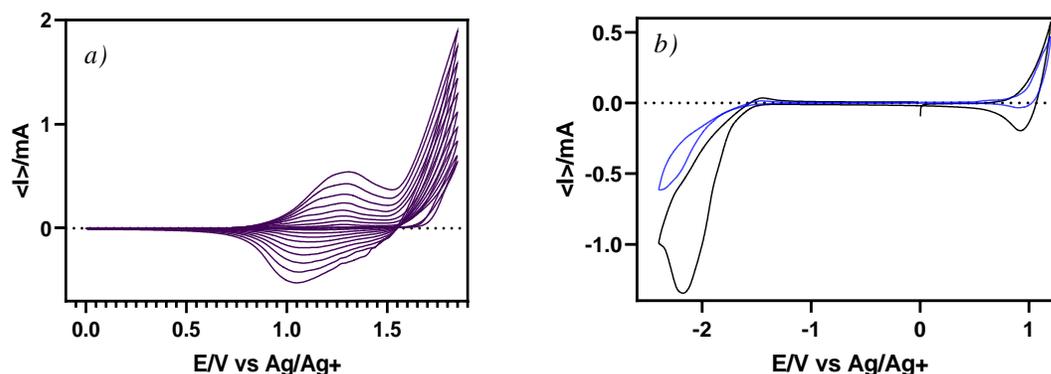


Figura 13: Voltamperograma cíclico de a) la polimerización de FT en ACN-TEABF 0.1M, velocidad de barrido 10 mV/s por 10 ciclos, b) caracterización del FT a 50 mV/s de velocidad de barrido.

El polímero resultante fue sometido a una caracterización, teniendo como electrolito soporte TEABF 0.1M con velocidad de barrido de 50 mV/s. El voltamperograma obtenido (Figura 13b) nos muestra un decaimiento en la corriente, tanto en la zona positiva como en la negativa, lo cual puede ser provocado por el desprendimiento del polímero. Debido a este fenómeno, se comenzaron a proponer alternativas para resolver este problema.

Polimerización y caracterización del BT

La Figura 14 nos muestra la polimerización y caracterización del BT, bajo las mismas condiciones utilizadas para la electropolimerización del FT. En el voltamperograma cíclico de la polimerización podemos observar que las señales de oxidación del monómero aparecen después de 1.1V. Asimismo, el pico más alto de corriente es considerablemente menor en comparación al que revisamos en la figura 16 que nos muestra la polimerización del FT. Otro aspecto que considerar es la ausencia de señales en la zona de energía (voltaje) negativa, por lo que se deduce que el BT no posee dopaje n.

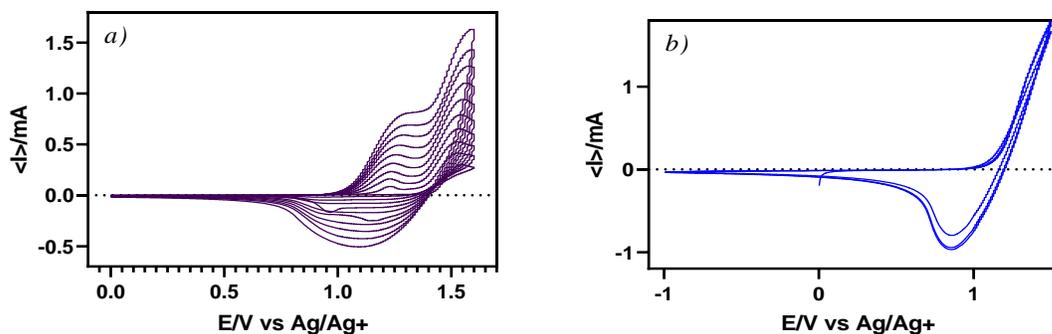


Figura 14: Voltamperograma cíclico de a) la polimerización de BT en ACN-TEABF 0.1M, velocidad de barrido 10 mV/s por 10 ciclos, b) caracterización del BT a 50 mV/s de velocidad de barrido.

Co-polimerización FT+BT

Para llevar a cabo esta electropolimerización, primero se realizó una solución monomérica 39:1, donde la mayor proporción corresponde al FT 0.03M en ACN. Las condiciones de polimerización fueron las mismas que en la polimerización del FT (Figura 15).

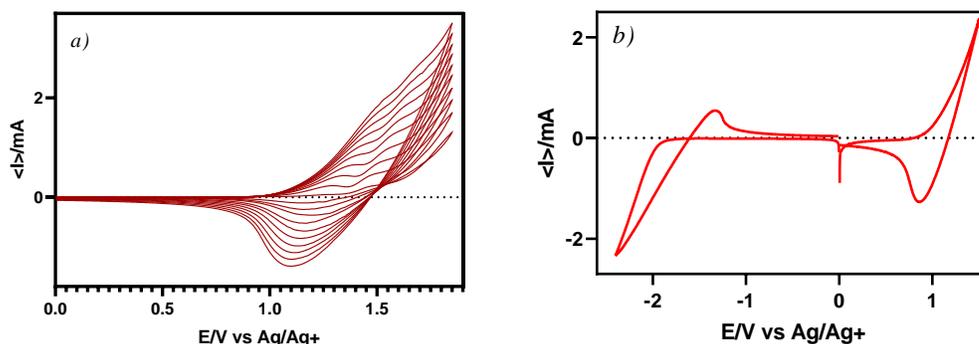


Figura 15: Voltamperograma cíclico de a) la co-polimerización de FT+ BT en ACN-TEABF 0.1M, velocidad de barrido 10 mV/s por 10 ciclos, b) caracterización del FT+ BT a 50 mV/s de velocidad de barrido.

Se observa que el voltamperograma cambió su forma con respecto al obtenido para el FT, con un aumento de corriente debido a la polimerización de ambos monómeros. El polímero obtenido fue sometido a caracterización, mostrando un resultado congruente con la bibliografía.

Los resultados sugieren que la co-polimerización del FT-BT conduce a la formación de un polímero conductor con dopaje positivo y negativo.

CONCLUSIONES

En base de los resultados obtenidos se puede concluir que se logra detectar el anión superóxido con un ultramicroelectrodo modificado con PEDOT y SOD a bajas concentraciones.

La anilina se electropolimeriza en un medio de ácido sulfúrico y la película de polianilina cataliza la reacción de reducción de nitratos.

La copolimerización de bitiofeno y del feniltiofeno se lleva a cabo de manera satisfactoria, y el polímero obtenido presenta un dopaje p y un dopaje n que requiere ser estudiado con mayor detalle.

REFERENCIAS

Ibanez, Jorge; Frontana-Urbe, Bernardo; Rincón, Marina; Gutierrez-Granados, Silvia; Chahma, M'hamed; Jaramillo-Quintero, Oscar, "Conducting polymers in the fields of energy, environmental remediation and chemical - chiral sensors", *Chemical Reviews* 2018, 118, 4731–4816, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00482.

Mishra, A. K. (2018). Conducting Polymers: Concepts and Applications. *Journal of Atomic, Molecular, Condensate and Nano Physics*, 5(2), 159–193. <https://doi.org/10.26713/jamcnp.v5i2.842>

Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., & Heeger, A. J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16, 578. <https://doi.org/10.1039/c39770000578>

Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, and Hideki Shirakawa. (2002). *Macromolecules*, 35(4), 1137–1139. <https://doi.org/10.1021/ma0118973>

Le, T.-H., Kim, Y., & Yoon, H. (2017). Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers*, 9(12), 150. <https://doi.org/10.3390/polym9040150>

P.M. Olmos Moya, S. Gutiérrez Granados, F. Bedioui, S. Griveau, *Electroanalysis*, **32**, 29, (2019)

Du, X., & Wang, Z. (2003). Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films. *Electrochimica Acta*, 1713-1717.

Gu, Y., & Lai, M.-T. (2012). The potential application of a poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified platinum DNA biosensor in mutation analysis. *Biosensors and Bioelectronics*, 124-129.

Ogura, K. (1998). Mechanistic Studies of CO₂ Reduction on a Mediated Electrode with Conducting Polymer and Inorganic Conductor Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(11), 3801. doi:10.1149/1.1838877

Olad, A., Farshi, F. & Ettehad, J. (2012). Electrocatalytic Reduction of Nitrate Ions from Water Using Polyaniline Nanofibers Modified Gold Electrode. *Water Environment Research*, 84(2), 144–149. doi:10.2175/106143011x13225991083604

Christophe, J., Tsakova, V., & Buess-Herman, C. (2007). Electroreduction of Nitrate at Copper Electrodes and Copper-PANI Composite Layers. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 221(9-10), 1123–1136. doi:10.1524/zpch.2007.221.9-10.1123

Oriol, R., Nava, J., Brillas, E., Sirés, I. (2022). Diffusion-charge transfer characterization of a rotating cylinder electrode reactor used for the complete electrocatalytic removal of nitrate from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (6), 108839. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108839>

J.P. Ferraris, M.M. Eissa, I.D. Brotherston, D.C. Loveday, A.A. Moxey, Preparation and electrochemical evaluation of poly (3-phenylthiophene) derivatives: potential materials for electrochemical capacitors, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 459 (1998) 57–69

Kazuyoshi Tanaka*, Tokushige Shichiri, Shenglong Wang andTokio Yamabe, A study of the electropolymerization of thiophene, *Synthetic Metals*, 24 (1988) 203 - 215 203

Hamielec, A. E., & Macgregor, J. F. (n.d.). *Copolymerization*. 17–31.

Dubé, M. A., Saldivar-Guerra, E., & Zapata-González, I. (2013). Copolymerization. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, 105–125. <https://doi.org/10.1002/9781118480793.ch6>