

Electrosíntesis de polímeros conductores para aplicación de almacenamiento de energía y remediación ambiental

Electrosynthesis of conducting polymers for energy storage and environmental remediation applications.

Daniela Michelle Correa Guerra, María Fernanda Sánchez Saldaña, Oswaldo Emmanuel Hernández Gama, Josué Armando Lara Gámez, Silvia Gutiérrez Granados¹

¹ División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México.
gutigs@ugto.mx¹

Resumen

El objetivo del trabajo es modificar electrodos de carbón vítreo y de grafito con 3 polímeros conductores: a) el polipirrol, (Ppy) b) el polibitiofeno (BT) y c) el poli 2-feniltiofeno (PT), los cuales se obtienen via polimerización electroquímica. Igualmente se obtiene un copolímero a base de BT y PT. Esto para estudiar la aplicación del Ppy en remediación ambiental, con la reducción de nitratos y estudiar el BT y PT en una aplicación de almacenamiento de energía, a través del estudio del dopaje N.

Palabras clave: Pirrol (Py), Bitiofeno, 2-feniltiofeno, Electropolimerización, Dopaje.

Introducción

Modificación de electrodos

El objetivo de modificar física y químicamente un electrodo es mejorar su desempeño electroquímico, existen materiales combinados que poseen características que provocan que cambien las propiedades del electrodo que recubren. De esta manera es posible mejorar el control termodinámico y cinético a nivel interfacial en una reacción electroquímica, optimizar la selectividad del proceso deseado, reforzar la resistencia mecánica del material y potenciar sus propiedades electrocatalíticas, entre otros beneficios. Esto se debe a que el nuevo recubrimiento proporciona cualidades adicionales, como mejoras electroquímicas, catalíticas, eléctricas, mecánicas y de transporte, entre otras¹. Para la modificación de las superficies de los electrodos se utilizan diversos métodos como, recubrimientos con polímeros conductores, nanomateriales o el uso de electrodos de diamante dopados con boro, con el objetivo de aumentar la selectividad, la eficiencia y la vida útil de los electrodos; sin embargo, los polímeros conductores se encuentran entre los más investigados y versátiles².

Aplicaciones de los electrodos modificados con polímeros conductores

Remediación ambiental

La modificación de electrodos permite optimizar su desempeño en procesos de remediación ambiental, específicamente la electrocinética, la cual es crucial para mejorar la eficiencia del tratamiento de aguas residuales, la limpieza de suelos contaminados, la degradación o la detección de contaminantes presentes en el ambiente, entre otros². Por ejemplo, la presencia excesiva de nitratos representa un grave problema ambiental, ya que la acumulación de compuestos nitrogenados en suelos y cuerpos de agua desencadena diversas consecuencias negativas, afectando tanto a los ecosistemas como a los seres vivos que los consumen. El uso de polímeros conductores como el polipirrol (PPy) o la polianilina (PANI) son una alternativa prometedora para catalizar la reducción electroquímica de nitratos, ya que actúan como mediadores redox y mejoran la eficiencia del proceso de reducción (Figura 1)².

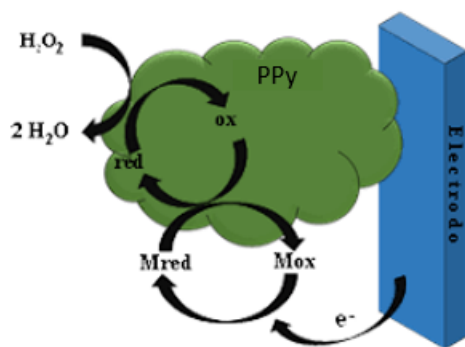


Figura 1. Aplicación de polímeros conductores para la reducción de nitratos

Almacenamiento de energía

Los electrodos que son modificados con polímeros conductores intrínsecos mejoran su desempeño electroquímico gracias al dopado, un proceso que se asocia a la inserción o extracción de contraiones durante las reacciones de oxidación (tipo-p) o reducción (tipo-n)³. El intercambio iónico dentro de la red polimérica, formado sobre la superficie del electrodo, favorece la conductividad y la estabilidad del sistema. De manera particular, la modificación con derivados del tiofeno como el Politiofeno (PTh), ofrece una posibilidad eficaz para el almacenamiento de energía, combinando su proceso de dopaje con una estructura de alta estabilidad convirtiéndolos en sistemas atractivos en aplicaciones de dispositivos energéticos (Figura 2)³.

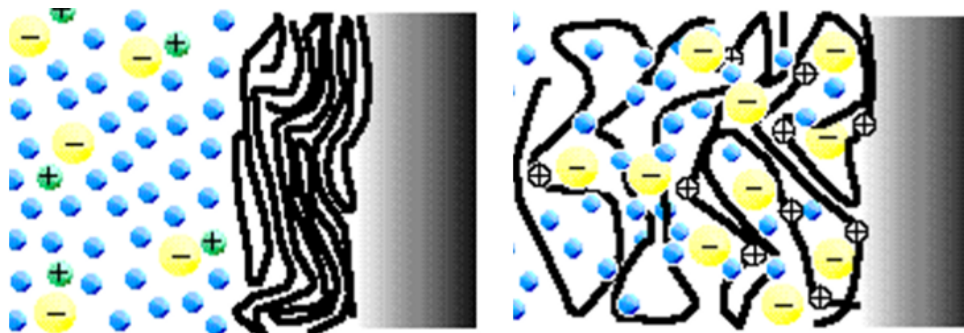


Figura 2. Aplicación de politiofeno para el almacenamiento de energía.

Aplicaciones diversas

Diversas superficies de materiales han sido modificadas con polímeros conductores flexibles. Se han fabricado sensores analíticos manteniendo la conductividad, incluso al doblarse³. También han sido utilizados en la fabricación de celdas solares orgánicas, mejorando la absorción de la luz, ofreciendo alternativas a las celdas convencionales de silicio⁴. La capacidad de estos polímeros a cambiar de volumen en función de su estado de oxidación permite su uso en músculos artificiales y otras aplicaciones médicas de interés. Su uso incluye también el desarrollo de tintas conductoras, ropa inteligente, sensores ambientales, entre otras⁵.

Polímeros conductores

Generalidades

Los polímeros conductores son materiales orgánicos capaces de conducir corriente eléctrica. Los polímeros conductores intrínsecos (IPC) presentan la conductividad eléctrica originada por la conjugación de los electrones π a lo largo de la cadena polimérica, además que se puede combinar por el proceso de dopado acompañado de la inserción de contraiones. Además, poseen características importantes como capacidad magnética, facilidad de procesabilidad, propiedades químicas y físicas controlables, con aplicaciones que se extienden al campo de la nanociencia y nanotecnología. Los más estudiados y de mayor aplicación son la polianilina, poliacetileno, polipirrol y polímeros derivados del tiofeno³.

Polipirrol

El polipirrol (PPy) es un polímero conductor heterocíclico que posee nitrógeno en estado oxidado en su estructura cargada positivamente (Figura 3).

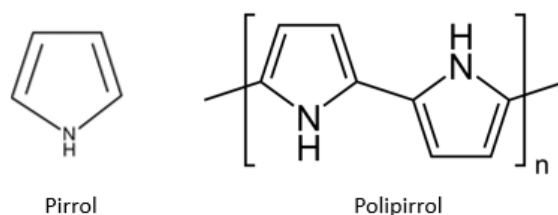


Figura 3. Estructura del monómero y polímero del pirrol.

Este material presenta propiedades electroactivas en electrolitos orgánicos y soluciones acuosas, lo cual es fundamental para su versatilidad en aplicaciones prácticas, especialmente en el tratamiento de aguas y tecnologías electroquímicas. Estas cualidades han impulsado su uso en diversas aplicaciones como: modificación de electrodos, supercondensadores, nanocompuestos, biosensores, recubrimientos anticorrosivos y adsorbentes para la eliminación de metales pesados y colorantes en agua⁶.

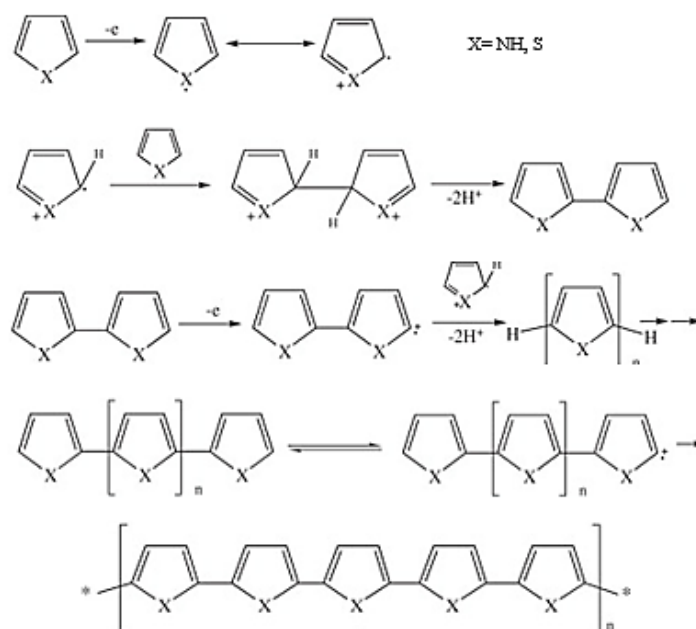


Figura 4. Mecanismo de reacción de la síntesis de polímeros conductores.

La síntesis del PPy puede ser realizada por diversos métodos dependiendo de la aplicación que se le quiera dar al polímero. En el proceso de síntesis electroquímica, el polímero conductor se genera mediante la oxidación controlada del monómero en un ánodo (Figura 4). Al aplicar un voltaje positivo específico, se produce la formación de una película polimérica insoluble y conductora que se adhiere directamente a la superficie del electrodo. Para llevar a cabo esta reacción, se prepara una solución que contiene tres componentes esenciales: el monómero precursor, el agente dopante y un electrolito soporte (muchas veces el dopante es el electrolito soporte), los cuales se dosifican cuidadosamente en la celda electroquímica en concentraciones previamente determinadas (Figura 5).

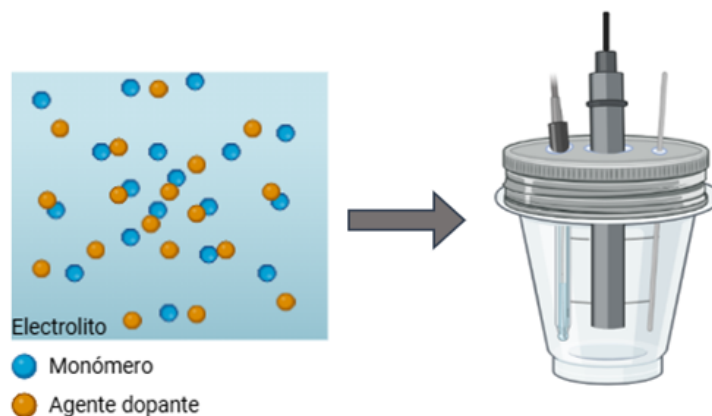


Figura 5. Componentes de electrosíntesis (monómero, agente dopante, electrolito y celda electroquímica).

El PPy al encontrarse en su estado neutro (no dopado) actúa como aislante debido a su amplio gap de energía (~3.16 eV). Por esta razón se recurre al dopaje químico o electroquímico para mejorar la conductividad del PPy, donde en el proceso de dopaje de tipo P del PPy transforma su estructura molecular de bencenoide a quinoida al oxidarse y perder electrones π , formando especies cargadas (polarones y bipolarones) y generando un complejo conductor iónico con contraiones (Figura 6). Es crucial evitar la sobreoxidación, ya que esto le hace perder su conductividad y carga⁶.

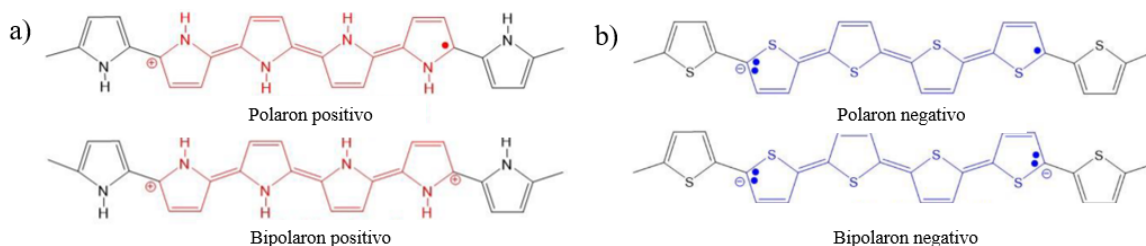


Figura 6. estructuras químicas que ilustran los estados dopados de PPy con dopaje tipo P (a) y de PTh con dopaje tipo N (b).

Derivados del tiofeno

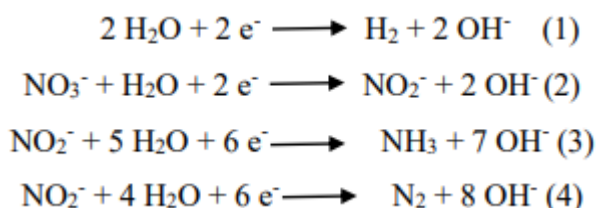
El politiofeno (PTh) y sus derivados han adquirido relevancia debido a su estabilidad térmica, buena conductividad, alta estabilidad química, alta movilidad de portadores de carga y amplio rango de longitud de onda de absorción^{3,4}. Estos polímeros son utilizados comercialmente, teniendo aplicaciones como su uso en transistores, LEDs, conductores eléctricos, celdas solares, etc.³. Existen diferentes métodos de síntesis para la preparación de estos polímeros, de las cuales se destaca la vía electroquímica (electropolimerización), permitiendo modificar un electrodo con una película de polímero y con ello orientarse a distintas aplicaciones⁴. Se requiere un alto potencial para oxidar el monómero del tiofeno, lo cual puede provocar la sobreoxidación de los oligómeros formados y el deterioro de las propiedades físicas y químicas de la película³. En base de esto, se han desarrollado alternativas como la utilización de derivados del tiofeno como el bitiofeno, que puede mejorar las propiedades debido al cambio en el esqueleto polimérico. Para el polímero obtenido por vía

electroquímica, las condiciones en las que se lleva a cabo su síntesis juegan un papel importante, puesto que la capacidad del polímero de pasar de un estado aislante a un conductor depende de las condiciones electroquímicas, el contraíón dopante y los sustituyentes que están unidos al anillo del tiofeno, así como del medio de reacción utilizado³.

Reducción de nitratos

El ion nitrato se produce en el estado de nitrificación durante el ciclo del nitrógeno y representa una de las principales causas de contaminación de aguas subterráneas, principalmente debido al exceso de fertilizantes y residuos de origen animal. El ion nitrato en sí no es tóxico, pero puede ser reducido a ion nitrito por bacterias, y el cual es precursor de numerosos carcinógenos [6]. Para abordar esta problemática, se han desarrollado diversas tecnologías de remediación, donde la reducción electroquímica destaca como el enfoque más prometedor, al combinar alta efectividad con un mayor potencial de escalabilidad y control en comparación con otros métodos⁷. El grafito y el carbón activado se han usado ampliamente como electrodos en el tratamiento electrocatalítico y la reducción aniónica debido a sus atributos fisicoquímicos únicos, ya que, la aplicación de polímeros conductores recubriendo electrodos de carbono mejora la reducción aniónica y el rendimiento⁸.

La reducción de NO_3^- produce el nitrito (NO_2^-) adsorbido de la reacción (2), el cual puede ser el paso determinante del proceso, el cual involucra 2 electrones. La reducción subsecuente del NO_2^- lleva a la producción de NH_3 o N_2 , con un intercambio de 6 electrones, como se observa en las reacciones (3) y (4) respectivamente⁹.



Los electrodos modificados con polímeros conductores representan una opción prometedora para procesos de reducción electroquímica. En particular, los recubiertos con polipirrol han demostrado ser eficaces como electrocatalizadores en la reducción de N_2 y CO_2 , lo que sugiere su potencial aplicación en la reducción de nitratos. Desde el punto de vista ambiental, la eliminación de nitratos en aguas subterráneas es un componente crucial en los tratamientos de descontaminación¹⁰.

Almacenamiento de energía

Dentro de las aplicaciones de los derivados de PTh, se busca aprovechar el proceso de dopado/desdopado, que permite almacenar energía. Por lo que, se busca diseñar un monómero para tener una brecha de energía adecuada para la conducción eléctrica, y la sustitución de la posición β del tiofeno puede favorecer esta propiedad³. El estudio del dopaje positivo (dopaje P) de polímeros como el 2-feniltiofeno (PT) y del bitiofeno (BT), (estructuras mostradas en la Figura 7) ha sido ampliamente reportado¹¹. Este proceso consiste en la oxidación del polímero, extrayendo electrones consecutivos de las cadenas que forman el polímero creando cargas positivas dispuestas en la cadena polimérica. Sin embargo, el dopaje negativo solo se observa en algunos polímeros como en el polifeniltiofeno (PPT), ya que presenta afinidad para producir transiciones del estado neutro al reducido, permitiendo el almacenamiento de cargas negativas en las cadenas a altos potenciales catódicos^{3,11}. El dopaje N requiere que tanto el electrolito como el solvente sean estables. Por lo que se busca realizar una Copolimerización, proceso en que dos monómeros diferentes se polimerizan simultáneamente para formar un copolímero, y con ello mejorar algunas propiedades físicas, entre ellas la conductividad^{3,12}.

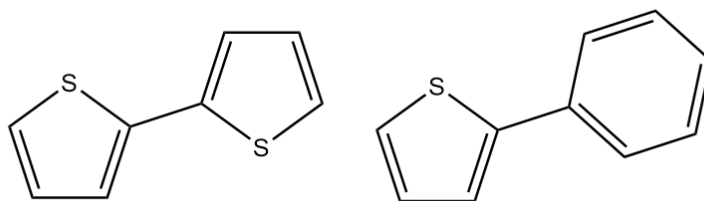


Figura 7. Estructuras del bitiofeno (BT) y del 2-feniltiofeno (PT).

Tomando en cuenta lo antes mencionado, parece relevante conocer las propiedades individuales y combinados de los dos monómeros: PT y BT, a través del estudio de su comportamiento durante su electropolimerización y la caracterización de su dopaje P y N, haciendo énfasis en el dopaje N para aplicarse en el almacenamiento de energía^{3,13}. En base de lo mencionado anteriormente, el objetivo de este trabajo es la preparación y caracterización de un electrodo modificado con polímeros conductores y estudiar su aplicación en el almacenamiento de energía y remediación ambiental.

Metodología

Reducción de nitratos

Pretratamiento del electrodo de trabajo

Se realizó la oxidación de los electrodos de grafitos (WE) por VC usando 10 mL de una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2 M, en una ventana de -0.8 V a 1.4 V con 10 ciclos.

Electropolimerización del pirrol

Se utilizó la voltamperometría cíclica (VC) para electropolimerizar 0.2 M de pirrol utilizando una celda electroquímica a tres electrodos de 20 mL de capacidad (Figura 5). Los electrodos empleados fueron grafito como electrodo de trabajo (WE), electrodo de Pt como contraelectrodo (CE) y Ag/AgCl como electrodo de referencia. Se utilizó un potenciostato Autolab PGSTAT 204, se usó una solución de 10 mL de Acetonitrilo (ACN): Agua: H_2SO_4 en una relación de 13: 6: 1. La velocidad de barrido aplicada fue de 50 mV/s. Las ventanas de potencial utilizadas fueron de -0.8 a 1.1 V y 1.2 V con 10 ciclos. Se aplica un burbujeo de N_2 por 5 min antes de la electropolimerización y manteniendo una atmósfera de N_2 durante la electrosíntesis.

Para la caracterización de los electrodos modificados obtenidos se utilizó 10 mL de solución de H_2SO_4 0.5 M, con una ventana de potencial de -1.2 V a 1.1 V, a 50 mV con 3 ciclos. Se caracterizaron igualmente con 10 mL de solución de ACN: agua: H_2SO_4 usando la misma relación mencionada anteriormente, con una ventana de potencial de -1.2 V a 1.1 V, a 50 mV a 1 ciclo. Finalmente se estudió su respuesta electroquímica frente al par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, adicionando 10 mL de solución de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 0.01 M en H_2SO_4 0.5 M con una ventana de potencial de -0.01 V a 0.6 V, usando diferentes velocidades de barrido (10 mV, 25 mV, 50 mV, 75 mV, 100 mV y 150 mV) a 1 ciclo cada uno.

Reducción de nitratos

Para identificar la respuesta electroquímica de los nitratos se utilizó 10 mL de solución de nitrato de sodio (NaNO_3) X M (X= 0.01, 0.025 y 0.05) en H_2SO_4 0.05 M con una ventana de potencial de -1.2 V a 0.2 V, a 25 mV a 1 ciclo.

Almacenamiento de energía

Electropolimerización y Copolimerización de los derivados del tiofeno (BT y PT)

Se llevaron a cabo en una celda de 20mL empleando tres electrodos: WE de carbón vitreo (CV), CE de Pt y una pseudoreferencia de Ag/Ag⁺; utilizando Voltamperometría cíclica (VC) con una velocidad de barrido de potencial de 10mV/s en acetonitrilo anhidro- Hexafluorurofosfato de tetraetilamonio (ACN- TEAPF₆) 0.1M. La copolimerización se realizó en diferentes relaciones molares entre los monómeros PT y BT. La ventana de potencial utilizada fue de 0 a 1.6V durante 10 ciclos.

Caracterización de dopaje "N"

El electrodo modificado fue caracterizado por (VC), utilizando el mismo medio ACN-TEAPF₆ 0.1M. Para el estudio del dopaje N, se llevó a cabo la VC a distintas velocidades de barrido de potencial: 20, 50, 100, 150, 200, 300, 500mV/s cada una durante 3 ciclos y llevándolas a una ventana de 0 a -2V y 0 a -2.1V.

Resultados y su discusión

Reducción de nitratos

Electropolimerización de pirrol

La Figura 8 presenta los voltamperogramas de la electropolimerización de Py, con varios ciclos de potencial, con dos límites anódicos diferentes a) PPy 1 a 1.1 V y b) PPy 2 a 1.2 V. En ambos voltamperogramas (PPy1 y PPy2) se observa la oxidación del pirrol entre +0.8 y +0.9 V, y presenta un incremento en la corriente del pico anódico, correspondiente a la formación de radicales y un decrecimiento en el pico catódico, que indica el depósito de nuevas capas poliméricas formándose en cada ciclo.

Otra evidencia de la polimerización y depósito del PPy 1 y PPy2 en la superficie del electrodo se observa en el primer ciclo (Figura 8), donde aparece una histéresis. Este fenómeno en forma de "loop" es característico de la síntesis potenciodinámica de polímeros conductores, ya que en el primer ciclo se alcanzan potenciales lo suficientemente altos para oxidar parte de los monómeros, que luego polimerizan y forman una película sobre el electrodo¹⁴⁻¹⁶.

A pesar de que ambos experimentos se sometieron bajo las mismas condiciones experimentales, al utilizar diferentes ventanas de potencial influyó en la velocidad del desarrollo de las especies para la electrodeposición, ya que se observa en PPy 2 (Figura 8 b) un mayor desarrollo de corriente anódica y catódica. Esto se debe a que al momento de aplicar un potencial más alto se genera mayor transferencia de electrones favoreciendo la oxidación del monómero y a su vez beneficiando la nucleación de las nuevas especies formadas, lo cual aumentaría el área electroquímica formada sobre la superficie del electrodo. Es decir, mayor electrodeposición de polímero sobre el electrodo¹⁶.

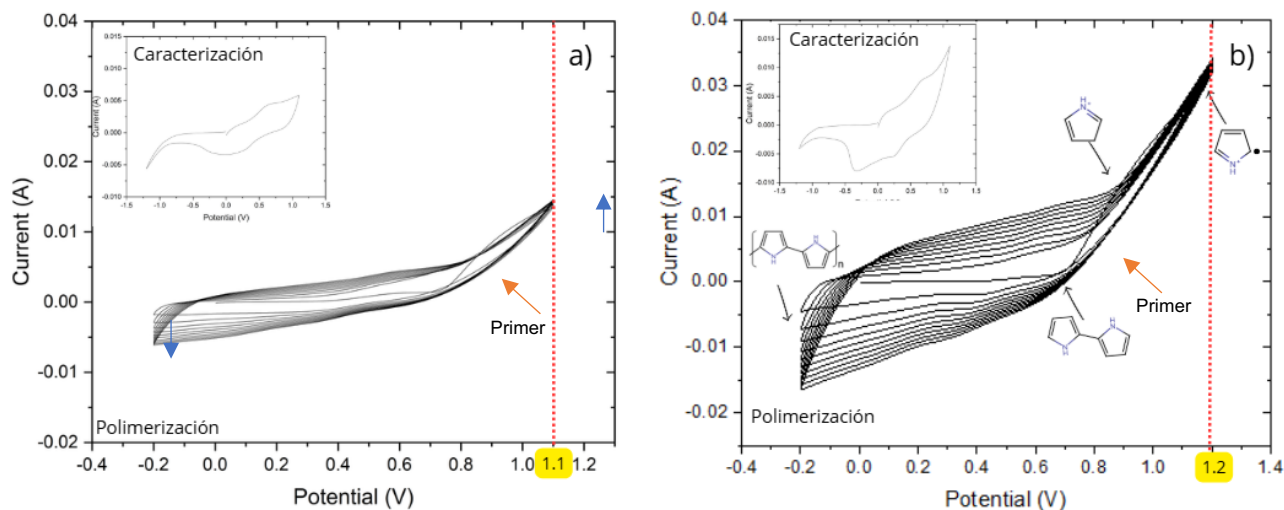


Figura 8. Voltamperogramas de electropolimerización de 0.2 M pirrol en una ventana de potencial de a) PPY 1 (-0.2 V a 1.1 V) y b) PPY 2 (-0.2 V a 1.2 V), en ACN: Agua: H_2SO_4 , 13: 6: 1 a 50 mV/s

Caracterización de los electrodos modificados con polipirrol

Se llevó a cabo la caracterización por VC del material obtenido con el fin de conocer su comportamiento en un medio similar al que fue depositado en una solución de H_2SO_4 0.5 M (Figura 9).

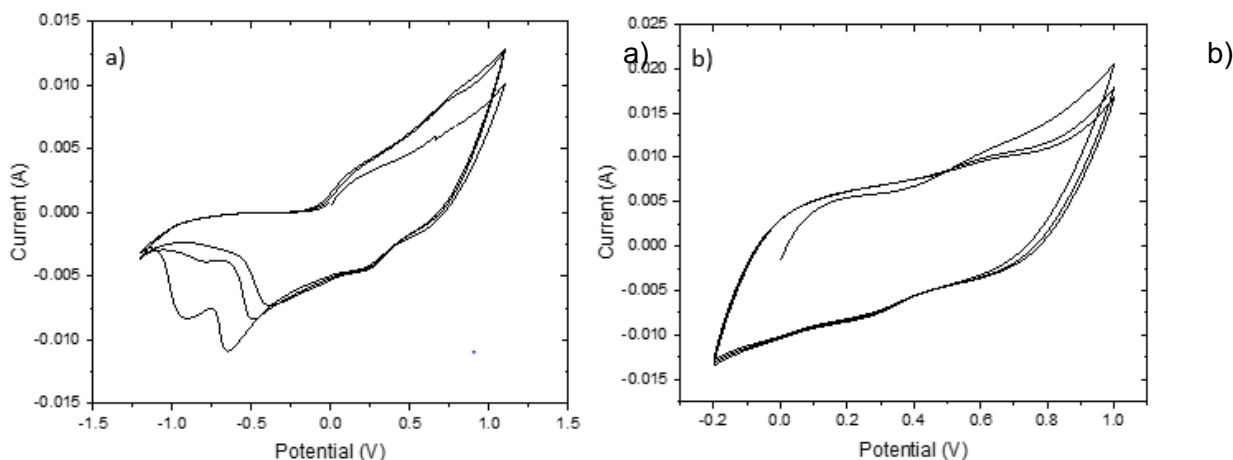


Figura 9. Voltamperograma cíclico de caracterización de electrodo modificado a) PPY 1 y b) PPY 2, en H_2SO_4 0.5 M, v 50 mV/s.

Los voltamperogramas de caracterización de la Figura 9 muestran comportamientos distintos a pesar de haber sido sintetizados a la misma concentración de Py. En la Figura 9 a) se observa un pico catódico definido en -0.6 V, lo que indica un proceso de reducción. El pico de reducción es más agudo y de mayor magnitud que el pico de oxidación, lo que sugiere que el proceso de reducción es más rápido que el de oxidación bajo estas condiciones. Mientras tanto, el voltamperograma de la Figura 9 b) no muestra los picos redox claros, además muestra una forma más rectangular, similar a una caja, a lo largo de toda la ventana de potencial. La ausencia de los picos anódico y catódico podría ser resultado de que las capas de PPY formadas sobre la superficie del electrodo tengan una morfología que impidan la transferencia de especies reactivas entre el medio y el electrodo o simplemente se trabaja en un rango de potencial diferente que no pone en evidencia su actividad redox, lo cual también tendría que ver el tipo de morfología del polímero.

Para evaluar las características de transferencia de carga de la superficie del electrodo se utiliza una solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6$. La Figura 10 muestra los voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido, donde en la Figura 10 a) se puede observar un par de picos redox definidos, que corresponden a la oxidación y reducción reversible del par ferro/ferri. Además, es notorio como la corriente de pico (tanto anódica, como catódica) aumenta a medida que se incrementa la velocidad de barrido. Esto se debe a que mientras la velocidad de barrido sea más rápida habrá una difusión más rápida de las especies electroactivas en la superficie del electrodo¹⁷.

Por otro lado, la Figura 10 b) muestra un comportamiento similar al voltamperograma de la Figura 10 a), pero con algunas diferencias notables, ya que se observa que las corrientes de pico del voltamperograma b) son más bajas que en el voltamperograma a) para las mismas velocidades de barrido. Esto sugiere que el electrodo modificado b) tiene un área de superficie electroactiva menor o un proceso de transferencia de electrones menos eficiente. Además, la separación de los picos es ligeramente mayor en el b) en comparación con el voltamperograma a), lo que indica un proceso más irreversible. Esto podría deberse a que se ha formado una capa de PPy más gruesa o resistiva, o a una deposición más pobre del polímero, ya que como se mencionó anteriormente la forma de síntesis mostró que aplicar una ventana de potencial mayor a la de a) generó mayor electrodeposición sobre el electrodo, provocando tal vez mayor conglomeración de polímero, afectando así la cantidad de sitios activos.

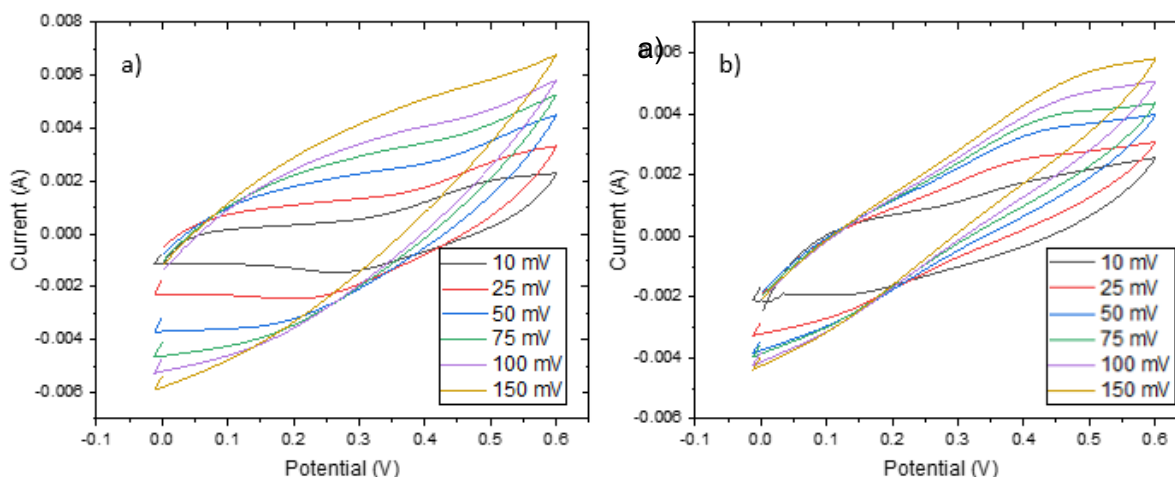


Figura 10. VC de la caracterización de electrodo modificado con PPy en Ferricianuro/ferricianuro 0.01 M, a) PPy 1 y b) PPy 2.

Reducción de nitratos

Se estudiaron los electrodos modificados con PPy en la reducción de nitratos a diferentes concentraciones. Los voltamperogramas de la Figura 11 muestran el comportamiento electroquímico del a) grafito b) PPy 1 y c) PPy 2 frente a la reducción de nitratos. El VC del electrodo de grafito solo muestra una corriente de reducción muy baja y poco definida en presencia de nitratos. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de nitrato (de 0.01 M a 0.05 M), se observa un pequeño aumento en la corriente de reducción, pero el pico es muy amplio y se superpone con la evolución de hidrógeno, el cual ocurre en potenciales más negativos (alrededor de -1.2 V).

Por otro lado, en el b) se observa un pico de reducción de nitratos mucho más pronunciado, que aumenta su magnitud a medida que se incrementa la concentración de nitratos. A pesar del mayor pronunciamiento de la reducción de nitratos, esta señal todavía se solapa con el pico de producción de hidrógeno. Mientras tanto, el voltamperograma c) no se observa aumento en la corriente catódica conforme aumenta las concentraciones de nitrato, si no que se presentan en los mismos valores. También es importante señalar que, a menor concentración de nitratos el pico de intercambio iónico es más pronunciado, lo cual se debe a que hay una mayor interacción entre la especie SO_4^{2-} presente en la solución y la utilizada para el dopaje, compitiendo así con la interacción de los iones nitrato sobre la superficie polimérica.

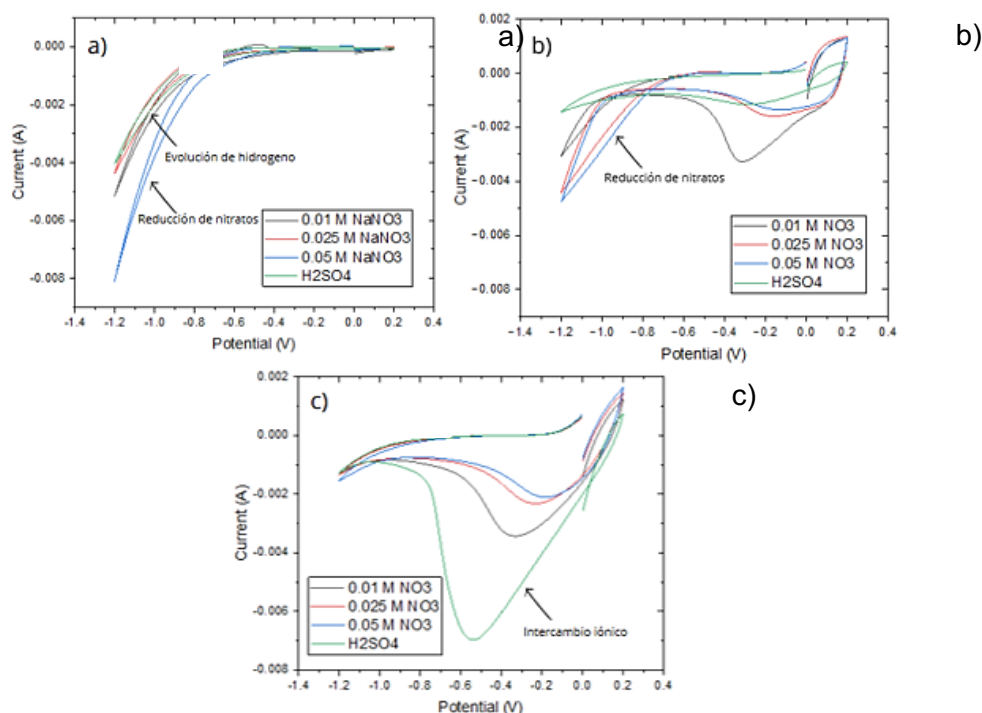


Figura 11. VC de la reducción de nitratos a diferentes concentraciones, a) Grafito solo b) PPY 1 y c) PPY 2.

Almacenamiento de energía

Polimerización y Caracterización del BT y PT

La electropolimerización de los dos monómeros en estudio se llevó a cabo mediante VC, utilizando una disolución de ACN-TEAPF₆ 0.1M como electrolito soporte, y empleando una ventana de potencial de 0 a 1.6V. La Figura 12 a) presenta la respuesta voltamperométrica del BT 6mM, donde se observa el incremento de la corriente anódica a partir de +0.70V, indicando la formación progresiva con cada ciclo de la película del polibitiofeno sobre la superficie del electrodo, con un pico de corriente anódica en aproximadamente +1.0V. Así mismo, la corriente máxima alcanzada es de 2.4mA. El pico catódico correspondiente al polímero depositado se observa en +0.66V. La separación entre los potenciales de oxidación y reducción ($\Delta E_p=0.14V$), sugiere un proceso irreversible, que es característico de muchos sistemas radicalarios de acoplamiento electroquímico^{12,17}.

La Figura 12 b) presenta el voltamperograma cíclico del PT a 30mM. Aunque este monómero requiere generalmente una mayor ventana de potencial para su polimerización, se mantuvieron las mismas condiciones aplicadas para el BT. La oxidación del monómero se observa con un pico anódico a +1.1 V, con la formación de la película con una corriente máxima de 0.75 mA. El pico catódico asociado a la reducción se encuentra a +0.60V, y la diferencia de potencial ($\Delta E_p=0.5V$) indica que el proceso es irreversible, típico de sistemas donde la estabilidad radical o el acoplamiento de especies oxidadas es limitado. Al comparar ambos voltamperogramas, se pone en evidencia que el BT presenta un potencial de oxidación más bajo y genera una mayor corriente, implicando una mayor facilidad para la formación de su polímero bajo las condiciones establecidas. Por el contrario, el PT requiere un potencial más alto y una menor intensidad de corriente, reflejando que se requieren cambios en las condiciones, como un incremento en la ventana de potencial empleada para alcanzar una correcta polimerización. Estas diferencias pueden asociarse a la estructura electrónica que presenta cada monómero y la estabilidad de los radicales que se forman durante la electropolimerización¹².

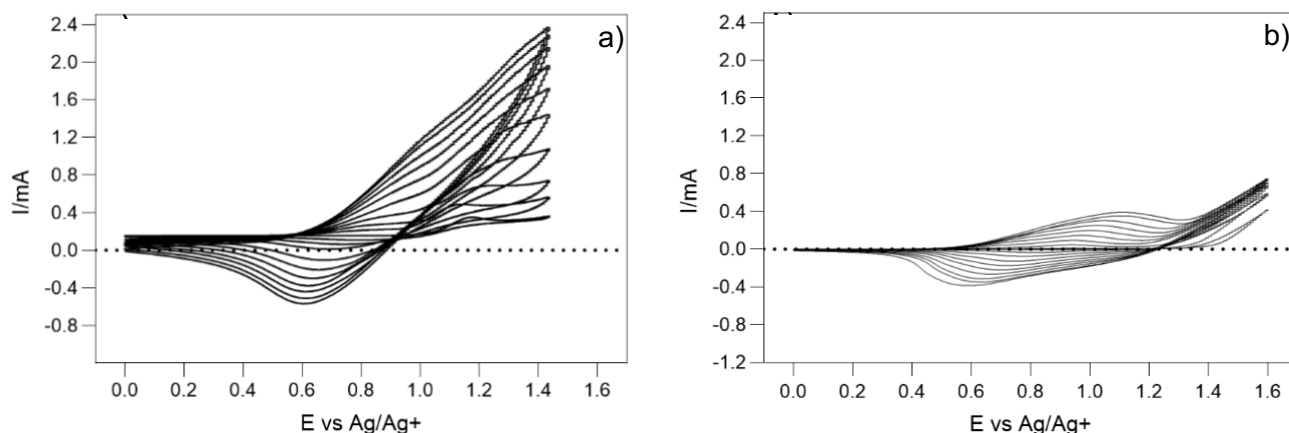


Figura 12. Electropolimerización por VC en ACN-TEAPF₆ 0.1M, a) BT 6mM y b) PT 30mM, 10mV/s a 10 ciclos.

Los electrodos modificados con estos polímeros fueron caracterizados para evaluar su dopaje negativo (dopaje N), empleando las mismas condiciones descritas en la metodología.

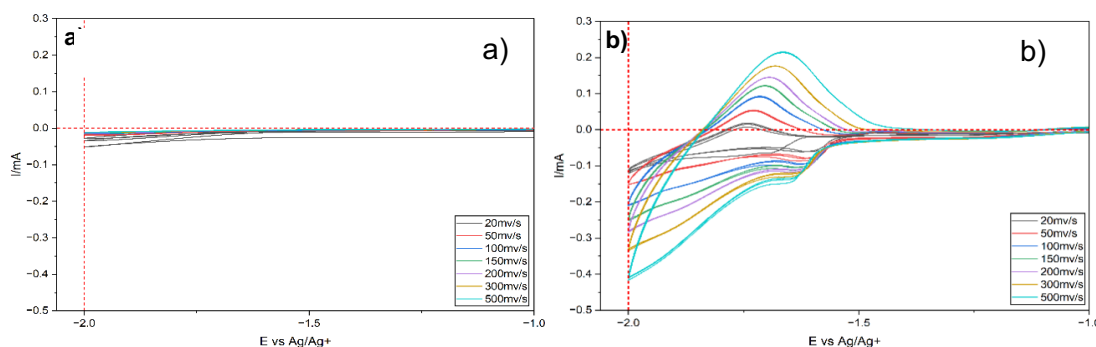


Figura 13. Caracterización por VC en ACN-TEAPF₆ 0.1M, a) BT 6mM y b) PT 30mM, a diferentes velocidades de barrido, 3cl.

La Figura 13 a), corresponde al polímero de BT, se observa un comportamiento aislante, puesto que no hay incremento apreciable de la corriente anódica o catódica, incluso al aumentar las velocidades de barrido, que indique atrapamiento de cargas dentro de la red polimérica formada. Esto sugiere que el BT no presenta dopaje N, por la formación de carbaniones y reacciones secundarias presentes entre el polímero y electrolito.

Por el contrario, la Figura 13 b) que corresponde al polímero de PT, muestra un claro incremento en la corriente tanto anódica como catódica al aumentar la velocidad de barrido, alcanzando valores máximos de +0.20mA y -0.42mA, respectivamente a una velocidad de 500mV/s. Este comportamiento es evidencia de un dopaje N, donde la reducción del polímero genera un exceso de cargas negativas o electrones desarrollando así portadores de carga, los cuales deben ser electroneutralizados mediante la adsorción de contraiones presentes en la solución. Los resultados coinciden con lo reportado en la literatura, donde se mencionan que los polímeros derivados del PT pueden exhibir procesos redox asociados al dopaje negativo^{12,18}.

Copolimerización de BT-PT a diferentes concentraciones

Con base en los resultados individuales obtenidos de la electropolimerización del BT y PT, se planteó la hipótesis de que su copolimerización podría combinar las propiedades de ambos monómeros, por un lado, la facilidad de oxidación y buena formación de película del BT, junto con la capacidad del dopaje negativo del PT. Para ello, se realizaron copolimerizaciones variando las relaciones molares de BT:PT, manteniendo constante la concentración de PT a 30mM, mientras que la de BT fue ajustada para obtener las relaciones de 1:5,1:8,1:10,1:12 y 1:15. La condiciones de electropolimerización fueron las mismas descritas previamente.

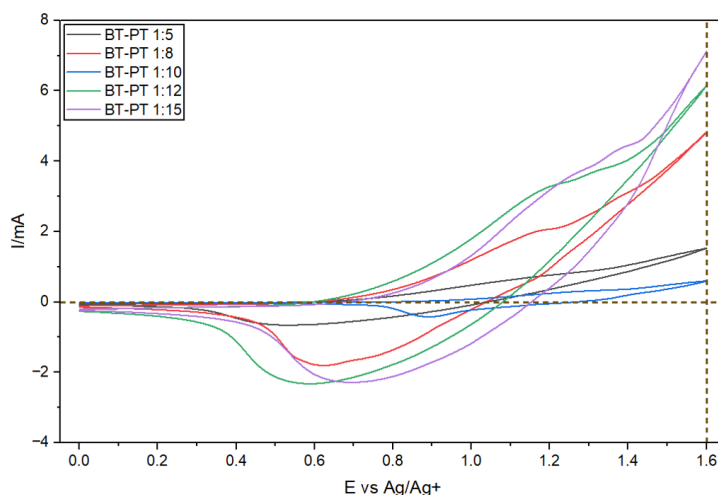


Figura 14. Voltamperograma cíclico de electropolimerización de BT-PT a distintas relaciones molares (ciclo 10) en ACN, 0.1 M TEAPF6 0.1M, 10 mV/s

La Figura 14 muestra el último ciclo de la electropolimerización de cada relación, donde se observa que la relación 1:10 presenta una corriente significativamente menor 0.6mA, indicando una menor formación de película. En contraste, la mayor corriente anódica alcanzada fue de 7.1mA que corresponde a la relación 1:15, es decir, la que contiene la menor concentración de BT. Esto sugiere una mayor formación de película sobre el electrodo bajo estas condiciones.

Tabla 1. Parámetros obtenidos de la copolimerización BT-PT.

Relación molar BT:PT	Nivel de dopado %	Cte. De polimerización
1:5	12.7	3.80
1:8	13.9	9.02
1:10	18.9	1.43
1:12	12.3	4.60
1:15	11.7	15.7

El nivel de dopado (%) es definido como la carga asociada por cada diez unidades monoméricas calculado a partir de la Ec.1, y en la Tabla 1 se observa que se obtuvo el mayor valor para la relación 1:10 con 18.9%, mientras que la relación 1:15 mostró un valor más bajo con 11.7%. Cabe destacar que este nivel de dopado está directamente asociado a la cantidad de cargas disponibles en la estructura del polímero y no con la presencia del dopaje N.

$$\delta = \frac{2Q_c}{Q_{pol} - Q_c} \quad \text{Ec. 1}$$

Respecto a la constante de polimerización (k) que corresponde al valor que describe la velocidad con la que suceden los procesos de polimerización, que incluyen la iniciación, propagación y transferencia de la cadena, e influyen significativamente en las propiedades del polímero generado¹⁹, obtenida como la pendiente de la gráfica de la carga catódica integrada vs número de ciclos; se destaca que la relación 1:15 alcanzó el valor más alto con 15.7, mientras que la 1:10 mostró una constante baja con 1.43.

Los resultados sugieren que, si bien una mayor proporción de PT favorece el crecimiento de la película polimérica, el porcentaje de dopado alcanza su punto máximo a proporciones intermedias. Posiblemente por un equilibrio entre la formación de la cadena y la capacidad de esta para almacenar carga. Sin embargo, también es notorio que el crecimiento del polímero medido por la corriente y su constante de polimerización, así como el nivel de dopado, no siguen una tendencia, resaltando la complejidad del sistema y la influencia de la proporción de monómeros en las propiedades finales del copolímero.

Caracterización de dopaje N, reversibilidad y régimen difusivo

Para evaluar el comportamiento frente al dopaje negativo en las copolimerizaciones e BT-PT, se seleccionó la relación 1:8, ya que mostró un equilibrio en cuanto el nivel de dopado (13.9%), así como una constante elevada de polimerización de 9.02. El estudio se realizó utilizando VC, extendiendo la ventana de potencial hacia valores negativos. Las respuestas voltamperométricas se presentan en la Figura 15, correspondientes a dos ventanas de trabajo: 0 a -2.0V (Figura 15a) y de 0 a -2.1V (Figura 15b). Se utilizan distintas velocidades de barrido, donde se obtiene una corriente máxima de 0.235 mA a un potencial de -1.71V (Figura 15a). Esto indica la presencia de un proceso redox que se atribuye al dopaje N presente en el polímero, mientras que la señal anódica a -2V tiene una corriente de -0.425 mA. En la Figura 15 b) se extiende ligeramente la ventana a -2.1V, donde se observa una ligera disminución de la corriente anódica y catódica. Sin embargo, sigue siendo notoria la presencia del dopaje N, confirmando la capacidad del polímero para aceptar electrones en esta región de potencial.

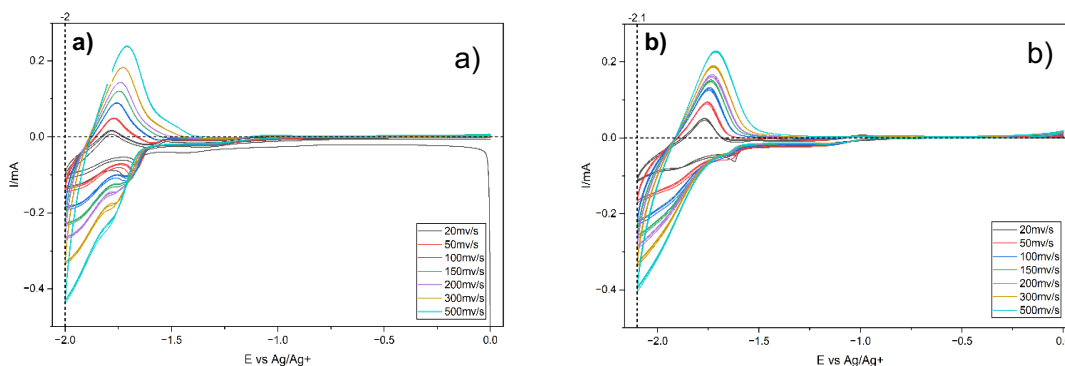


Figura 15. Caracterización del dopaje N por VC en ACN-TEAPF₆ 0.1M, a) 0 a -2V, b) 0 a -2.1V.

Estos resultados demuestran que la copelícula BT-PT 1:8 mantiene la capacidad de dopaje N observable en el PT puro, sin que la incorporación del BT interfiera en este comportamiento. Además, los voltamperogramas sugieren que el proceso es dependiente de la velocidad de barrido, ya que se observa un incremento entre cada una de estas, característica común en polímeros con movilidad electrónica moderada. La obtención de repuesta anódica y catódica definida respalda la estabilidad del material y si posible aplicación en dispositivos electrónicos donde se requiera un dopaje N reversible.

A partir de los picos anódicos (I_{pa}) y catódicos (I_{pc}) observados en los voltamperogramas de la Figura 15, se realizó un análisis del régimen difusivo, el cual describe el modo en que los iones o especies redox se transportan desde la solución hacia el electrodo y viceversa. Este análisis es de relevancia para evaluar la eficiencia de transporte iónico en la película polimérica formada sobre el electrodo, un factor clave en su desempeño como material conductor y de almacenamiento de carga.

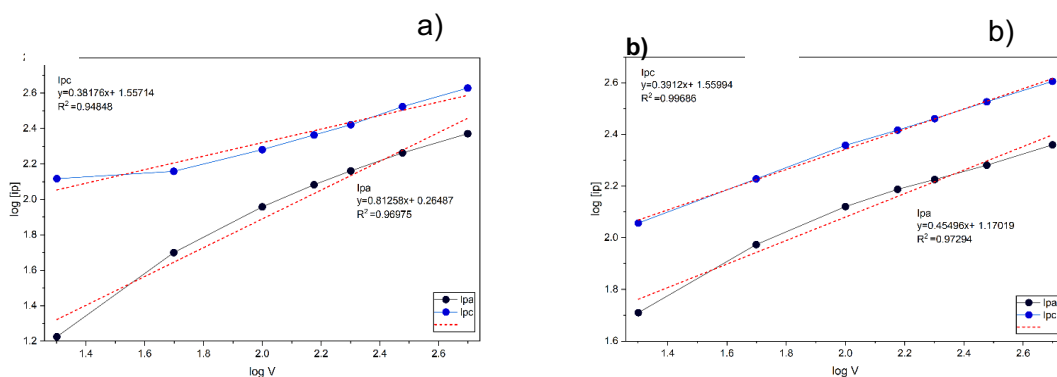


Figura 16. Caracterización del dopaje N por VC en ACN-TEAPF6 0.1M, a) 0 a -2V, b) 0 a -2.1V.

Para determinar el régimen de transporte, se graficó $\log(I_p)$ vs $\log(v)$, Donde I_p es la corriente de pico y V es la velocidad de barrido, las cuales corresponden a las mismas utilizadas en la Figura 15. Esta relación permite identificar si el proceso está controlado por difusión lenta cuando la pendiente se acerca a 0.5 o bien difusión rápida con pendiente cercana a 1.

En la Figura 16 a), corresponde al dopaje negativo caracterizado hasta -2V, la pendiente para I_{pa} fue de 0.81, lo que indica una difusión rápida, relacionada con la entrada de electrones al sistema. En contraste, la pendiente para I_{pc} fue de 0.38, lo que sugiere un proceso de difusión lenta para la extracción de electrones o reintegración de especies desde el polímero a la solución. Por otro lado, en la Figura 16 b), correspondiente a una ventana extendida a -2.1V, se obtuvieron pendientes de 0.45 para I_{pa} y 0.39 para I_{pc} , lo que refleja un régimen difusivo más lento en ambos sentidos, implicando que el transporte de iones dentro y fuera de la película está limitado.

Estos resultados indican que, de forma general, el sistema presenta un comportamiento dominado por la difusión lenta. Este tipo de transporte sugiere que la movilidad iónica dentro de la matriz polimérica es restringida, probablemente debido a impedimentos estéricos que dificultan el acceso de los iones desde el seno de la solución hacia los sitios activos del polímero. Esta limitación afecta la eficiencia del dopaje y desdopaje, y debe ser considerado en el diseño de las aplicaciones que requieren una respuesta rápida y reversible, como lo es el caso de su uso en el almacenamiento de energía²⁰.

Conclusiones

En conclusión, los estudios electroquímicos realizados por voltamperometría cíclica demuestran que la modificación de electrodos de grafito con polipirrol (PPy) mejora significativamente su desempeño electroquímico. La comparación entre dos métodos de síntesis revela diferencias clave donde el electrodo modificado PPy 1 presenta mayor área superficial electroactiva y transferencia de electrones más eficiente que PPy2, la cual muestra menor corriente y mayor separación de picos, sugiriendo un proceso más irreversible debido a una posible sobre deposición del polímero que reduce los sitios activos disponibles. El PPy1 muestra una notable actividad catalítica en la reducción de nitratos, generando un pico de reducción más pronunciado, aunque aún afectado por la interferencia de la producción de hidrógeno. Por otro lado, el PPy 2 presenta un comportamiento peculiar donde la corriente catódica no varía con la concentración de nitratos. Estos resultados indican que, si bien el PPy mejora la eficiencia en la reducción de nitratos, su rendimiento final depende críticamente del método de síntesis y de las condiciones experimentales.

La copolimerización de BT-PT dio lugar a películas poliméricas con mayor estabilidad y una mejor incorporación del dopaje N logrando una modificación sobre el WE de carbón vítreo, en comparación con las obtenidas a partir de los monómeros individuales. En particular, la relación de BT-PT 1:8 mostró resultados favorables en términos de dopaje N, constante de polimerización y nivel de dopado. Esto confirma que la proporción de los monómeros influye significativamente en la formación de películas estables y conductoras. Estos resultados respaldan la hipótesis inicial sobre el impacto de la concentración del BT en el dopaje N. Las distintas pruebas realizadas con diversas proporciones monoméricas demostraron que tanto la concentración, como las condiciones experimentales afectan directamente el proceso de electropolimerización y las propiedades de las películas formadas sobre el electrodo.

Referencias

- [1]. Ibanez, J. G. *et al.* (2018). Conducting Polymers in the Fields of Energy, Environmental Remediation, and Chemical-Chiral Sensors. *Chem Rev*, 118, 4731–4816.
- [2]. Pimpilova, M. (2024). A brief review on methods and materials for electrode modification: electroanalytical applications towards biologically relevant compounds. *Discover Electrochemistry* 2024 1:1 1, 1–20
- [3]. Salinas Sánchez, G. (2018). Electrodos Modificados con Polímeros Conductores de la Familia de los 3,4-alcoxitiofenos para su aplicación como sensores de iones metálicos por medio de voltamperometría de redisolución anódica. (Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. de México).
- [4]. Caballero, A., Elizondo, P., Gómez, I., López-Cortinab, S. & Serrano^a, T. (2017). *Síntesis de polímeros semiconductores derivados de tiofeno por condensación aldólica*.
- [5]. Yi, N. & Abidian, M. R. (2016). Conducting polymers and their biomedical applications. in *Biosynthetic Polymers for Medical Applications*, 243–276 (Elsevier Inc.). doi:10.1016/B978-1-78242-105-4.00010-9.
- [6]. Pang, A. L., Arsad, A., & Ahmadipour, M. (2021). Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review. *Polymers for Advanced Technologies*, 32, 1428–1454. <https://doi.org/10.1002/pat.5201>
- [7]. Le, T. H., Kim, Y. & Yoon, H. (2017). Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polymers*, 9. <https://doi.org/10.3390/polym9040150>
- [8]. Prasad, K. V., Kumar, M., Shkir, M. & Chang, J. H. (2025). A review of carbon-based electrocatalytic electrodes for reducing anionic pollutants in wastewater. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 10. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2025.100928>
- [9]. Oriol, R., Nava, J. L., 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. *J Environ Chem Eng*, 10, 108839.
- [10]. Sarmiento Vela, L. C. (2022). Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en polipirrol (PPY) con dopaje de aleaciones DBS y PSS. (Universidad Nacional Abierta y a Distancia - UNAD, Bogotá).
- [11]. Ferraris, J. P., Eissa, M. M., Brotherston, I. D., Loveday, D. C. & Moxey, A. A. (1998). *Preparation and Electrochemical Evaluation of Poly (3-Phenylthiophene) Derivatives: Potential Materials for Electrochemical Capacitors 1*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 459.
- [12]. Dubé, M. A., Saldívar-Guerra, E. & Zapata-González, I. (2013). *Copolymerization. Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. (John Wiley & Sons, Inc.).
- [13]. Laforgue, A., Simon, P., Sarrazin, C. & Fauvarque, J.-F. (1999). *Polythiophene-Based Supercapacitors*. *Journal of Power Sources*, 80 [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00258-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00258-4)
- [14]. Garfias-García, E., Romero-Romo, M., Ramírez-Silva, M. T., Morales, J. & Palomar-Pardavé, M. (2010). *Electrochemical Nucleation of Polypyrrole onto Different Substrates*. *Int. J. Electrochem. Sci*, 5. www.electrochemsci.org
- [15]. Martins, N. C. T., Moura e Silva, T., Montemor, M. F., Fernandes, J. C. S. & Ferreira, M. G. S. (2008). Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on aluminium alloy 6061-T6. *Electrochim Acta* 53, 4754–4763.
- [16]. Cortes Montañez, M. T. (2017). Estudio de la síntesis electroquímica de películas de polipirrol con capacidad de intercambiar lantano. (Universidad de los Andes, Bogotá).
- [17]. Çirimi, D., Aydin, R., & Köleli, F. (2015). The electrochemical reduction of nitrate ion on polypyrrole coated copper electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 736, 101–106
- [18]. Zhang, Y. *et al.* (2024). Ultra-Stable High-Capacity Polythiophene Derivative for Wide-Potential-Window Supercapacitors. *ACS Appl Mater Interfaces*, 16, 22571–22579.

- [19]. Radical polymerization. *Chemical and Engineering News*, 80 36. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.01346-1> (2002).
- [20]. Castrillejo, Y., & Barrado, E. (2016). Introducción al Estudio de Procesos Electroquímicos para Trabajos de Fin de Grado (TGF) o de máster (TFM).