



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

“SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE
POLIANILINA EN EL LÍQUIDO IÓNICO
HEXAFLUOROFOSFATO DE 1-HEXIL 3-
METILIMIDAZOLIUM.”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

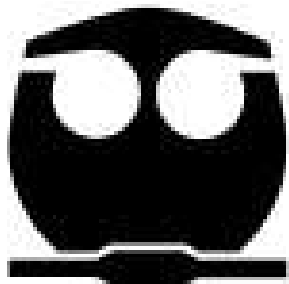
**MAESTRO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA - MATERIALES**

P R E S E N T A :

**I. Q. M. JOSUÉ MAURICIO BECERRIL
GONZÁLEZ**

TUTOR:
Dr. PEDRO ROQUERO TEJEDA

2011





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. GIMENO SECO MIQUEL

Secretario: Dra. OCAMPO FLORES ANA LILIA

Vocal: Dr. SOSA HERNÁNDEZ ELICEO

1er. Suplente: Dr. VIVALDO LIMA EDUARDO

2do. Suplente. Dr. ROQUERO TEJEDA PEDRO

Lugar donde se realizó la tesis:

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO E.

LABORATORIO 222: LABORATORIO DE INGENIERÍA ELECTROQUÍMICA.

TUTOR DE TESIS:

Dr. ROQUERO TEJEDA PEDRO

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todas las personas e instituciones que me han ayudado a completar mi desarrollo académico y profesional.

De manera muy particular agradezco al Dr. Pedro Roquero Tejeda por abrirme las puertas de su grupo de investigación, por las constantes y fructíferas sesiones de discusión de trabajo, pero sobre todo por el apoyo en estos últimos años de mi formación académica, mismo que me ha ayudado a moldear muchas ideas y a forjar planes para el futuro.

Reconozco los invaluable comentarios, sugerencias y correcciones de los miembros del jurado asignado al presente trabajo y que permitieron que este escrito haya sido desarrollado de forma satisfactoria: el Dr. Miquel Gimeno Seco, la Dra. Ana Lilia Ocampo Flores, el Dr. Eliceo Sosa Hernández, el Dr. Eduardo Vivaldo Lima y el Dr. Pedro Roquero Tejeda.

Doy las gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), que a través de su Programa de Becas para Estudios de Posgrado me otorgó el beneficio económico para desarrollarme dentro del programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, y en otros ámbitos.

Manifiesto mi agradecimiento a los técnicos Iván Puente y María Cecilia Salcedo -pertenecientes a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química- por los servicios prestados durante el desarrollo experimental de este trabajo; así como al Dr. Miquel Gimeno por el apoyo recibido durante la fase experimental con respecto a la purificación de los reactivos utilizados y los productos obtenidos.

Por último –pero no por ello con menor importancia- agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, que a través de sus programas de Posgrado, Licenciatura y Bachillerato crearon el molde de lo que soy ahora dentro y fuera del ámbito académico y profesional. Espero ser digno de todos los regalos que me ha brindado esta generosa institución.

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado con gran cariño y profundo respeto a mis Padres: Los señores Manuel Becerril Orozco y Rosa María González Chávez; es tanto el apoyo que he recibido de ellos a lo largo de mi vida que me es imposible resumirlo todo en una pequeña dedicatoria. Muchas gracias Papá y Mamá.

También dedico este trabajo a mis hermanos: Manuel y Ricardo y a sus respectivas familias. E igualmente a todos mis familiares: mis abuelos, tíos, tías, primos, primas, sobrinas; así como a mis amigos... no se alcanzan a imaginar lo mucho que han influido en mi vida.

Mauricio.

ÍNDICE

RESUMEN.....	i
OBJETIVO.....	ii
Objetivos Específicos.....	ii
1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 Antecedentes.....	2
1.2 Polímeros conductores.....	3
1.2.1 Polianilina.....	6
1.3 Líquidos iónicos.....	12
1.3.1 Líquidos iónicos como electrolitos.....	17
1.3.1.1 Aplicaciones.....	20
1.3.1.2 Síntesis electroquímica de polímeros conductores en líquidos iónicos.....	22
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	26
2.1 Reactivos, material y equipo.....	26
2.2 Estudios realizados.....	27
2.2.1 Determinación de la ventana electroquímica de trabajo del líquido iónico HMIMPF₆.....	29
2.2.2 Síntesis de polianilina en el líquido iónico HMIMPF₆.....	29
2.2.3 Caracterización de las películas obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido.....	31
2.2.4 Caracterización de los reactivos y productos por Espectroscopía de Infrarrojo.....	32
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
3.1 Determinación de la ventana electroquímica de trabajo del líquido iónico 1-hexil 3-metilimidazolium en presencia de un electrodo de acero inoxidable ASM 304.....	34
3.2 Polimerización electroquímica de anilina en presencia del líquido iónico 1-hexil 3-metilimidazolium.....	36
3.3 Caracterización del depósito obtenido por Microscopía Electrónica de Barrido.....	47
3.4 Caracterización del electrolito por Espectroscopía de Infrarrojo..	49
3.5 Consideraciones finales.....	53

4. CONCLUSIONES.....	57
Referencias Bibliográficas.....	59

RESUMEN

En el presente estudio se realizó la síntesis electroquímica de polianilina (PANI) en el líquido iónico hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio (abreviado HMIMPF₆) usando acero inoxidable ASM 304 como electrodo de trabajo. Utilizando la información publicada en la literatura con respecto a la síntesis de polianilina en medios acuosos y los escasos trabajos publicados sobre la síntesis de polímeros conductores en líquidos iónicos, se propuso una serie de pruebas para establecer los parámetros que permitieran la obtención de polianilina en su forma conductora.

Se realizaron pruebas de voltamperometría lineal para determinar la ventana electroquímica de trabajo del líquido iónico HMIMPF₆ en presencia de electrodos de acero inoxidable ASM 304 y de esa forma se determinó que dicha ventana se encuentra en valores de potencial de entre -2.0 y 2.0 volts vs $E_{Ag+/Ag}$.

Se eligió utilizar la aplicación de barrido de potencial en ciclos como método de síntesis de polianilina, utilizando mezclas de HMIMPF₆ y anilina como medio de reacción. Se estudiaron los efectos de la amplitud de la ventana electroquímica, de la relación en masa anilina/líquido iónico, de la rapidez de barrido de potencial y de la temperatura, y específicamente los efectos que estos parámetros tienen en el aumento de la corriente de los picos anódicos de los voltamperogramas.

Se encontró que, con cada ciclo sucesivo, la corriente eléctrica de los picos anódicos característicos de la síntesis de PANI aumenta, cuando se emplea una alta concentración de monómero en el electrolito, en una ventana electroquímica comprendida entre -1.5 y 1.5 V vs $E_{ag+/Ag}$, y con una baja temperatura del medio de reacción.

Se realizó la caracterización de los depósitos de PANI obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido y la caracterización del electrolito producto de la síntesis por medio de Espectroscopía de Infrarrojo. Los resultados sugieren la presencia de un depósito irregular de polímero de baja adherencia con remanentes de HMIMPF₆. Con la información obtenida se propuso la modificación del método experimental utilizado con el objetivo de obtener polianilina en su forma conductora.

OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es establecer la viabilidad de la síntesis electroquímica de PANI sobre electrodos de acero inoxidable ASM 304 a partir de un medio de reacción compuesto del líquido iónico HMIMPF₆ y anilina, así como explorar si es posible obtener un depósito de polianilina en su forma conductora, que incorpore el ión hexafluorofosfato como *dopante* de la cadena del polímero.

Objetivos Específicos

1. Establecer el valor de la ventana electroquímica de trabajo del sistema: HMIMPF₆ en presencia de electrodos de acero inoxidable ASM 304.
2. Establecer los parámetros en los cuales ocurre la polimerización de anilina por aplicación de ciclos de potencial en un medio de reacción donde HMIMPF₆ actúa como electrolito soporte.
3. Estudiar el efecto de la temperatura, la composición del electrolito y la rapidez de barrido en la polimerización de anilina con HMIMPF₆ como electrolito soporte.
4. Estudiar las características de los productos de la reacción por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Infrarrojo.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Tradicionalmente los materiales conductores y semiconductores utilizados para diversas aplicaciones tecnológicas se han elaborado a partir de materiales inorgánicos debido a las propiedades eléctricas intrínsecas de algunos de estos. Durante la primera mitad del siglo XX era inconcebible pensar en utilizar materiales orgánicos como conductores, y es que estos presentaban excelentes propiedades como aislantes de carga eléctrica. Es gracias a los trabajos de H. Shirakawa, E.J. Louis, C.J. Chiang y A.J. Heeger a finales de la década de los 70 que la comunidad científica se interesó en los polímeros como conductores eléctricos [1]. Con el creciente interés por el estudio de polímeros como el poliacetileno, politiofeno, polipirrol y polianilina en sus formas conductoras también se ha visto incrementado el número de aplicaciones de estos materiales en diferentes campos.

Así, mientras la cantidad de aplicaciones de los polímeros conductores va en aumento, también los métodos de síntesis de éstos han ido cambiando con el tiempo: de la síntesis química a la síntesis electroquímica en líquidos iónicos, todos estos métodos se han desarrollado en virtud de que la tecnología así lo demanda.

La síntesis de polianilina (PANI) ha sido tema de estudio desde la década de los 70. Actualmente no se cae en la exageración al aseverar que la síntesis electroquímica de este material es el método más conveniente para su estudio debido al control que se tiene sobre el proceso [2]. En la síntesis electroquímica de PANI influyen diversas variables; parte del proceso por el cual este polímero alcanza conductividad eléctrica con valores metálicos tiene que ver con el fenómeno denominado "dopado", y hoy día existen tantas formas de obtener polímeros conductores como tratamientos de dopado han sido desarrollados. El

dopado es la inclusión de iones en la estructura del polímero mediante interacciones electrostáticas, que dan estabilidad química a la estructura de la macromolécula e incrementan su conductividad intrínseca.

De igual forma que ha crecido el interés por los polímeros conductores en los últimos años, los líquidos iónicos (sales fundidas a temperatura ambiente) han captado la atención de la comunidad científica debido a sus convenientes propiedades como electrolitos. Se han llevado a cabo diversos estudios sobre el comportamiento electroquímico de polímeros conductores en presencia de líquidos iónicos [3]. No obstante, existen relativamente pocos reportes escritos sobre la síntesis de este tipo de polímero en líquidos iónicos.

En las siguientes secciones se presenta brevemente una revisión bibliográfica general para el caso de los polímeros conductores y la polianilina, mientras que se aborda el tema de los líquidos iónicos desde el punto de vista de la electroquímica, a manera de marco teórico de referencia para el trabajo "síntesis electroquímica de polianilina en el líquido iónico hexafluorofosfato de 1-hexil 3-metil imidazolium".

1.2 Polímeros conductores

Conducir la electricidad es una propiedad de los materiales que usualmente se asocia con materiales inorgánicos. Entre éstos, los metales y los semiconductores inorgánicos son los más comúnmente utilizados en diversas aplicaciones tecnológicas, entre las que destacan la fabricación de dispositivos electrónicos [1]. Por el contrario, los materiales orgánicos como los polímeros sintéticos clásicos (poliestireno, polietileno, etc.) han sido utilizados comúnmente como dieléctricos y son sus propiedades aislantes las que igualmente les han conferido gran importancia en el desarrollo de la tecnología eléctrica; y es que a diferencia de los materiales conductores la mayoría de los polímeros no poseen electrones libres que transporten carga eléctrica al estar compuestos por cadenas de carbono en que los átomos están enlazados de

forma covalente, con 4 electrones de valencia ocupados y una amplitud importante de la banda prohibida (band gap).

Los descubrimientos de Heeger, Shirakawa y MacDiarmid durante la década de los setenta, que indicaban la existencia de polímeros (inicialmente poliacetileno) capaces de alcanzar valores de conductividad similares a las de los semiconductores, fueron el punto de partida para el desarrollo de otros polímeros con propiedades eléctricas similares. No obstante, no fue sino hasta el año 2000 –mismo en el que estos 3 investigadores recibieron el premio Nobel de Química [4]- cuando por medio de un proceso adicional a la síntesis de poliacetileno se logró que este material alcanzara una conductividad eléctrica con valores metálicos; el proceso en cuestión se denominó “dopaje” (dado que el tratamiento para aumentar la conductividad del poliacetileno consistía en oxidar el polímero al vaporizar cloro, bromo o yodo, tratamiento homónimo al llevado a cabo en semiconductores inorgánicos) y consiste en romper el balance electrónico presente en la macromolécula.

Un semiconductor es un material conjugado con un completo balance de cargas, lo cual significa que posee una brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, espacio conocido como banda prohibida, entre 1 y 3 electrón-volt (eV), mientras que en los polímeros conductores este valor varía entre 2 y 3 eV. Al romperse el balance electrónico, ya sea por reducción o por oxidación, la cantidad de portadores de carga aumenta y, por consiguiente, la conductividad del material cambia en varios órdenes de magnitud, mientras que la electroneutralidad de un polímero conductor dopado se mantiene al incorporar contraiones a la cadena del mismo. Así, los polímeros sintéticos como la polianilina, el politiofeno y el polipirrol (los primeros electropolímeros básicos, figura 1) al ser sometidos a un proceso de dopaje adquieren conductividades eléctricas superiores a las presentadas por los semiconductores inorgánicos.

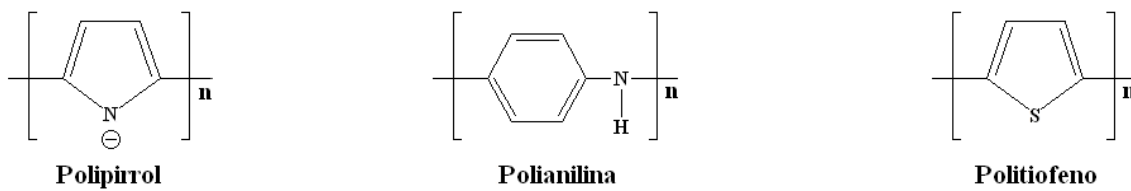
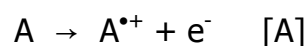


Figura 1. Principales polímeros conductores.

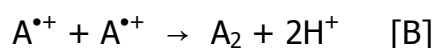
La síntesis de polímeros conductores se puede llevar a cabo por vía química o por vía electroquímica. Una síntesis química implica, por ejemplo, una polimerización por condensación (sustitución de moléculas pequeñas – generalmente H₂O- para unir monómeros) mientras que una síntesis electroquímica es una reacción de adición radical-radical que se realiza por medio de la oxidación anódica del monómero. La oxidación del monómero promueve la formación de un radical-catión usualmente llamado “polarón” que eventualmente formará una cadena. Debido a la sencillez del proceso -que generalmente se lleva a cabo bajo temperatura y presión ambientales- normalmente es preferible realizar una síntesis electroquímica de polímeros conductores, teniendo en cuenta además que tanto la síntesis como el dopaje del material pueden realizarse simultáneamente durante un experimento.

El mecanismo de síntesis electroquímica de polímeros comienza con la oxidación del monómero a un radical catión (polarón):

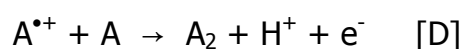


A partir de ese momento se teoriza que la polimerización puede llevarse a cabo por 2 mecanismos [5, 6]:

1. Policondensación de polarones:



2. Radical catión con monómero:



Tanto la formación de una película sobre un electrodo como la oxidación de la misma son procesos que ocurren de manera simultánea puesto que el potencial al que se oxida el monómero es siempre mayor al requerido para oxidar el polímero que va creciendo.

1.2.1 Polianilina

A pesar de que su descubrimiento data del año de 1862 –y en aquel entonces se le denominaba como anilina negra o negro de anilina- cuando el químico H. Letheby publicó el artículo “Sobre la producción de una sustancia azul por medio de la electrólisis de sulfato de anilina” para el *Journal of The Chemical Society* (J. Chem. Soc., 1862, 15, 161-163 [7]), el interés científico por la polianilina no se acentuó sino hasta años recientes cuando otros polímeros conductores ya habían capturado el interés de la comunidad científica. La polianilina, al igual que otros polímeros conductores como el politiofeno y el polipirrol poseen una gran variedad de aplicaciones debido a su alta conductividad eléctrica, bajo peso y sus propiedades químicas (estable a temperatura ambiente, fácil procesado). La polianilina es especialmente atractiva entre los otros debido a que es relativamente más barata de producir que otros polímeros conductores además de que posee diferentes estados de oxidación y diferentes propiedades originadas a partir de su proceso de dopaje.

De acuerdo con diferentes fuentes [8], la definición más acertada sobre la polianilina (PANI) es la de un grupo de materiales obtenidos a partir de la polimerización oxidativa de anilina; este material posee 4 diferentes estados de oxidación que se identifican de acuerdo con el número de anillos quinoide y benzenoide que presentan así como por el color de cada uno de estos.

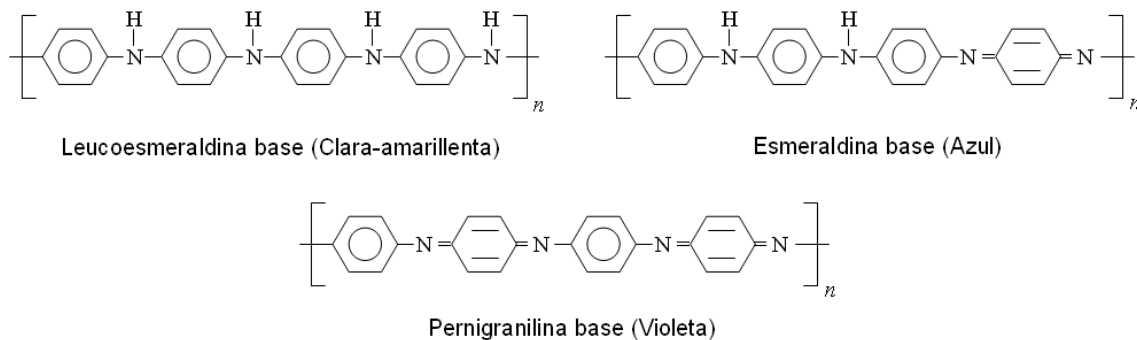


Figura 2. Polianilina, formas no conductoras [5].

Las formas de la PANI identificadas como no conductoras (Figura 2) son la leucoesmeraldina base, forma totalmente reducida; la esmeraldina base, forma parcialmente oxidada; y la pernigranilina base, forma totalmente oxidada. La esmeraldina sal (Figura 3) es también una forma parcialmente oxidada, no obstante es la única altamente conductora; la esmeraldina sal puede presentar 2 organizaciones dependiendo de la forma en la cual se oxide el polímero: como polarón o como bipolarón, siendo el primer caso cuando se forma un radical catión y se incorpora a lo largo de la cadena de polímero mientras que para el segundo caso se forman dicationes. La esmeraldina sal como polarón implica que el polímero posee cargas deslocalizadas y que, por tanto, el material alcanza valores de conductividad metálicos. Cuando aumenta el grado de oxidación se forman bipolarones, esto conlleva como efecto un aumento en los valores de conductividad del material hasta un máximo, puesto que de continuar la desprotonación se estaría formando la esmeraldina base.

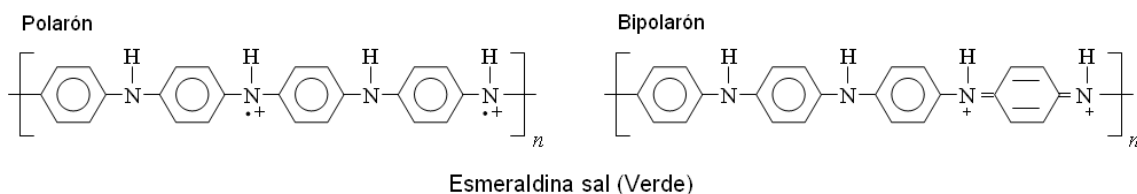


Figura 3. Polianilina, forma conductora [5].

La esmeraldina sal puede obtenerse por la protonación de la esmeraldina base o por la oxidación de la leucoesmeraldina base y ello se logra por la exposición a ácidos o por dopado oxidativo, respectivamente. De ello se infiere

que la forma conductora se sintetiza fácilmente en medios ácidos [9,10]. No obstante, la esmeraldina sal sintetizada en ácidos inorgánicos no puede ser disuelta o fundida por debajo de su temperatura de descomposición [11].

La síntesis de polianilina se puede llevar a cabo tanto por métodos químicos como por métodos electroquímicos; los primeros carecen de un control preciso en las condiciones de reacción y la síntesis implica la formación de subproductos (polimerización parcial homogénea) y la generación de desechos químicos variados que requieren procesos de purificación del polímero formado [7], mientras que, en la síntesis electroquímica de polianilina sobre electrodos inertes (generalmente Pt, Au, Ag), el polímero sintetizado se adhiere a la superficie del sustrato metálico.

De entre las técnicas electroquímicas que pueden utilizarse para la síntesis de polianilina en su forma conductora se encuentran métodos potencioestáticos, galvanostáticos y potenciodinámicos; de estos últimos la aplicación de ciclos de potencial es la herramienta más utilizada por diferentes grupos de investigación debido tanto a la información que puede sustraerse por este método como por las propiedades superiores que adquieren las películas sintetizadas en términos de adhesión, uniformidad y propiedades ópticas [12]. La Figura 4 muestra el voltamperograma cíclico del crecimiento de una película de polianilina, el incremento de la corriente con cada ciclo indica el incremento de la superficie de la película sintetizada sobre un electrodo.

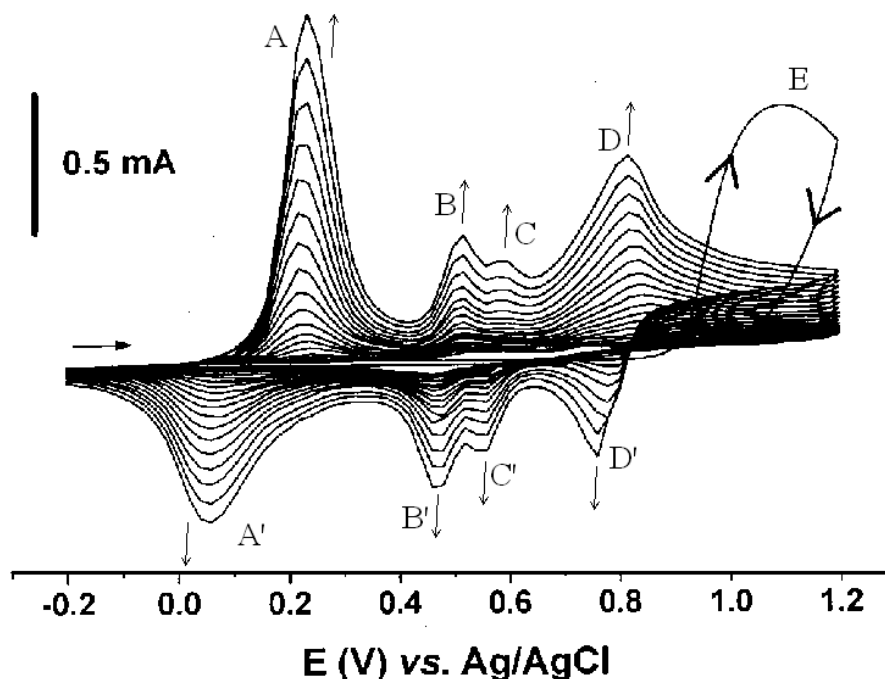


Figura 4. Voltamperograma cíclico de síntesis de una película de polianilina sobre un electrodo de oro en medio ácido: H_2SO_4 , anilina. [13]

En la síntesis electroquímica de polianilina se puede apreciar la oxidación de anilina alrededor de 1V vs. Ag/AgCl durante los primeros ciclos de potencial. En la figura 4 este fenómeno se encuentra marcado en el pico anódico "E", mismo que va desapareciendo con cada ciclo sucesivo. Este voltamperograma muestra también 4 pares de picos, siendo A/A' y D/D' los picos principales y los B/B' y C/C' los picos menores intermedios. El pico anódico "A" se asigna al paso a la forma conductora del polímero, es decir Leucoesmeraldina/Esmeraldina con la formación de polarones; dado que la formación de bipolarones no involucra transferencia de carga no es posible ver este fenómeno en el voltamperograma. El pico "D" manifiesta el paso a la forma completamente oxidada de la polianilina (esmeraldina/permigranilina), aunque también se cree que en esta zona se encuentra la formación de dicationes. Cuando el pico "E" desaparece del voltamperograma se ha observado que a valores de potencial superiores al del pico "D" existe un incremento en el peso del depósito, por lo cual se piensa que el crecimiento del polímero está condicionado por la cantidad de la especie oxidada que se genera en este pico anódico. Los picos B/B' y C/C' originalmente eran asociados a la formación de productos de degradación tales como los

pares redox p-quinona/p-hidroquinona y p-quinoidina/p-aminofenol, no obstante Hong S-Y *et. al.* [9] asignaron a estos picos la oxidación de especies diméricas p-aminodifenilamina (B/B') y bencidina (C/C'), mismos que han sido identificados como los principales intermediarios en la reacción de polimerización de anilina en medio ácido [9,5].

Como se señaló en la sección anterior, durante la electrosíntesis de la polianilina en su forma conductora también se lleva a cabo el proceso de dopaje del polímero al mismo tiempo. El contraión o anión dopante puede ser un ion inorgánico como el SO_4^{2-} o incluso moléculas orgánicas de gran tamaño. Los medios de reacción son generalmente solventes inorgánicos como el acetonitrilo, nitrobenzeno o nitrometano, aunque también se utilizan medios acuosos, por ejemplo disoluciones de ácidos como H_2SO_4 , H_3PO_4 . Pese a que las propiedades de un polímero conductor siempre se verán afectadas por la temperatura, presión o presencia de impurezas; son las condiciones de la síntesis, es decir la densidad de corriente, concentración del electrolito y el anión dopante las que determinarán la calidad del polímero obtenido; la corriente del pico A –que representa el paso de leucoesmeraldina a esmeraldina- tiende a aumentar cuando la carga del anión dopante disminuye, sin ser el tamaño del ión un efecto importante durante la polimerización [14]. Otro efecto del anión dopante en un polímero conductor es la afectación en la rapidez de crecimiento de la película; los contraiones que tienden a ser hidrofóbicos promueven crecimientos lentos, de igual forma la disminución de la concentración de anilina y la disminución de la temperatura del sistema presentan este mismo efecto. La importancia de este hecho es que un crecimiento lento genera películas lisas, compactas, de distribución uniforme sobre la superficie de un sustrato y con mejor adherencia, mejorando así la conductividad del material [5].

La espectroscopía de infrarrojo es una de las técnicas analíticas utilizadas para la identificación de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, y que resultan de gran utilidad en estudios como este, debido a ello a continuación se mencionarán algunas de sus características más importantes por su relación

con la presente investigación. Literalmente “infrarrojo” es el término utilizado para denominar a la región del espectro electromagnético contigua al rojo del espectro visible; las longitudes de onda del infrarrojo se encuentran entre 750 nm y 1 mm. En la espectroscopía de infrarrojo el número de onda ($1/\lambda \text{ cm}^{-1}$) permite la identificación de una sustancia utilizando el infrarrojo medio o fundamental, mismo que se encuentra entre 4000 y 400 cm^{-1} . El espectro infrarrojo de la anilina presenta dos bandas y un hombro mismos que son comunes a todas las aminas primarias (Figura 5). En el caso de la anilina las primeras se presentan en 3442 y 3360 cm^{-1} , la polianilina por el contrario sólo presenta una banda entre 3700 y 3300 cm^{-1} [5].

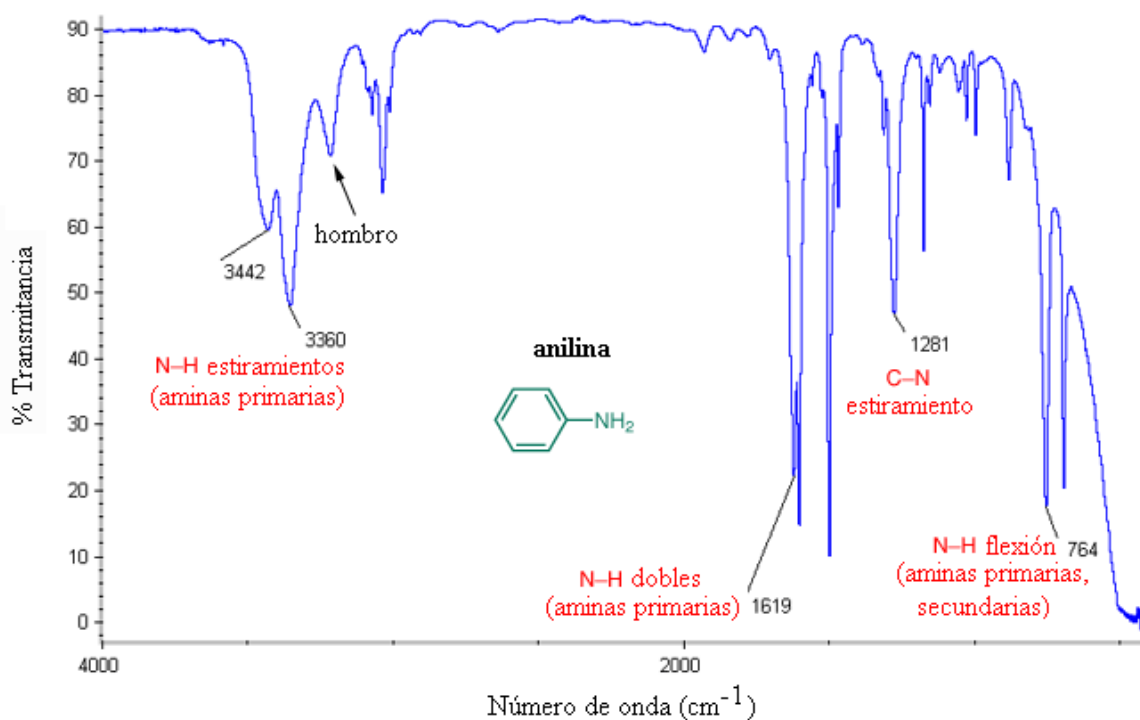


Figura 5. Espectro Infrarrojo de la anilina [15].

En la Figura 6 se observa la región llamada de “huella digital” del espectro infrarrojo de la polianilina. En 1600 y 1500 cm^{-1} se observan dos bandas que se asignan al estiramiento vibracional -C=C- en los anillos quinoide y bencenoide, respectivamente. Las bandas en 1380 y 1320 cm^{-1} se asignan al enlace C-N, de las aminas aromáticas secundarias. La banda en 1125 suele asignarse a la

unidad quinoide dopada en la polianilina: $B-NH^+=Q$ y por tanto se le asocia con la existencia de la forma esmeraldina sal [16].

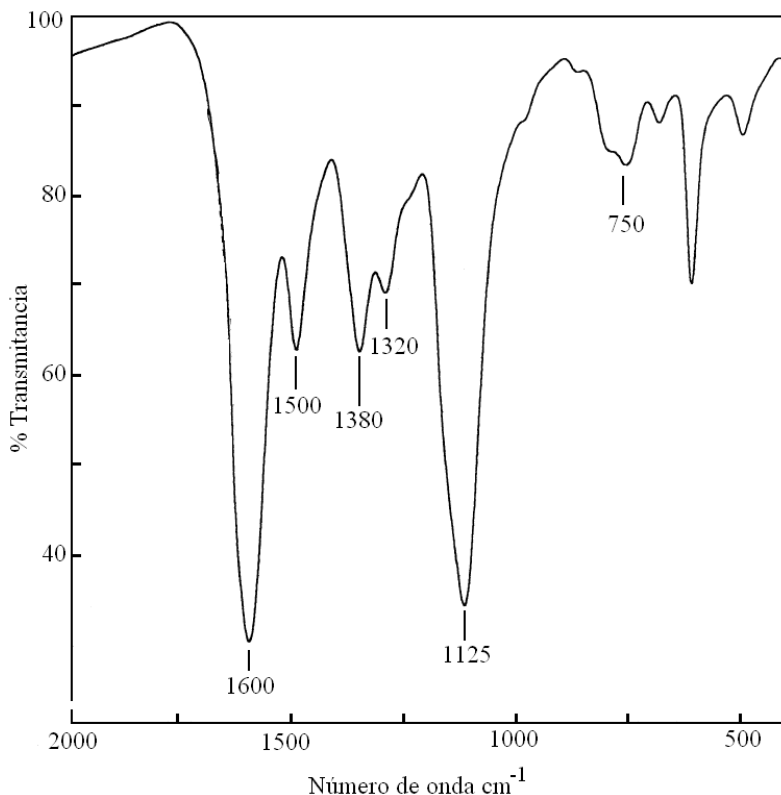


Figura 6. Espectroscopia de infrarrojo de PANI-SO₄²⁻. [17]

1.3 Líquidos Iónicos

Se conoce como líquidos iónicos a las sales fundidas a temperatura ambiente. En la actualidad los líquidos iónicos son reconocidos como solventes adecuados de acuerdo con la filosofía de la "química verde" (también denominada química sustentable) debido a que se trata de reactivos no volátiles y no inflamables empleados cada vez más en la síntesis de diferentes compuestos orgánicos. Su presencia favorece significativamente la rapidez y selectividad de algunas reacciones. En general, permiten obtener mejores resultados experimentales que con numerosos solventes convencionales [3,18,19]. Además de esto,

generalmente son muy estables y su separación de otras moléculas suele ser sencilla, por lo que pueden ser empleados como solventes y recirculados durante muchos ciclos de operación en procesos químicos.

Los electrolitos clásicos se obtienen de la disolución de sales en solventes moleculares. Estos sistemas están constituidos por iones solvatados, sus combinaciones neutras o con carga y moléculas de solvente. Por otra parte, una sal puede fundirse al proveerle calor para contrarrestar la energía de red cristalina de la misma. Este tipo de sistemas, denominado como sal fundida o líquido iónico (IL por sus siglas en inglés) está formado por iones y sus combinaciones, libre de moléculas de solvente. Relativamente altos puntos de fusión de diferentes sales determinan el rango de temperaturas en los que se encuentran los líquidos iónicos tradicionales. Estas temperaturas pueden disminuirse por adición de otras sales, formando un eutéctico. Incluso en estos casos se requiere de una cantidad de calor considerable para mantener al sistema en fase líquida. Por otro lado, las sales que se mantienen líquidas a temperatura ambiente, o incluso por debajo de esta temperatura, forman una nueva clase de líquidos usualmente llamados líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTIL por sus siglas en inglés: *Room Temperature Ionic Liquids*). Sus propiedades fisicoquímicas son las mismas que las de las sales fundidas tradicionales, pero la practicidad de su mantenimiento o de su manejo son suficientes para hacer una distinción de éstos.

El primer líquido iónico a temperatura ambiente descubierto parece haber sido el nitrato de etil amonio, $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$, descrito al inicio del siglo XX (1914) [20]. A mediados del siglo pasado (1948) fue patentado el primer líquido iónico a temperatura ambiente basado en el anión cloro aluminato [21]. En 1963 fue descrito un sistema similar, basado en el anión cloro cuprato, CuCl_2^- , y el catión tetra alquil amonio, obtenido de la mezcla de cloruro cuproso (CuCl) y cloruro de tetra alquil amonio [22]. Para 1967 se publicó la aplicación de benzoato de tetra-n-hexilamonio como solvente [23]. Los líquidos iónicos basados en el catión tetra alquil amonio y el anión cloro aluminato han sido

estudiados exhaustivamente desde finales de los 70, siguiendo los estudios publicados por Osteryoung [34]. La investigación sistemática de los cloroaluminatos como solventes se llevó a cabo en los 80. El líquido iónico más estudiado de este tipo aparentemente es el cloroaluminato de dialquilimidazolio. Para la década de los 90 se describieron nuevos líquidos iónicos con base en el catión 1-etil-3-metilimidazolio y el anión tetrafluoroborato [3]. Durante la última década se ha registrado un incremento en el número de nuevos líquidos iónicos, preparados y/o utilizados como solventes [3].

Se ha observado que los líquidos iónicos a temperatura ambiente tienden a presentar una diferencia importante entre su punto de fusión y la temperatura a la que éstos solidifican –aún cuando termodinámicamente ambas temperaturas deberían ser idénticas- sin importar cuál es el catión y/o el anión que lo componen (Galiński *et al.* [3]). La diferencia reportada entre los puntos de fusión y solidificación puede ser tan alta como 200 °C, como es el caso del [PrMeIm][Cl] (cloruro de propil metilimidazolio). El punto de fusión de esta sal se encuentra por encima de la temperatura ambiente (60 °C), mientras que el punto de solidificación es de -140 °C, lo cual sugiere que esta sal puede ser líquida a temperatura ambiente [25]. Este comportamiento tiende a ser muy usual. Como resultado, el mismo compuesto puede ser descrito a temperatura ambiente como si se tratara de un sólido o un líquido. Existen más puntos de fusión reportados en la literatura que temperaturas de solidificación de líquidos iónicos. Incluso algunos autores no dan información de ninguno de estos datos; simplemente indican si una sal es líquida o no. Como ejemplo se encuentra el caso del [BuMeIm][Br] (Bromuro de butil metilimidazolio), el cual es presentado como una sal sólida [26] o como un líquido iónico a temperatura ambiente [27], sin existir datos sobre los puntos de fusión o solidificación de esta sustancia [3].

Durante mucho tiempo se supuso que los líquidos iónicos eran sustancias no volátiles, y esta propiedad los situó rápidamente como excelentes solventes de acuerdo con la filosofía de la química verde. Es gracias a los trabajos de Earle *et al.* [28], en donde encontraron las condiciones bajo las cuales algunos

líquidos iónicos pueden ser evaporados y posteriormente recondensados, que ahora se puede asumir con mayor seguridad que los líquidos iónicos a temperatura ambiente no son volátiles.

Los líquidos iónicos a temperatura ambiente usualmente son sales cuaternarias de amonio, como el tetra alquil amonio $[R_4N]^+$ o se forman a partir de aminas cíclicas, tanto aromáticas (piridina, imidazolio) como saturadas (piperidinium, pirrolidona). También se conocen sales fundidas a temperatura ambiente basadas en los cationes sulfonio $[R_3S]^+$ y fosfonio $[R_4P]^+$. Los cationes pueden ser modificados al incorporar grupos funcionales a los átomos de carbono del anillo, como la incorporación de nitrilo en 1-alquil-3metil imidazolio [29]. Los líquidos iónicos más representativos por lo general están formados por los cationes tetra alquil amonio ($[R_4N]^+$ o $[R'R_3N]^+$), imidazolio $[RR'Im]^+$, pirrolidona $[RR'Py]^+$, piperidinium $[RR'Pp]^+$ y piridina $[RPi]^+$ en conjunto con aniones tanto inorgánicos como orgánicos (Figura 7). Generalmente, los líquidos iónicos a temperatura ambiente se componen de iones grandes y asimétricos. Los halogenuros relativamente pequeños y simétricos no tienden a formar líquidos iónicos a excepción de $[PrMeIM][Cl]$. El anión tetra fluoro borato tiende a formar líquidos iónicos en conjunto con cationes imidazolio y piridinio. El anión amida $[N(CF_3SO_2)_2]^-$, considerablemente grande, forma líquidos iónicos con diferentes cationes, a excepción de aquellos $[R_4N]^+$ que son simétricos, mientras que el más asimétrico de entre estos aniones $[CF_3CONCF_3SO_2]^-$ puede formar líquidos iónicos incluso con un catión simétrico como tetra alquil amonio $[Et_4N]^+$.

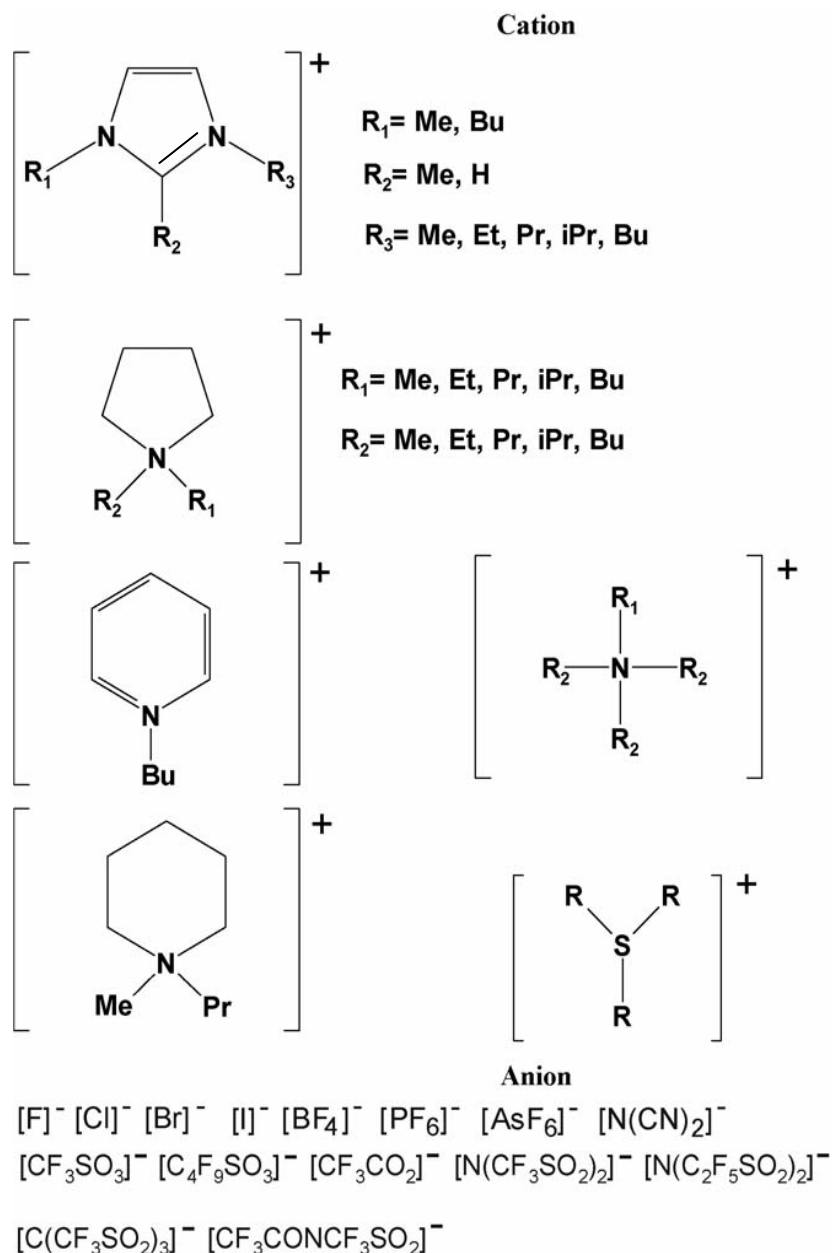


Figura 7. Líquidos Iónicos. Cationes y aniones representativos [12].

La densidad de los líquidos iónicos varía típicamente entre 1.2 – 1.5 g/mL; sin embargo, existen líquidos iónicos (por ejemplo aquellos que contienen el anión dicianoamida [N(CN)₂]⁻) que presentan densidades menores a 1 g/mL [3]. La viscosidad de los líquidos iónicos es mucho más alta que la del agua ($\eta(\text{H}_2\text{O}) = 0.89 \text{ cP}$ a 25°C). Típicamente se encuentra al nivel de 30 – 50 cP, pero en algunos casos este valor es mucho más alto, incluso tan alto como

500 – 600 cP. Esta alta viscosidad, característica de los líquidos iónicos, provoca dificultades durante su manejo.

1.3.1 Líquidos iónicos como electrolitos

Generalmente, la conductividad, σ , de los líquidos iónicos a temperatura ambiente se encuentra en un rango de entre 0.1 - 18 mS/cm. Para los RTIL's del tipo [EtMeIm]⁺ (también denominados en la literatura como EMIM) la conductividad se encuentra en el orden de 10 mS/cm. Por otra parte, los líquidos iónicos del tipo tetra alquil amonio, pirrolidinio, piperidinio y piridinio presentan conductividades considerablemente más bajas, en el rango de 0.1 - 5 mS/cm. Incluso la más alta conductividad presentada por un líquido iónico a temperatura ambiente es mucho más baja en comparación con los electrolitos convencionales en fase acuosa aplicados en electroquímica. Por ejemplo, la conductividad específica de una solución acuosa de KOH al 29.4% en peso, utilizada en baterías alcalinas, es de 540 mS/cm. El electrolito utilizado en baterías, H₂SO₄ al 30% en peso, posee una conductividad de 730 mS/cm. Sin embargo, los electrolitos no acuosos presentan una conductividad menor en un orden de magnitud. Una de las soluciones más conductoras de Et₄NBF₄ en acetonitrilo, electrolito utilizado en capacitores de doble capa, se caracteriza por tener una conductividad de 60 mS/cm. Las soluciones de litio utilizadas para la fabricación de baterías de litio presentan una conductividad del nivel de 10 mS/cm, similar a la conductividad característica de algunos líquidos iónicos. Una dilución de un líquido iónico con un solvente molecular también brinda un incremento en la conductividad de la solución resultante. Por ejemplo, la conductividad específica de EMIM BF₄ es de 14 mS/cm, mientras que a una concentración de 2 mol/dm³ en acetonitrilo la solución presenta una conductividad de 47 mS/cm [3]. Esto no es inesperado, dado que una mezcla de un líquido iónico con un líquido molecular es una solución de una sal en un solvente, lo cual significa que los iones se encuentran separados por moléculas neutras de solvente. La conductividad específica de una solución de un líquido iónico en un líquido molecular aumenta cuando se incrementa la concentración

de la sal disuelta, alcanza un valor máximo y posteriormente decrece. Sin embargo, la mayoría de los líquidos moleculares poseen una viscosidad relativamente baja, y por lo tanto, la dilución de un líquido iónico con un líquido molecular provoca una disminución importante de la viscosidad de la mezcla.

La influencia de la viscosidad en la conductividad de los electrolitos convencionales se explica al ver la relación entre el transporte de carga y el coeficiente de difusión D a través de la ecuación de Nernst-Einstein [3]:

$$\Lambda = \frac{z^2 e_0 F D}{k_B T} = \frac{z^2 N_A e_0^2 D}{k_B T} \quad (1)$$

donde Λ es la conductividad molar, z representa la valencia, e_0 es la carga del electrón, N_A es el número de Avogadro, k_B la constante de Boltzmann y F la constante de Faraday. Por otra parte el modelo del coeficiente de difusión de especies esféricas de radio r depende de la viscosidad del medio, η , se calcula por medio de la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta} \quad (2)$$

Al combinar las ecuaciones (1) y (2), y tomando en cuenta que $\sigma = \Lambda c = \Lambda n/V$ (siendo "n" y "c" el número de moles de la especie que transporta la carga y la concentración de la misma, respectivamente) y $N = nN_A$ el número de especies transportadoras de carga en el volumen V , se obtiene la ecuación:

$$\sigma = \frac{z^2 e_0^2 N}{6V\pi r \eta} \quad (3)$$

Así, la conductividad específica, σ , de un electrolito convencional es proporcional al número de especies que transportan carga eléctrica, N , e inversamente proporcional a la viscosidad del medio, η . Sin embargo, el modelo que describe a un líquido iónico, asumiendo que el sistema consiste enteramente de iones trae como consecuencia un problema conceptual. Si algunos iones de cargas opuestas se encuentran lo suficientemente cerca para formar agregados estables, estos se encontrarían como especies neutras que

no podrían transportar carga. Es de esperar que entre las diferentes interacciones ión-ión presentes en los líquidos iónicos algunas de ellas lleven a la formación de diferentes especies iónicas (agregados, o pares iónicos) [3]. Por tal motivo es difícil contabilizar el número de especies que se encargan de transportar la carga eléctrica en los líquidos iónicos.

Los electrolitos que se utilizan para aplicaciones en sistemas electroquímicos deben ser resistentes a la oxidación y reducción electroquímicas en el intervalo de potencial eléctrico en que se llevará a cabo la reacción. Existen datos en la literatura acerca de la estabilidad electroquímica de líquidos iónicos en diferentes electrodos como Pt, W y grafito. Galiński y colaboradores realizaron una compilación de datos [3]. La determinación de la estabilidad electroquímica de un líquido iónico se lleva a cabo en una celda de tres electrodos. Sin embargo, la comparación de estos datos es complicada debido a que los sistemas de referencia utilizados son diferentes y en algunos casos no están estrictamente definidos electroquímicamente. Los sistemas como alambres de platino, aluminio o plata sumergidos en una solución, son denominados como "pseudo referencia" y el par redox que determina el potencial no se encuentra totalmente definido. Las ventanas electroquímicas reportadas para el caso de líquidos iónicos a temperatura ambiente se encuentran en el rango de 2 a 6V. Los halogenuros como F^- o Br^- , en los cuales se observa oxidación anódica a potenciales relativamente bajos, son responsables de las ventanas electroquímicas pequeñas, del orden de 2 a 3 V. Los iones basados en amidas como $[N(CF_3SO_2)_2]^+$, por el contrario, se oxidan a potenciales relativamente altos, lo cual implica que este tipo de líquidos iónicos poseen una amplia ventana de estabilidad como electrolitos, siendo electroquímicamente estables alrededor de 4.5 V. La ventana electroquímica de las sales de tetra alquil amonio por lo general se encuentra en el rango de 4.0 – 5.7V, mientras que los sistemas líquido iónico/ tungsteno presentan estabilidad en un rango de 6.5 – 7V. En general, tanto el potencial de reducción del catión como el de oxidación del anión dependen del contra-ión [3].

1.3.1.1. Aplicaciones

Debido a que los líquidos iónicos se componen sólo de iones, presentan alta conductividad iónica, no son volátiles ni inflamables [18]. Los líquidos no inflamables con alta conductividad iónica son sustancias prácticas para uso en electroquímica. Al mismo tiempo, al no presentar volatilidad e inflamabilidad, se han abierto nuevas posibilidades para la aplicación de líquidos iónicos a temperatura ambiente en otros campos. Debido a que la mayoría de los aparatos generadores de corriente eléctrica pueden explotar o incendiarse accidentalmente, existe el incentivo de buscar materiales más seguros para los motores de los vehículos. Actualmente los líquidos iónicos están siendo estudiados en el área de la transformación de energía. Los IL son sustancias que pueden utilizarse con propósitos múltiples, lo cual significa que debe existir una considerable cantidad de aplicaciones, algunas incluso inesperadas. En esta sección sólo se consideran algunas de las aplicaciones más representativas en electroquímica.

Actualmente el mayor interés en los líquidos iónicos se centra en el diseño de solventes nuevos. Mientras que el desarrollo de "solventes nuevos" ha sido el principal enfoque en las posibles aplicaciones de los líquidos iónicos, en electroquímica se han utilizado como electrolitos en baterías de litio, capacitores y síntesis de polímeros [3]. Una celda electroquímica necesita de dos materiales: un conductor de electrones y un conductor iónico. Una solución acuosa de sales disueltas es uno de los electrolitos más comunes que pueden utilizarse en un sistema electroquímico. Sin embargo, el agua es volátil, lo que limita su uso en amplios rangos de temperatura o a muy pequeñas escalas. Se han usado algunos otros disolventes polares orgánicos en lugar de agua para preparar electrolitos. Todos ellos, sin embargo, poseen las mismas limitantes, dependiendo de sus características. Un material conocido como conductor iónico, sin ser volátil, es la membrana de intercambio protónico, o electrolito polimérico. Los polímeros no se vaporizan sino que se descomponen a altas temperaturas; su presión de vapor a temperatura ambiente es cero. Las

membranas de intercambio iónico son considerados electrolitos de alta eficiencia excepto por una limitante: su conductividad iónica es relativamente baja.

A pesar de que los nuevos líquidos iónicos son sales orgánicas, y que su degradación con la temperatura comienza por los enlaces covalentes, los líquidos iónicos son lo suficientemente estables para su uso ordinario a temperaturas de entre 200° a 300°C. Teóricamente se pueden diseñar líquidos iónicos que puedan descomponerse a cierta temperatura o bajo ciertas condiciones. También es posible diseñar catalizadores o sistemas catalíticos – usualmente óxidos o complejos metálicos- que puedan descomponer un líquido iónico específico aun en condiciones agresivas [18]. Con ello se reafirma la conveniencia de la utilización de líquidos iónicos en diferentes procesos.

Los capacitores electroquímicos, que aprovechan la capacitancia de la doble capa electroquímica formada en la interfase electrodo/electrolito han recibido considerable atención desde la década pasada debido a su uso como medio de almacenamiento de alto poder en términos energéticos. Los condensadores de doble capa electroquímica poseen ventajas sobre las baterías en términos de un orden superior de magnitud del número de ciclos de carga/descarga. Debido a que los líquidos iónicos presentan ventanas electroquímicas de estabilidad de aproximadamente 4V, presentan conductividades del nivel de 10 mS/cm además de capacitancias específicas del orden de $10\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [30,3], lo cual los hace candidatos apropiados para electrolitos en capacitores. No obstante, a la fecha existen pocos trabajos publicados en la literatura al respecto.

Las propiedades de los líquidos iónicos siguen siendo controversiales dado que mientras algunos investigadores se inclinan por la idea de que estos poseen potencialmente altas conductividades específicas [18], otros sustentan lo contrario [3]. No se puede negar, sin embargo, que han ganado notoriedad en distintas áreas debido precisamente a las propiedades que les confieren los iones de los que se componen.

1.3.1.2 Síntesis electroquímica de polímeros conductores en líquidos iónicos

Los líquidos iónicos también han sido utilizados como electrolitos en la síntesis electroquímica de polímeros conductores. No obstante, diversos trabajos se han enfocado únicamente en la evaluación de polímeros conductores en presencia de líquidos iónicos. La síntesis electroquímica de polipirrol, politiofeno y polianilina en electrolitos convencionales ha sido ampliamente estudiada, y recientemente se han mostrado avances en el estudio de este tipo de sistemas en líquidos iónicos a temperatura ambiente [19, 31-34].

Las síntesis electroquímicas de polipirrol y politiofeno tienden a comportarse de manera similar. Fuchigami *et al.* señalan que, en la síntesis de polipirrol y politiofeno en el líquido iónico EMICF₃SO₃, la acumulación de productos de reacción en la cercanía al electrodo de trabajo, ocasionada por la elevada viscosidad del electrolito (42.7 cP), tiende a favorecer la rapidez de polimerización en ambos polímeros cuando se le compara con electrolitos convencionales [19,31], como se observa en la Figura 8, en el que el crecimiento de la corriente de pico es mucho más evidente en un líquido iónico puro. Por otra parte, la polimerización de anilina no sigue este mismo patrón, pues en ésta ocurre lo contrario; es decir, la rapidez de reacción disminuye en medios con alta viscosidad [31]. Al igual que en el caso de la conductividad de los líquidos iónicos a temperatura ambiente, aún no es posible definir con exactitud el comportamiento de la reacción de polimerización de un material como el politiofeno. Pringle *et al.* han encontrado que una alta viscosidad en el electrolito tiende a disminuir la rapidez de la reacción cuando se trabaja con diferentes líquidos iónicos de la familia EMITSFA (1-etil 3-metilimidazolium bis(trifluorometanosulfonil) amida) [32]. Conviene señalar que es la necesidad de obtener películas con morfología más uniforme o el acoplamiento de diferentes iones a la cadena de los polímeros, lo que ha llevado a diferentes grupos de investigación a experimentar sobre diversos sistemas. Así, por ejemplo se ha reportado en la literatura el uso de mezclas de líquidos iónicos como BMIPF₆ con CF₃COOH en la polimerización de anilina [33] como una de

las múltiples alternativas dentro del estudio de la polimerización de anilina en su forma conductora.

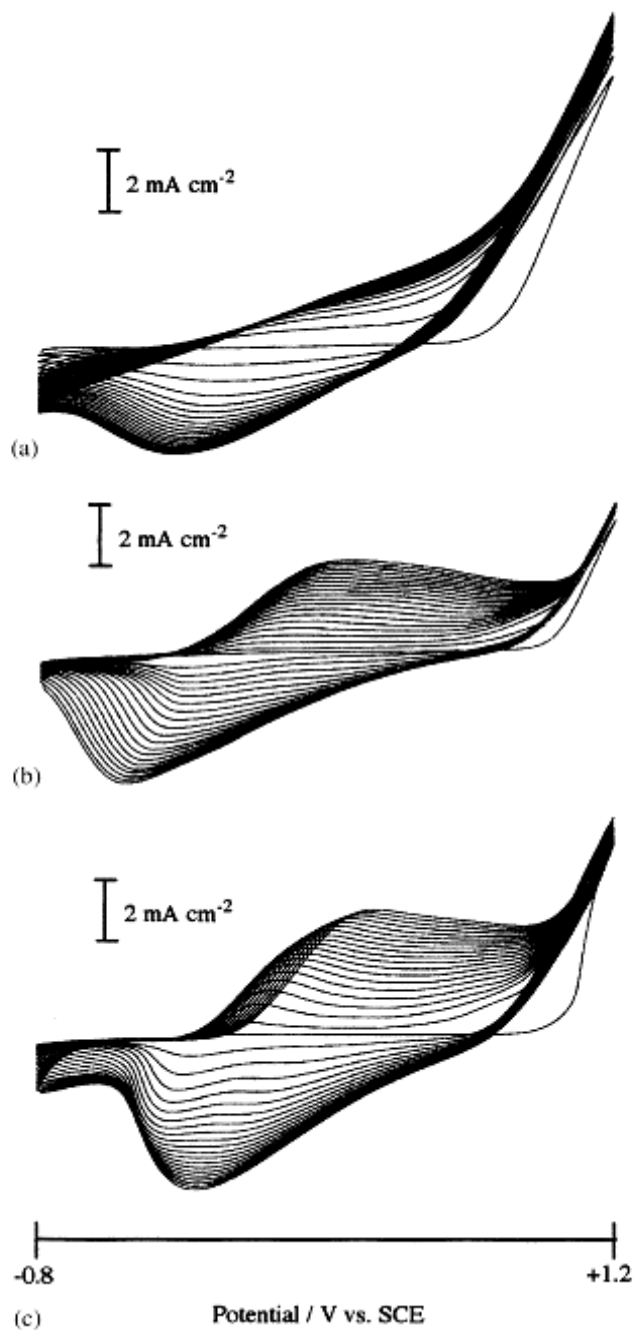


Figura 8. Voltamperograma cíclico de la polimerización de pirrol (0.1 M) durante 20 ciclos de potencial en los medios: (a) 0.1 M $\text{EMICF}_3\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, (b) 0.1 M $\text{EMICF}_3\text{SO}_3 + \text{CH}_3\text{CN}$ y (c) $\text{EMICF}_3\text{SO}_3$ puro [31].

En la síntesis electroquímica de polímeros conductores no existe aún un acuerdo en los efectos de los iones que componen a los líquidos iónicos. Sin embargo, hay evidencia de que los líquidos iónicos del tipo cloroaluminato son poco adecuados debido a que durante el proceso, el polímero formado se descompone rápidamente como consecuencia de la formación de HCl que también tiene lugar. Los líquidos iónicos que contienen imidazolio, tales como las familias EMIM o BMIM, son preferidos para la síntesis en conjunto con otros iones que puedan darle estabilidad a todo el proceso, tales como BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- [19, 32, 33].

CAPÍTULO 2

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos, material y equipo.

Reactivos

En un primer acercamiento al sistema los reactivos se utilizaron directamente como fueron recibidos por el proveedor:

- Anilina (Sigma-Aldrich, 1L, 99%, densidad = 1.019).
- Hexafluorofosfato de 1-Hexil 3-metilimidazolio (Sigma-Aldrich, 100 mL, 97%, densidad = 1.419).

Otros reactivos utilizados para la limpieza del material utilizado:

H₂O₂

H₂O desionizada

Material

- Vasos de precipitados 10 mL.
- Material de laboratorio común.
- Alambre de plata como electrodo de pseudo-referencia.
- Malla de acero inoxidable 304 de 33 hilos/cm.

Equipo

- Potenciostato/Galvanostato modelo VoltaLab PST050 marca Radiometer Analytical.
- Software de operación para el potenciostato/galvanostato: VoltaMaster4.
- Baño de refrigeración-recirculación marca Cole-Palmer con capacidad de 6 L.
- Sistema de vacío marca Vacubrand modelo PC 3RZ 2.5
- Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo JSM-5900LV*.
- Espectrómetro marca Nicolet modelo Magna-IR 760*.

*Servicio provisto por la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (U.S.A.I) de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

2.2 Estudios Realizados

La metodología utilizada en el presente estudio fue diseñada considerando tanto la escasez de datos referentes a la síntesis de polímeros conductores en líquidos iónicos, como a los resultados obtenidos referentes a la síntesis de PANI sobre electrodos de acero inoxidable en sistemas acuosos realizados en el laboratorio de Ingeniería Electroquímica dirigido por el Dr. Roquero Tejeda Pedro [2], dando como resultado la siguiente serie de experimentos:

- Caracterización de la ventana electroquímica del líquido iónico Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio (de aquí en adelante denominado HMIMPF₆) sobre un electrodo de acero inoxidable ASM 304.
- Caracterización por espectroscopía de infrarrojo del electrolito de trabajo.
- Síntesis Electroquímica de polianilina (PANI).
- Caracterización por Microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) de los depósitos obtenidos.

Todas las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos con capacidad de 10mL.

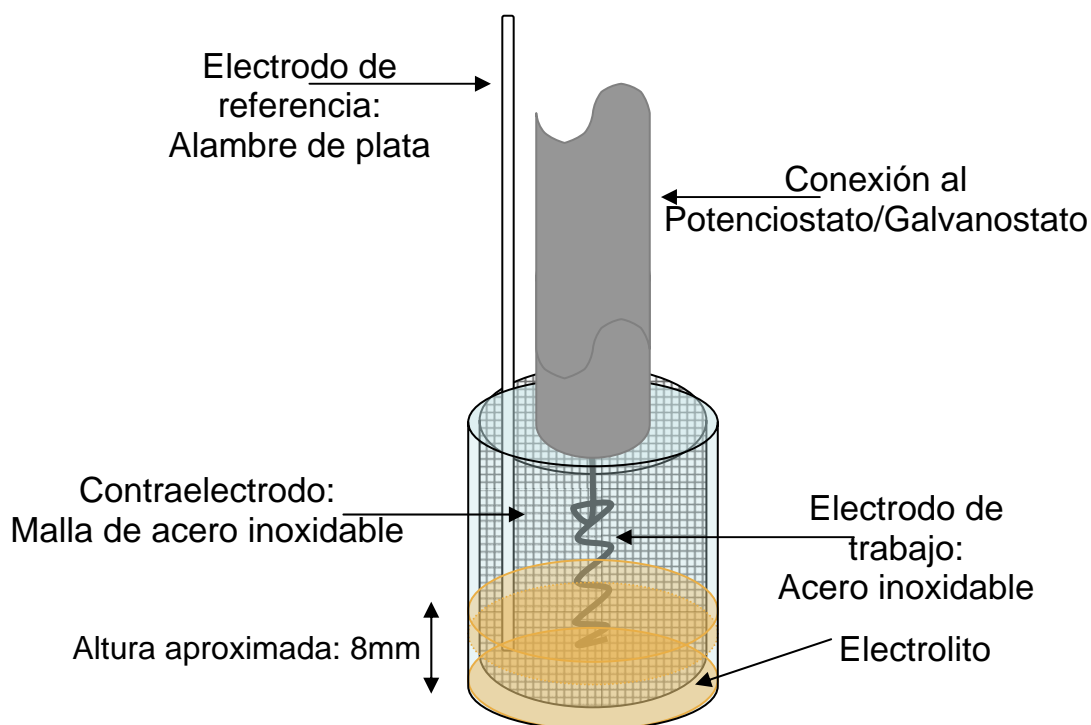


Figura 9. Esquema de la celda electroquímica utilizada.

La síntesis se llevó a cabo en un reactor como el del esquema de la figura 9. Dependiendo de los objetivos del experimento, el reactor de la celda se mantuvo a temperatura ambiente, a 10 o a 30°C. Cuando se requirió que el reactor utilizado para la síntesis se mantuviera a 10 o 30°C se utilizó un baño de refrigeración-recirculación marca Cole-Palmer con capacidad de 6 L, en el cual se sumergió parcialmente a la celda al menos 30 minutos en el interior del reactor conectado al sistema de refrigeración-recirculación, previo a la síntesis.

Debido al limitado tamaño del reactor, el arreglo de tres electrodos en la celda no fue equidistante entre los tres electrodos: el contra-electrodo -una malla de acero inoxidable ASM 304 de 33 hilos/cm- se colocó sobre la pared interior del reactor de la celda como se indica en la figura 9; el electrodo de trabajo se situó en el centro geométrico del reactor, mientras que el electrodo de pseudo-referencia -alambre de plata- se colocó en la medida de lo posible equidistantemente entre el electrodo de trabajo y el contra-electrodo. Todos los electrodos recibieron limpieza por ebullición de H₂O₂ al 30% durante 45 minutos antes de conectarse a la celda.

Se utilizaron dos electrodos de trabajo de acero inoxidable ASM 304 durante el presente estudio: un electrodo de disco montado en un soporte de teflón de fabricación propia con un área efectiva de depósito de 0.1781 cm², así como un hilo/alambre fabricado a partir del material de la malla del contra-electrodo, al cual se le dio forma de espiral, y el cual cuenta con un área geométrica calculada de depósito de 9.5x10⁻² cm². Se realizó desbaste fino del electrodo de disco sin pulir a espejo previo a la limpieza de los electrodos; el electrodo de alambre de acero ASM 304 no recibió ningún tratamiento previo.

El medio electrolítico se preparó a partir de una serie de mezclas de anilina comercial y HMIMPF₆ purificado al vacío (10⁻⁴ mbar) para remover impurezas. Una vez que se pesaron las cantidades requeridas de ambos reactivos (Ver: Tablas 1 y 2), estos se adicionaron directamente al reactor y mezclados por agitación por ultrasonido durante 15 minutos, después de los cuales se dejó reposar el medio por al menos dos horas antes de poder utilizarse para la síntesis.

2.2.1 Determinación de la ventana electroquímica de trabajo del líquido iónico HMIMPF₆.

La celda electroquímica utilizada para este efecto corresponde a una celda de tres electrodos (Figura 8), a saber:

- Electrodo de trabajo: Hilo de acero inoxidable 304.
- Electrodo de pseudo-referencia: Alambre de Ag⁰.
- Contra electrodo: Malla de acero inoxidable 304.

Se caracterizó el líquido iónico en la celda descrita previamente utilizando para ello dos muestras del líquido iónico HMIMPF₆: la primera de ellas fue utilizada tal como fue recibida del proveedor, mientras que la segunda fue purificada al vacío (10⁻⁴ mbar) utilizando para ello un bomba marca Vacubrand modelo PC 3RZ 2.5.

En ambas muestras se utilizó el HMIMPF₆ como electrolito y se llevó a cabo una serie de pruebas de voltamperometría lineal entre -2500mV y 2500 mV vs Ag⁰/Ag⁺, previa limpieza de los electrodos en H₂O₂ comercial al punto de ebullición por 15 minutos. Las pruebas de voltamperometría lineal se realizaron utilizando un potencióstato/galvanostato de marca Radiometer Analytical modelo VoltaLab PST050.

2.2.2 Síntesis de polianilina en el líquido iónico HMIMPF₆

La síntesis de PANI se llevó a cabo por medio de la aplicación de ciclos de potencial (técnica de voltamperometría cíclica) en un potencióstato – galvanostato modelo VoltaLab PST050 marca Radiometer Analytical, operado por el software VoltaMaster4. La celda electroquímica utilizada corresponde a la descrita en el apartado anterior: con un disco de acero inoxidable 304 de fabricación propia como electrodo de trabajo, siendo posteriormente remplazado por hilo de acero inoxidable 304; alambre de plata como electrodo de pseudo-referencia y malla de acero inoxidable ASM 304 como contra-electrodo. Como electrolito de trabajo se utilizaron una serie de mezclas de HMIMPF₆ y anilina comercial.

En un primer acercamiento al sistema, se trabajó utilizando los reactivos como se recibieron del proveedor. En cada prueba se analizó el efecto del tamaño de la ventana electroquímica y la relación solvente:soluto en el voltamperograma de cada prueba a temperatura ambiente y a 30°C. De igual

forma se examinó visualmente el depósito de polímero formado sobre la superficie de los electrodos de trabajo. Los detalles de cada prueba se encuentran en la siguiente tabla y tanto las observaciones como los resultados obtenidos se discuten en la sección correspondiente (*Ver: Capítulo 3. Resultados*).

Electrolito	HMIMPF ₆ Cantidad (g)	Anilina Cantidad (g)	Ventana electroquímica		R. Barrido mV/s	Temperatura °C
			E inicial (mV)	E final (mV)		
Disco	3	0.3	-300	1500	50	Ambiente*
Alambre	2	0.2	-1350	1150	100	Ambiente
Alambre	2	0.2	-1500	1200	30	Ambiente
Alambre	2	0.5	-1500	1500	30	Ambiente
Alambre	2	0.5	-1300	1000	50	Ambiente
Alambre	1.5	0.5	-1300	1000	30	30
Alambre	1.5	0.5	-1500	1200	30	30
Alambre	1.5	0.5	-1500	1150	100	Ambiente
Alambre	1.5	0.5	-1500	800	30	Ambiente

Tabla 1. Condiciones experimentales durante el estudio preliminar. *Las mediciones a temperatura ambiente se realizaron a una temperatura promedio de 22°C ± 2°C.

Tras el análisis de cada prueba se procedió a realizar la síntesis en las condiciones en las que se obtuvieron resultados favorables, analizando también el efecto de la temperatura sobre el proceso, realizándose pruebas a 25°C y 10°C. En la Tabla 2 se detallan las condiciones de trabajo de esta etapa, mientras que los resultados se discuten en la sección correspondiente.

La secuencia que se siguió en cada prueba se explica a continuación:

- a) Purificación del líquido iónico HMIMPF₆ mediante un sistema de vacío marca Vacubrand modelo PC 3RZ 2.5 a 10⁻⁴ mbar.
- b) Limpieza de los electrodos de trabajo en H₂O₂ comercial por 45 minutos al punto de ebullición.
- c) La preparación del electrolito consistía en la mezcla de anilina en HMIMPF₆; cada mezcla se agitó por ultrasonido durante 15 minutos y se dejó reposar por al menos 2 horas antes de utilizarse.
- d) Se preparó la celda electroquímica y se fijaron las condiciones experimentales para la aplicación de ciclos de potencial por medio del software VoltaMaster 4. La secuencia incluyó la medición del potencial

de circuito abierto (*OCP* por sus siglas en inglés) por 5 minutos y se programaron las condiciones descritas en las Tablas 1 y 2.

- e) Tanto el electrolito como el electrodo de trabajo fueron almacenados para posteriores estudios de espectroscopía de infrarrojo y de microscopía electrónica de barrido.

Electrolito	HMIMPF6 Cantidad	Anilina Cantidad	Ventana electroquímica		R. Barrido mV/s	Temperatura °C ($\pm 1^\circ\text{C}$)
			E inicial (mV)	E final (mV)		
Electrodo	(g)	(g)	(mV)	E final (mV)	mV/s	°C ($\pm 1^\circ\text{C}$)
Alambre	1.5	0.5	-1500	1200	50	25
Alambre	2	0.2	-1500	1200	50	25
Alambre	2	0.5	-1500	1500	50	25
Alambre	2	0.8	-1500	1500	50	10
Alambre	2	0.6	-1500	1500	50	10
Alambre	2	0.2	-1500	1500	50	10
Alambre	2	1	-1500	1500	50	10
Alambre	1.5	0.5	-1500	1500	50	10

Tabla 2. Condiciones experimentales de la segunda etapa experimental.

2.2.3 Caracterización de las películas obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido.

Se analizó el depósito obtenido en el electrodo de trabajo por microscopía electrónica de barrido en un microscopio marca JEOL modelo JSM-5900LV, servicio provisto por la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Previo a la observación al microscopio electrónico de barrido, el electrodo de trabajo fue enjuagado únicamente en agua desionizada y mantenido húmedo el día previo a su observación.

Durante la observación al microscopio electrónico de barrido del depósito formado se realizó un análisis puntual de Rayos X característicos sobre la película formada a fin de obtener una estimación de la composición de la película depositada sobre la superficie del electrodo.

2.2.4 Caracterización de los reactivos y productos por Espectroscopía de Infrarrojo

Para analizar la región de huella digital del espectro de infrarrojo de la polianilina obtenida durante la síntesis se caracterizó el espectro de infrarrojo del electrolito y sus componentes por separado: el líquido iónico HMIMPF₆, la anilina y una mezcla 50% anilina 50% HMIMPF₆ por medio de espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier con un espectrómetro marca Nicolet modelo Magna-IR 760, servicio provisto por la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Posterior a las pruebas de voltamperometría cíclica, el electrolito remanente fue enviado para analizar su espectro de infrarrojo en el mismo equipo una vez que ya no se observó reacción en el medio electrolítico. Para remover la anilina del electrolito se sometió esta muestra a las mismas condiciones aplicadas para purificar el líquido iónico mediante el sistema de vacío marca Vacubrand modelo PC 3RZ 2.5. Los resultados obtenidos se discuten en la sección correspondiente.

CAPITULO 3

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Determinación de la ventana electroquímica de trabajo del líquido iónico 1-hexil 3-metilimidazolium en presencia de un electrodo de acero inoxidable ASM 304.

La determinación de la ventana electroquímica de trabajo del HMIMPF₆ en acero inoxidable ASM 304 se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento señalado en la sección 2.2.1. Se realizaron pruebas de voltamperometría lineal con una rapidez de barrido de 50 mV/s, con el fin de observar el intervalo de potencial en el cual no hay algún tipo de interacción o reacción en el sistema.

El experimento se llevó a cabo utilizando dos muestras de líquido iónico HMIMPF₆; la primera de ellas se utilizó sin aplicarle ningún tratamiento previo. El voltamperograma que se muestra en la figura 10 es el resultado de esta primera prueba. Se observa que en el intervalo de -1.25 a 1.0 V vs Ag⁺/Ag⁰ la corriente permanece estable, lo cual constituye una ventana electroquímica de aproximadamente 2.25 V cuando el líquido iónico HMIMPF₆ se encuentra al 97% de pureza.

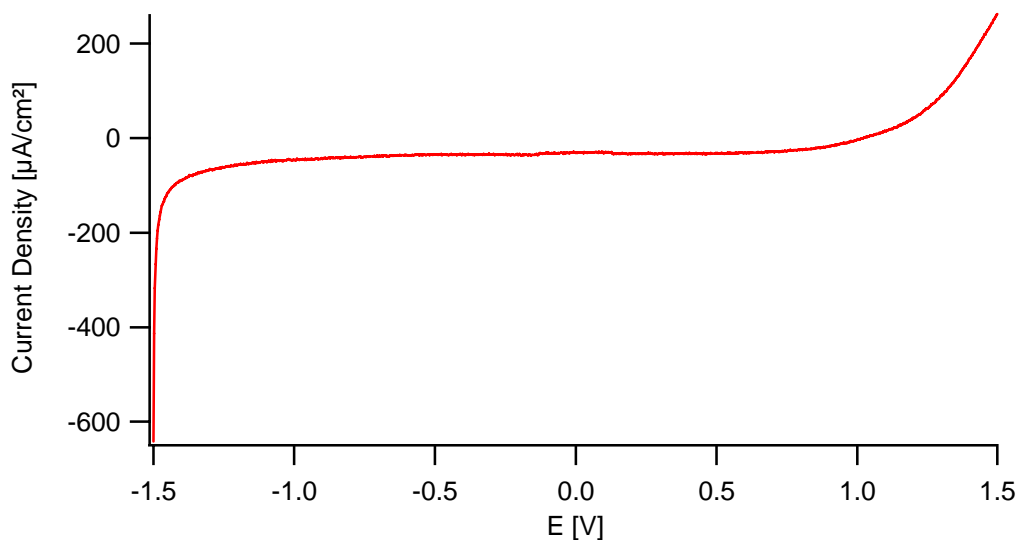


Figura 10. Ventana Electroquímica del sistema HMIMPF₆ en presencia de un electrodo de acero inoxidable ASM 304. El IL se utilizó directamente como se recibió del proveedor.

Cuando el electrolito fue tratado en un sistema de vacío marca Vacubrand modelo PC 3RZ 2.5, la región de estabilidad del electrolito en presencia de un electrodo de acero ASM 304 aumenta entre los valores de potencial de -2.0 y 2.0 Volts vs $E_{Ag+/Ag}$ (Figura 11). Se asume que las impurezas presentes en el electrolito comercial, en la etapa previa a la purificación, son la causa de la menor amplitud de la ventana electroquímica para este sistema en particular y por tanto el tratamiento al vacío, previo a la síntesis de PANI en este IL es recomendable. Tratamientos similares son comunes en la polimerización de politiofeno, polipirrol y PANI en ILs a temperatura ambiente [19, 31].

Vale la pena mencionar que la amplitud de la ventana electroquímica empleando agua como solvente es de alrededor de 1.2 V. En el caso aquí estudiado, el IL purificado presenta una ventana de potencial de aproximadamente 4 V. Los intervalos de potencial accesibles en ILs son mucho más amplios que en solventes tradicionales y, por lo tanto, estos sistemas representan un campo de estudio poco explorado aún en el área de la electroquímica.

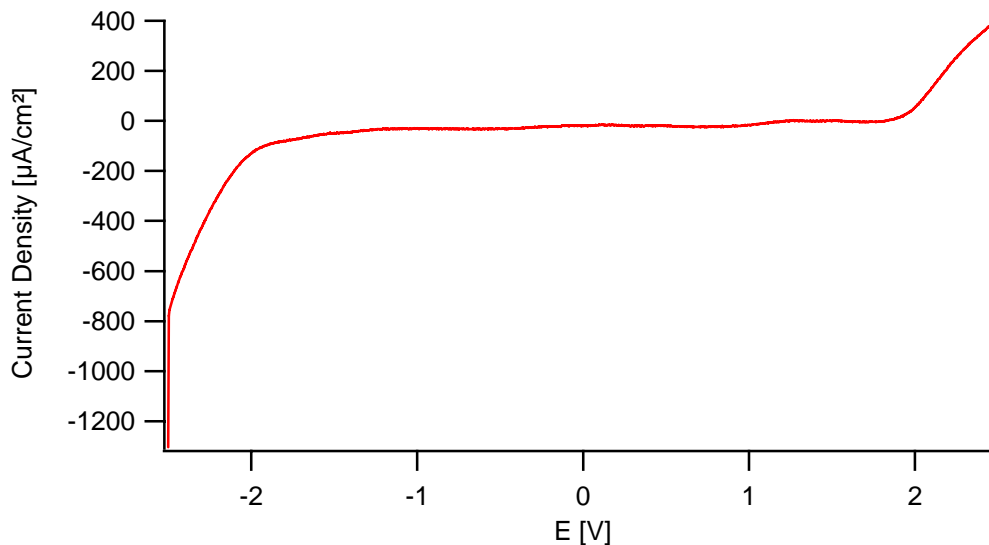


Figura 11. Voltamperograma lineal del sistema acero ASM 304/HMIMPF₆ purificado al vacío.

3.2 Polimerización electroquímica de Polianilina en presencia del líquido iónico 1-hexil-3-metilimidazolium

El estudio de la síntesis de PANI por aplicación de ciclos de potencial se llevó a cabo en dos partes. En la primera de ellas se realizó un acercamiento al sistema que consistió en la variación de diversos parámetros, a saber: rapidez de barrido, tamaño de la ventana electroquímica de trabajo, forma del electrodo de trabajo, composición del electrolito y temperatura a la cual se llevó a cabo el proceso. Una vez identificados los parámetros en los que se observaban las características típicas de la síntesis electroquímica de PANI en los voltamperogramas, se procedió a observar el efecto de la temperatura bajo tales condiciones. Los voltamperogramas que se muestran son aquellos en los que el aumento de corriente en el pico A (Figura 4, Sección 1.2.1) constituyen la respuesta del sistema; la razón de esta elección se debe a que el resto de los voltamperogramas no muestran ninguna evolución, es decir crecimiento o decremento de la corriente de los picos a lo largo del curso de 20 ciclos, siendo similares en forma al voltamperograma de la Figura 12a (a) en los trabajos publicados por Fuchigami [19, 31], haciendo imposible el análisis de los datos más allá de comprobar solamente la oxidación del monómero.

Es importante señalar que la elección del electrodo de trabajo obedece a la siguiente razón. Se utilizó un electrodo de disco de acero inoxidable ASM 304 (Área geométrica del depósito = 0.1781 cm^2) en las pruebas preliminares, tal como se menciona en la sección 2.2.2. Al final de cada experimento se observó que la película formada en la superficie del electrodo se incorporaba al electrolito de nuevo al electrolito al terminar el experimento y retirar el electrodo del medio, es decir, no existía adherencia entre el depósito y el electrodo de trabajo. Adicionalmente, el tamaño de la celda requería asegurar que el área del electrodo de trabajo era menor que el área del contra-electrodo, por lo cual se desechó la idea de utilizar un electrodo de disco en los experimentos sucesivos y optándose por utilizar alambre de acero inoxidable ASM 304 como electrodo de trabajo en adelante (Área efectiva del depósito = $9.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$).

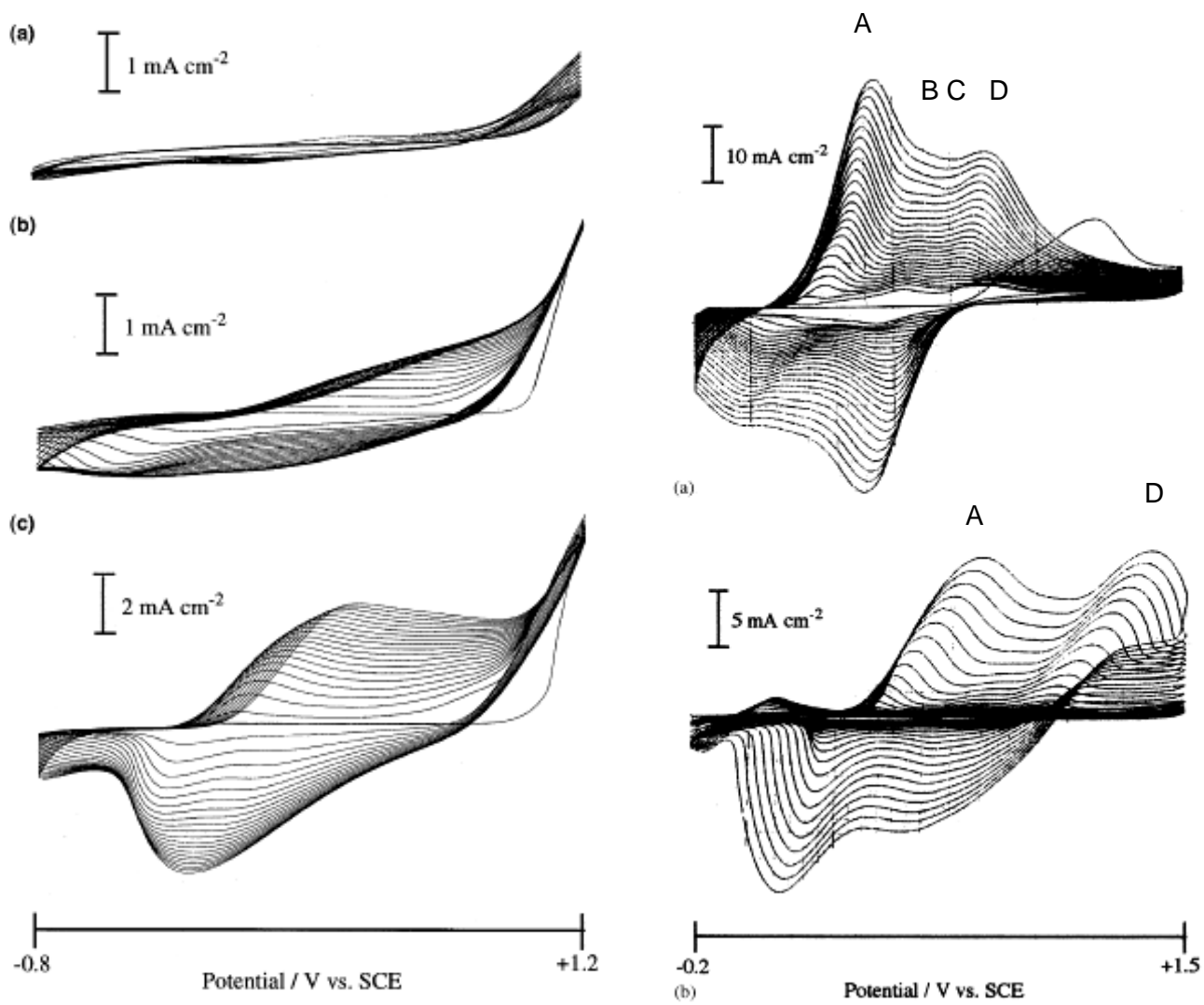


Figura 12a (izquierda). Voltamperograma cíclico de la polimerización de pirrol en el curso de 20 ciclos en a) EMIPF₆, b) EMIBF₄ y c) EMICF₃SO₃ [13]. Figura 12b (derecha). Voltamperograma cíclico de la polimerización de anilina en el curso de 25 ciclos en a) 0.5 M de anilina en 1.0 M CF₃SO₃H + H₂O y b) 1.0 M anilina en 1.0 M CF₃SO₃H + EMICF₃SO₃ [31].

Como se comentó en el capítulo 1, en la sección 1.2.1, en un medio acuoso es posible observar en un voltamperograma cíclico de la polimerización de anilina 4 pares redox usualmente llamados A/A', B/B', C/C' y D,D' además de un pico E que corresponde a la oxidación inicial del monómero [6]. En algunos

trabajos, los picos menores B y C tienden a desaparecer del voltamperograma (Figura 12b [31]). Se asume que los picos menores B y C son intermediarios en la reacción de polimerización de la PANI en medios acuosos ácidos [9], y la presencia de estos picos cuando el medio de reacción es un IL, no ha sido reportada. Estos picos menores B y C no se identificaron en los voltamperogramas que se obtuvieron en este trabajo.

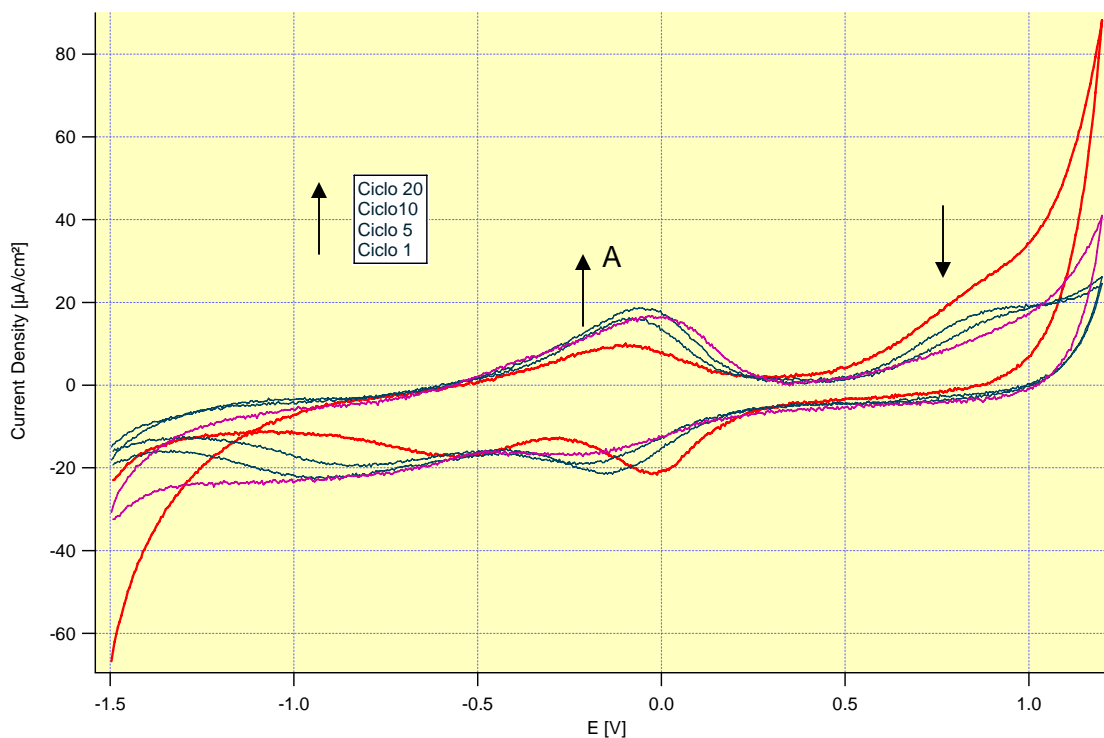


Figura 13. Voltamperograma cíclico de la síntesis de polianilina en el líquido iónico HMIMPF₆ en el curso de 20 ciclos entre -1.5 y 1.2 V vs. E_{Ag+/Ag} a una rapidez de barrido de 30mV/s a temperatura ambiente con anilina al 10% peso. En rojo se encuentra el primer ciclo, el ciclo 20 en color violeta.

Las Figuras 13, 14 y 15, son diferentes experimentos del estudio preliminar de la síntesis electroquímica de PANI con variaciones en el tamaño de la ventana electroquímica entre -1.5 y 1.2 V (Fig. 13), -1.5 y 1.5 V (Fig. 14) y -1.3 y 1.0 V (Fig. 15); relación peso de anilina: peso de HMIMPF₆ 1:10 (Fig. 13) y 1:4 (Fig. 14 y 15); la rapidez de barrido es de 30mV/s (Fig. 13 y 14) y 50 mV/s (Fig. 15). En estos voltamperogramas se observa la formación de dos pares redox, presumiblemente los picos A/A' alrededor de los -0.1 V vs E_{Ag+/Ag} y D/D'

alrededor de los 0.8V. En el pico E que corresponde a la oxidación del monómero –que en los voltamperogramas corresponde al mayor valor de potencial registrado- se observa el comportamiento típico de la síntesis electroquímica de PANI, es decir, disminuye rápidamente con cada ciclo sucesivo pero sin desaparecer totalmente del voltamperograma, muy posiblemente debido a la baja difusión de un sistema con alta viscosidad como es el caso del HMIMPF₆. Este comportamiento concuerda con la síntesis de PANI en EMICF₃SO₃ reportado por Fuchigami *et. al.* [31]. De particular importancia es el hecho de que un alto valor de viscosidad en los ILs aparentemente promueve un aumento en la rapidez de la polimerización en los casos de la síntesis de polipirrol y politiofeno debido a la acumulación de los productos de reacción en la cercanía del electrodo de trabajo [19], pero teniendo el efecto contrario en la polimerización de anilina puesto que la rapidez de este proceso depende de la difusión del monómero desde el seno del electrolito hasta la superficie del electrodo de trabajo, de acuerdo con la explicación propuesta por ese grupo de investigación [31].

De acuerdo con las observaciones anteriores, la reacción de polimerización de anilina en HMIMPF₆ sólo es favorable cuando el valor del límite superior elegido para el potencial durante la síntesis es mayor que 1.0 V con respecto al sistema de pseudo-referencia elegido. De otra manera no hay reacción más allá de presentar indicios de la oxidación del monómero durante la voltamperometría cíclica lo cual, como se mencionó anteriormente, sucedió en la mayoría de los experimentos realizados en el estudio preliminar. Por tal motivo, utilizando condiciones similares a la de los experimentos mostrados en las Figuras 13 y 14, se estudió principalmente el efecto de la concentración del electrolito y la temperatura en el proceso de síntesis.

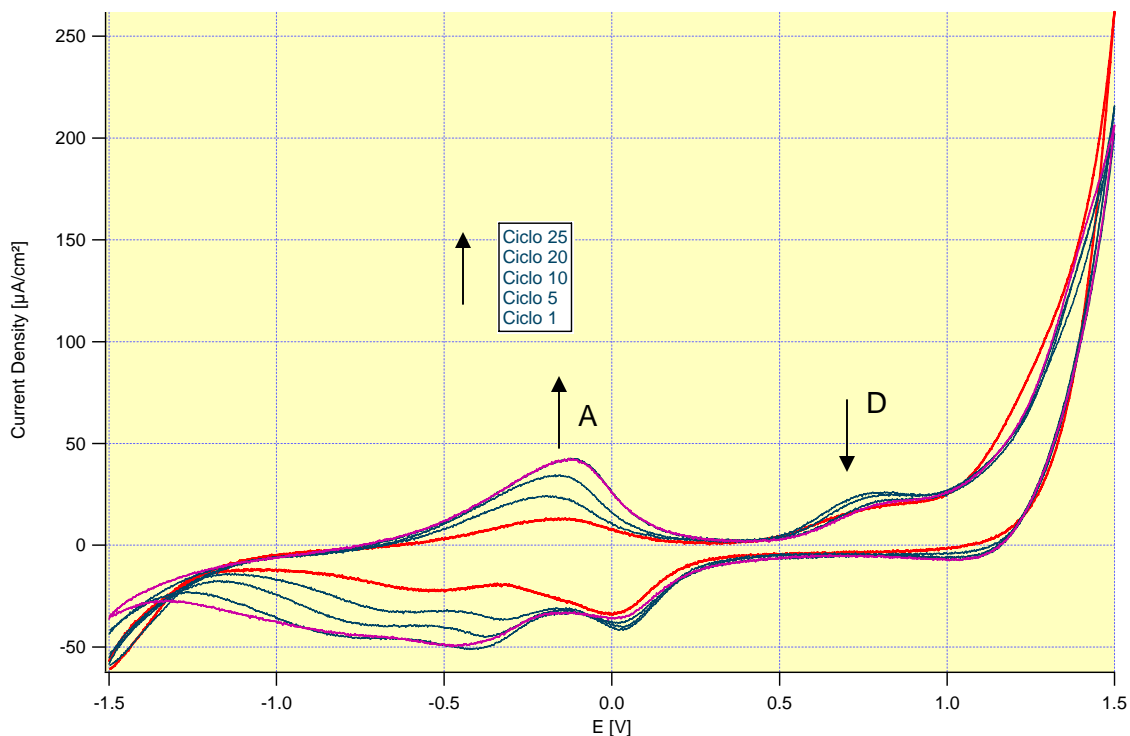


Figura 14. Voltamperograma cíclico de la polimerización de anilina en el líquido iónico HMIMPF₆ en el curso de 25 ciclos entre -1.5 y 1.5 Volts vs E_{Ag+/Ag} a una rapidez de 30 mV/s a temperatura ambiente con anilina al 25% en peso. En rojo el primer ciclo, en violeta el ciclo 25.

Vale la pena mencionar que de acuerdo con la inspección visual durante la electrólisis, el medio de reacción cambia de color en las cercanías del electrodo de trabajo, adquiriendo un tono oscuro. Al retirar el electrodo, como se mencionó más arriba, el producto formado no queda adherido formando un depósito, sino que se desprende del electrodo y permanece en el líquido. Posterior a cada experimento, el medio electrolítico continúa reaccionando lentamente en ausencia de corriente eléctrica y continúa hasta por tres días, al cabo de los cuales, el medio adquiriría una coloración negra amarillenta y su viscosidad disminuía visiblemente. El producto de reacción es aparentemente un polímero cuya caracterización resta aún por completar, sin embargo, de acuerdo con las observaciones visuales y la información recopilada en la literatura es posible que el producto de reacción se trate de la sustancia conocida como “negro de anilina”, es decir, polianilina.

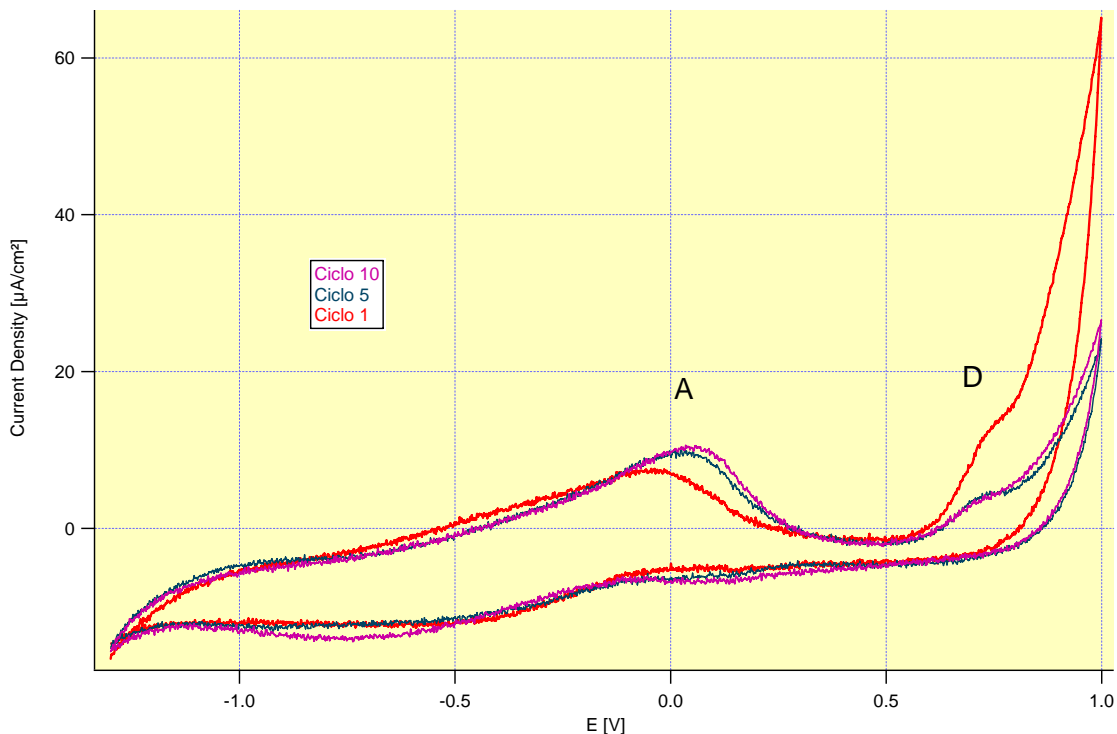


Figura 15. Voltamperograma cíclico de la síntesis electroquímica de polianilina en el líquido iónico HMIMPF₆ en el curso de 10 ciclos entre -1.3 y 1.0 volts vs E_{Ag+/Ag} a 50 mV/s a temperatura ambiente con anilina al 25% en peso. El primer ciclo en color rojo, el ciclo 10 en color violeta. A partir del quinto ciclo no hay ni aumento ni disminución de corriente en los picos A y D.

El efecto de la rapidez de barrido en la síntesis electroquímica de PANI con HMIMPF₆ como electrolito soporte se puede observar por comparación de las Figuras 14 y 17. Como puede observarse en la descripción de los voltamperogramas, ambos experimentos fueron realizados bajo los mismos parámetros con excepción de la rapidez de barrido, cuyo valor es de 30 y 50 mV/s, respectivamente. El aumento de la rapidez de barrido del experimento que se representa en la figura 17 trae como consecuencia un desplazamiento del potencial de los picos A y D, así como aumento en la corriente del pico A durante un mayor número de ciclos, a diferencia del experimento que se presenta en la Figura 14, en donde los ciclos 20 y 25 se encuentran sobre el mismo trazo.

Se estudió el efecto de la relación cantidad de anilina sobre la cantidad de IL en la reacción de polimerización de anilina. En la Figura 16 se observa la

evolución de tres voltamperogramas donde el porcentaje de alimentación de anilina aumenta desde 10% a 30% y 40% de anilina. Este aumento en la concentración de monómero trae como consecuencias un incremento en la corriente del pico A, y la aparición del pico D, que en la figura 16c resulta muy notable con respecto a los otros experimentos. Este mismo comportamiento es observable también en las Figuras 13 y 14, donde el experimento realizado con una concentración de monómero de 25% (Fig. 14) presenta un mayor incremento en la corriente del pico A mientras que el pico D es más notable que en el experimento con una concentración de anilina del 10% (Fig. 13). De acuerdo con Fuchigami *et.al.* [31] un aumento en la concentración de monómero acelera la rapidez de polimerización de anilina al haber mayor cantidad de anilina disponible para que la reacción se lleve a cabo; no obstante experimentos en los que la concentración del electrolito era de 50% de anilina en peso no presentaron reacción más allá de la oxidación del monómero en este trabajo.

Se observó que la disminución de la temperatura durante la síntesis de PANI provoca un aumento en la corriente de los picos A y D, como se observa en la figura 16. Ninguno de los experimentos que se realizaron a 30°C presentó reacción; no obstante, cuando se comparan los voltamperogramas de las pruebas realizadas a 25°C con respecto a aquellas realizadas a 10°C, se encuentra que el valor de la corriente del pico A con respecto al número de ciclos aumenta mientras que la presencia del pico D se vuelve más notoria. Sin embargo no existen datos publicados que confirmen o refuten estas observaciones en el caso particular de los ILs. En contraste, se sabe que en medios acuosos una baja temperatura es benéfica para un depósito de PANI, pues a baja temperatura la rapidez de reacción disminuye y eso promueve la homogeneidad de las películas producidas [35].

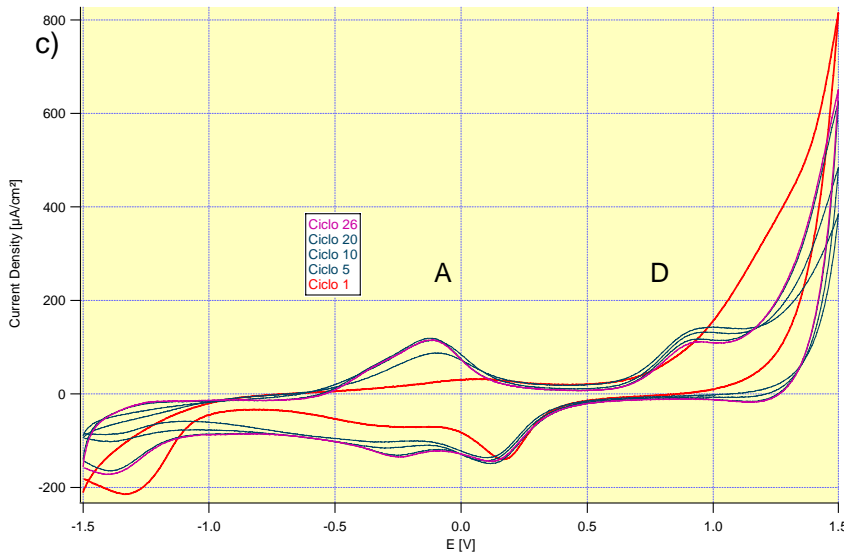
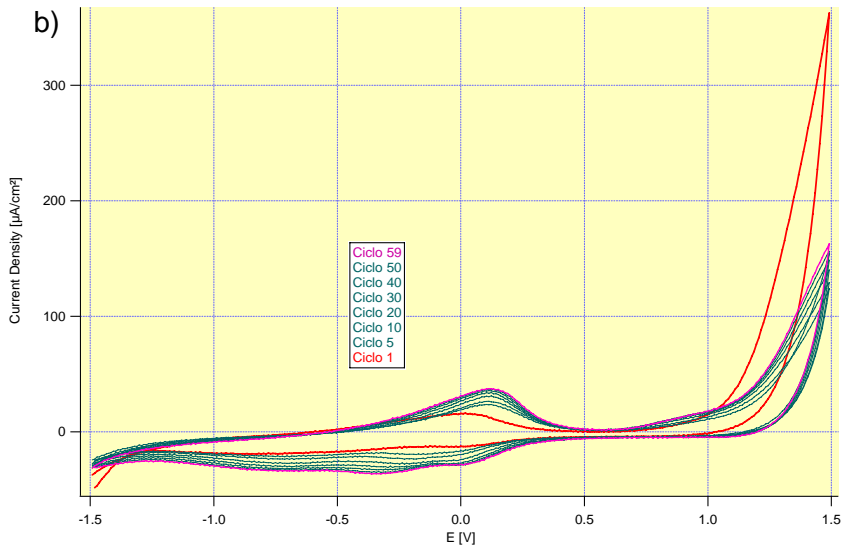
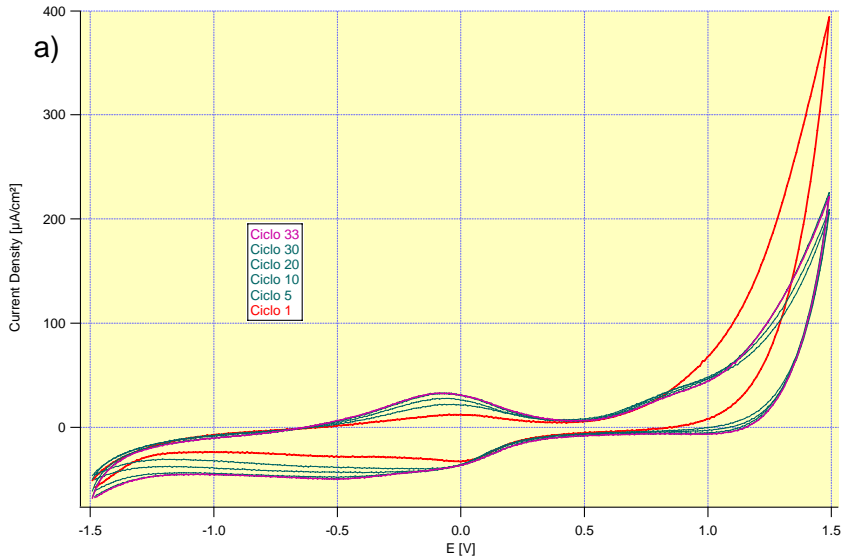
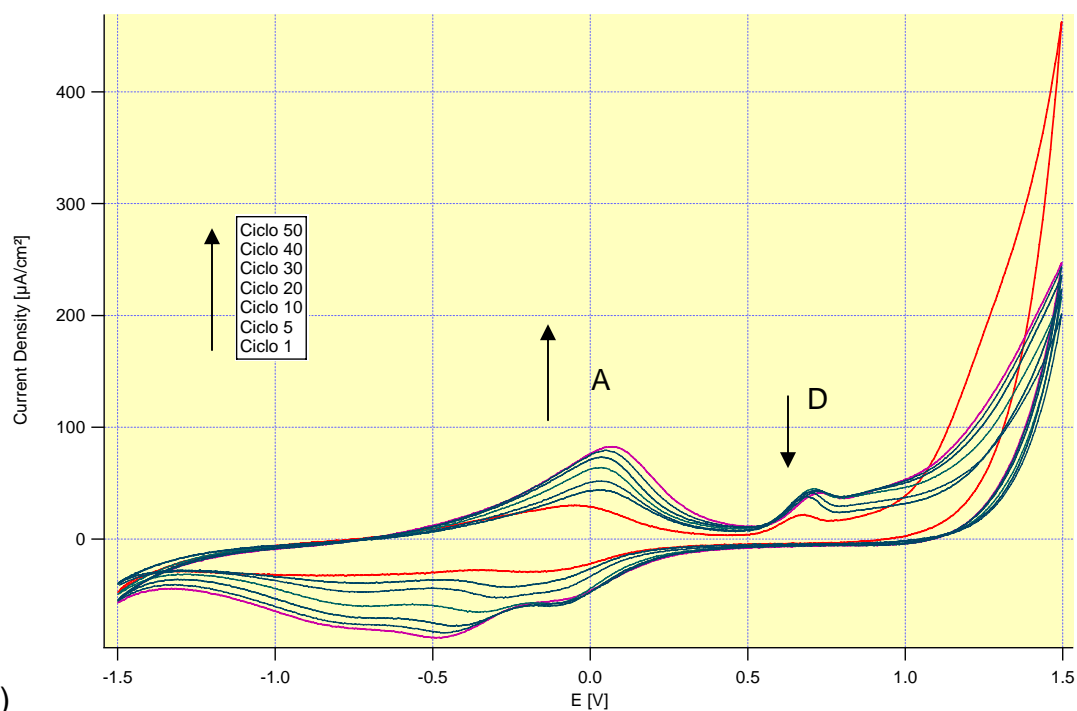


Figura 16. Voltamperograma cíclico en el curso de 50 ciclos de la electropolimerización de anilina en HMIMPF₆ a una rapidez de barrido de 50mV/s y 10°C. a) 10% de anilina en peso (superior); b) 30% de anilina (al centro); c) 40% en peso de anilina (inferior). El primer ciclo en color rojo, el último ciclo de cada voltamperograma en color violeta.

a)



b)

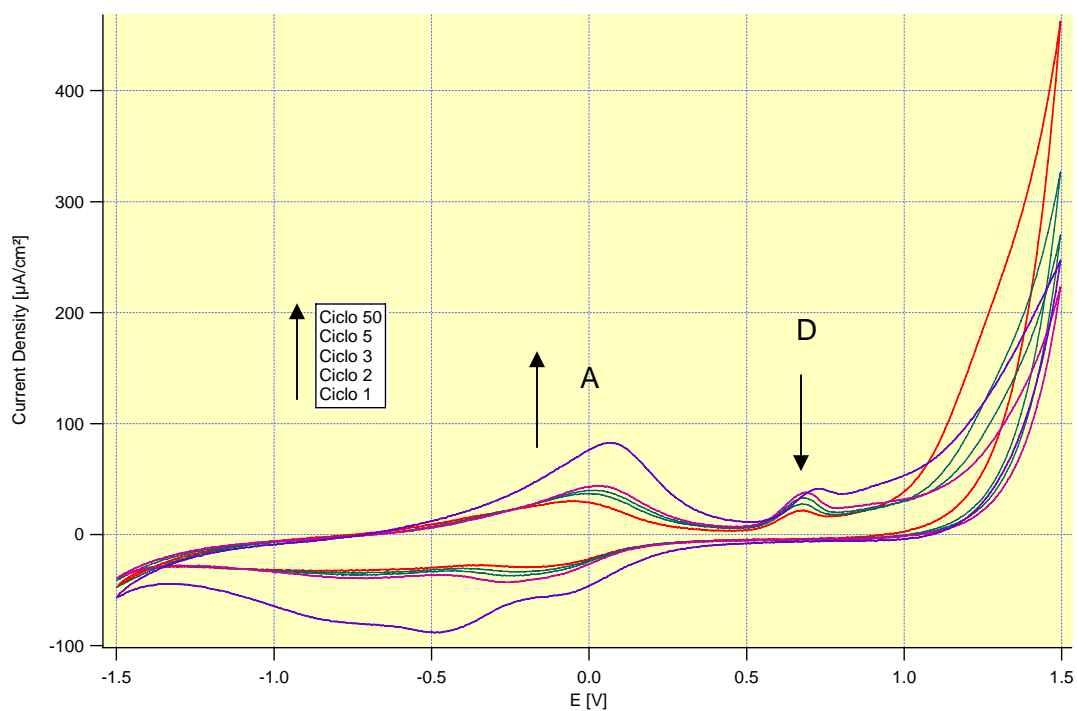


Figura 17. Voltamperograma cíclico de la polimerización de anilina en HMIMPF₆ en el curso de 25 ciclos entre -1.5 y 1.5 Volts vs E_{Ag+/Ag} a 50 mV/s a temperatura ambiente con anilina al 25% en peso. a) Curso completo de la síntesis. b) Primeros ciclos. En rojo el primer ciclo, el ciclo 50 en color violeta (a) y morado (b).

La Figura 17 muestra el comportamiento típico de la reacción de polimerización de anilina en HMIMPF_6 , en este voltamperograma se aprecia que la corriente de los picos A y D aumenta en general conforme avanza el ciclado. En la Figura 18 se observa la evolución del potencial y la corriente de los picos con cada ciclo sucesivo. Mientras que el potencial de pico permanece casi constante pasados los primeros 10 ciclos en ambos picos, la corriente aumenta de manera exponencial en el caso del pico A, y decae en el caso del pico D después de 20 ciclos de potencial.

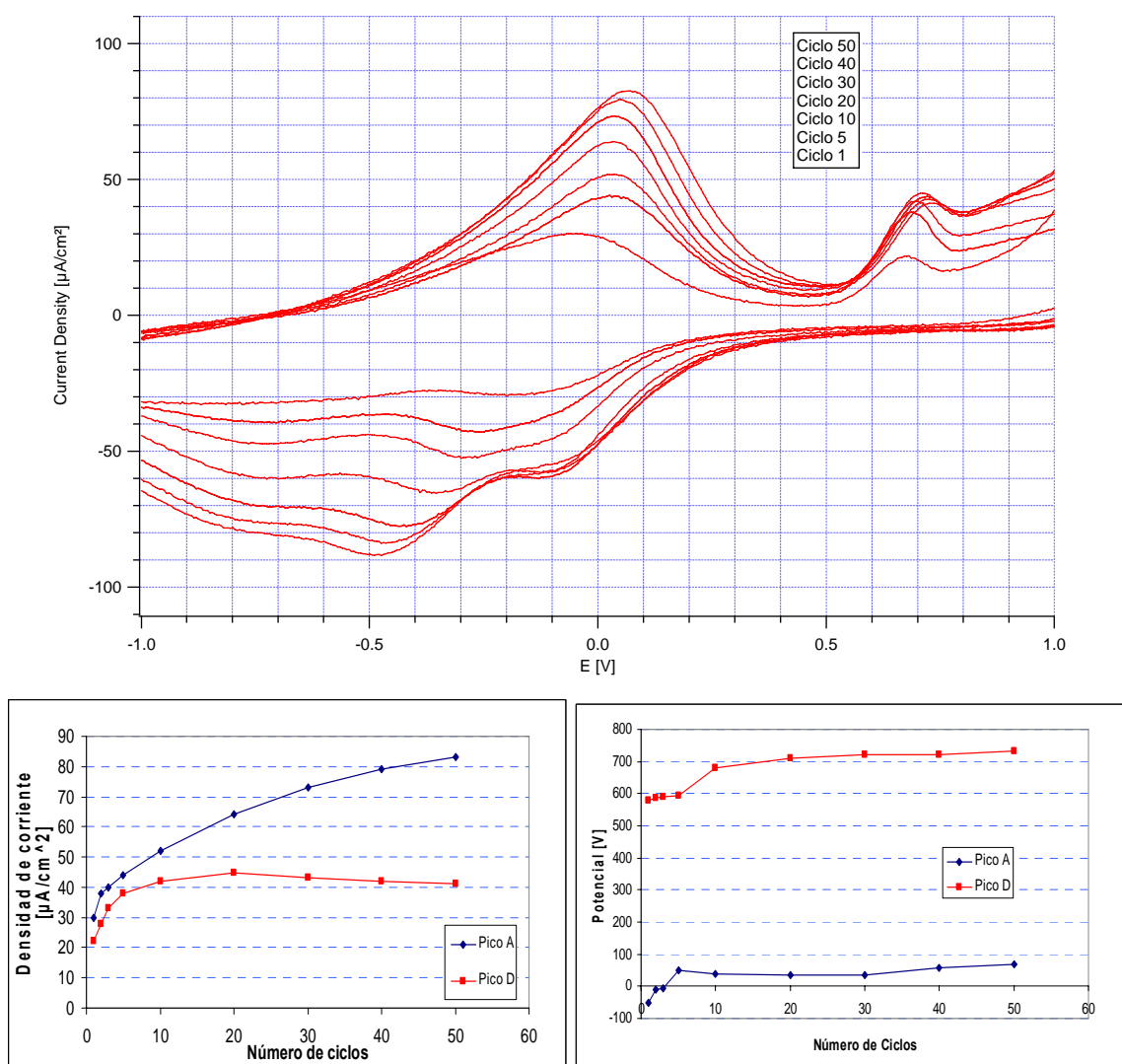


Figura 18. Evolución de la Corriente y el Potencial de los Picos A y D en el curso de 50 ciclos de potencial en la polimerización de anilina (acercamiento del voltamperograma de la

Figura 17). En la parte inferior se muestra la evolución de la corriente de pico (izquierda) y del potencial de pico (derecha) con respecto al número de ciclos.

Conviene hacer notar que de acuerdo con el presente trabajo de investigación, la reacción de polimerización se puede llevar a cabo bajo una ventana electroquímica de amplitud entre -1.5 y 1.5 V vs $E_{Ag+/Ag}$. Estos valores de potencial son considerablemente más altos que los que se pueden obtener típicamente en la síntesis de PANI en medios acuosos, donde es posible obtener un depósito en un sustrato de acero entre -244 y 1100 mV vs ESC [2], pero también es considerablemente alto si se le compara con la polimerización de anilina en $EMICF_3SO_3$, en un rango de potencial entre -0.2 y 1.5 V vs ESC [20]. La explicación de este fenómeno se debe a que para promover la reacción de polimerización, el barrido debe llevarse hasta potenciales donde la transferencia de masa de anilina es limitado [20]; esto concuerda con lo que se menciona en esta misma sección con respecto al estudio preliminar, pues en gran parte de los experimentos realizados no se encontró evidencia de que se llevara a cabo la reacción de polimerización, obligando así a realizar barridos de potencial hasta valores de 1.5V vs $E_{Ag+/Ag}$ para promover la reacción, como se observa en la Figura 19.

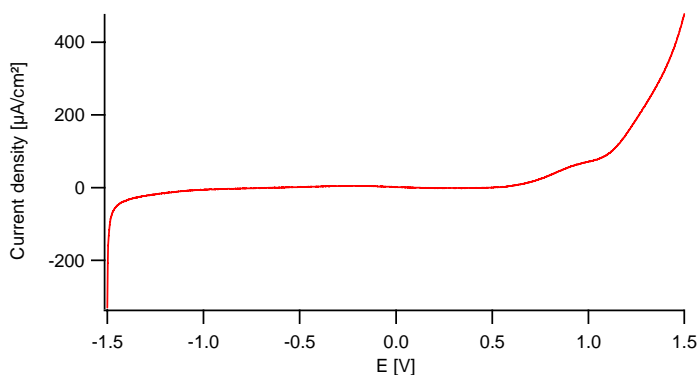


Figura 19.
Voltamperometría lineal a una rapidez de barrido de 50 mV/s de anilina al 25% peso en HMIMPF₆ en presencia de un electrodo de acero ASM 304. Previo a la síntesis de PANI.

Llevando a cabo la polimerización con una alta concentración de monómero, en una ventana electroquímica comprendida entre -1.5 y 1.5 V vs $E_{ag+/Ag}$, y con una baja temperatura del medio de reacción, se obtiene PANI. Sin embargo, la hipótesis que se tiene es que las cadenas de polímero son cortas y

no alcanzan una masa molecular suficientemente alta para generar un depósito sólido. En el típico curso de la síntesis de PANI durante 25 ciclos entre -1.5 y 1.5 Volts vs $E_{Ag+/Ag}$ a 50 mV/s a temperatura ambiente con una alimentación de anilina de 25% en peso, se obtuvo un depósito sólido incipiente, que fue analizado por microscopía electrónica de barrido y los resultados presentados en la siguiente sección.

3.3 Caracterización del depósito obtenido por Microscopía Electrónica de Barrido

El polímero obtenido a partir de la metodología utilizada en el presente estudio fue caracterizado por Microscopía Electrónica de Barrido de acuerdo con el procedimiento señalado en la sección 2.2.3.

Las características del depósito obtenido por síntesis de PANI en medios ácidos en electrodos de acero inoxidable ASM 304 son descritas por Vallejo Puerta [5]. De acuerdo con su trabajo, las películas de PANI obtenidas por tal metodología corresponden con la forma parcialmente oxidada del polímero, es decir la esmeraldina sal; su morfología evoluciona a partir de redes de polímero que nuclean sobre la superficie del electrodo de acero para posteriormente rellenar los intersticios de esta red con más monómero, lo que da como resultado capas de depósito que se suceden unas a otras conforme continúa el ciclado.

En el caso del depósito obtenido en este estudio, no es posible identificar el tipo de PANI que fue sintetizado utilizando únicamente los conocimientos previos sobre la coloración del depósito, mencionados en el capítulo 1 (sección 1.2.1), a diferencia del trabajo de Vallejo Puerta en el que los depósitos tenían la coloración característica de la forma conductora de la PANI: la pernigranilina base [5], en el caso de éste estudio se obtuvieron sólidos de color negro amarillento. Otra de las características del polímero sintetizado es su baja adhesión al sustrato de acero inoxidable ASM 304, pues una vez terminado el

experimento la película se despegaba del electrodo en cuanto éste se retiraba del electrolito.

Las fotografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (Fig. 20) revelan la presencia de una delgada e irregular película de PANI adherida a la superficie del electrodo, así como la ausencia de áreas totalmente recubiertas por el polímero. El análisis por espectroscopía de difracción de rayos X característicos de los elementos presentes en la micrografía de la figura 20 indica la presencia mayoritaria de carbono, lo cual concuerda con la naturaleza del depósito.

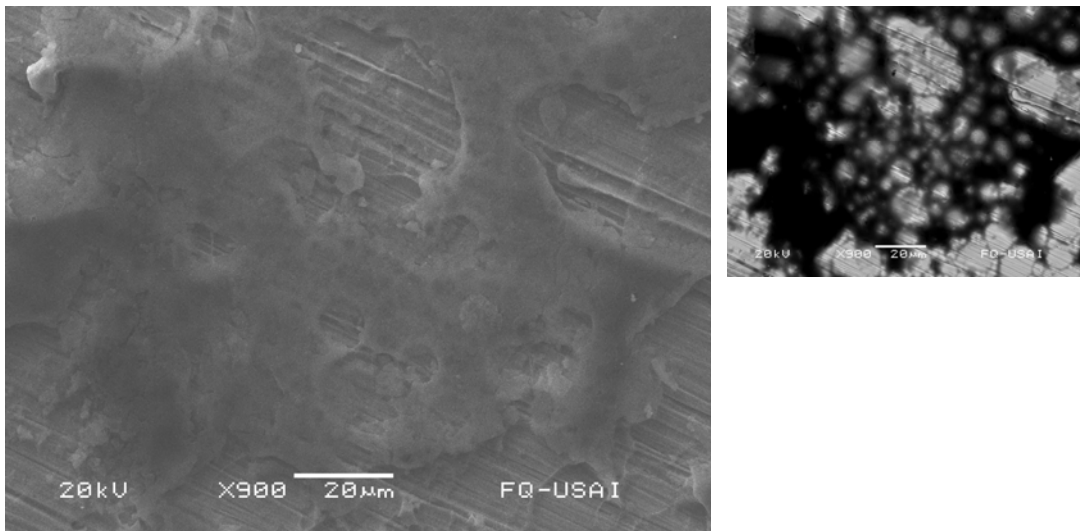
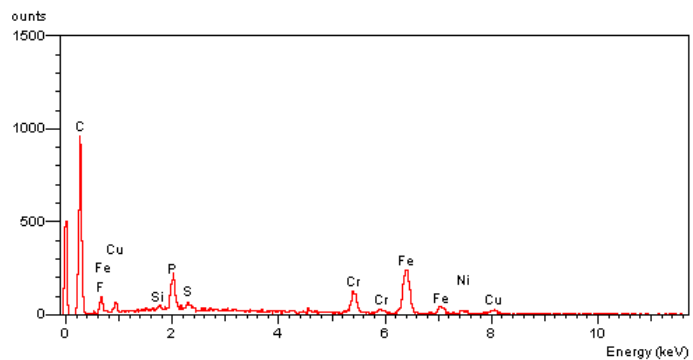


Figura 20. Micrografía del depósito de PANI sobre el sustrato de acero ASM 304 x900 aumentos. Del lado superior derecho se aprecia la misma micrografía, el depósito de PANI (coloración oscura) cubre irregularmente el sustrato de acero (coloración clara). En la parte inferior se encuentra el análisis de los elementos presentes en la superficie del electrodo.



El análisis elemental semicuantitativo por mapeo de difracción de rayos X característicos (Tabla 3 y Figura 21) revela la presencia de fósforo y flúor concentrados principalmente sobre el depósito de PANI, lo cual es un indicio - aunque no totalmente concluyente- de la presencia del anión PF_6^- en la superficie del electrodo. Si bien esto pudiese interpretarse como la incorporación de PF_6^- desde el HMIMPF_6 a la polianilina, no se debe ignorar que el HMIMPF_6 al ser el electrolito soporte, se encontraba en exceso en el medio electrolítico y que además al no ser volátil es difícil de eliminar de la superficie del electrodo. Sin la posibilidad de poder obtener una cantidad importante de muestra para realizar otro tipo de análisis, la caracterización del depósito por Microscopía Electrónica de Barrido indica la presencia de una película de polímero con exceso de HMIMPF_6 parcialmente adherida al sustrato de acero ASM 304.

Elemento	%Elemental	%Atómico
C	62.75	84.69
O	1.41	1.43
F	4.32	3.69
Si	0.26	0.15
P	3.52	1.84
S	0.73	0.37
Cr	5.28	1.65
Fe	17.3	5.02
Ni	1.79	0.49
Cu	2.64	0.67
Total	100	100

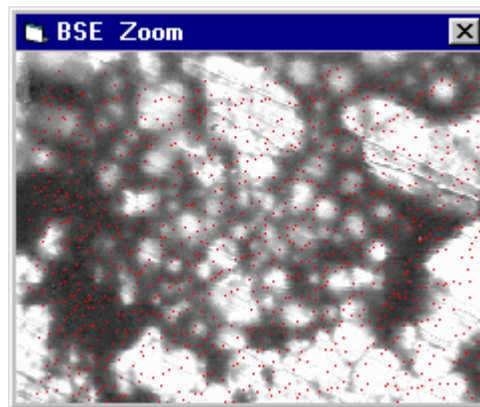


Figura 21. Mapeo por Espectroscopía de Difracción de Rayos X Característicos de fósforo sobre la película de PANI.

3.4 Caracterización del electrolito por Espectroscopía de Infrarrojo

La caracterización de los productos y reactivos en la polimerización de anilina se llevó a cabo por IR, como se explica en la sección 2.2.4. Se analizaron 4 muestras con el fin de identificar si el espectro de los productos de la reacción

corresponde con la señal de la PANI. Las 4 muestras que se analizaron por esta técnica son:

- a) anilina (como se recibió del proveedor)
- b) HMIMPF₆ purificado al vacío (10^{-4} mbar).
- c) electrolito producto de la reacción de polimerización de PANI (25% peso de alimentación de anilina, sin tratamiento previo)
- d) electrolito producto de la reacción de polimerización de PANI (25% peso de alimentación de anilina, purificado al vacío para remover la anilina remanente).

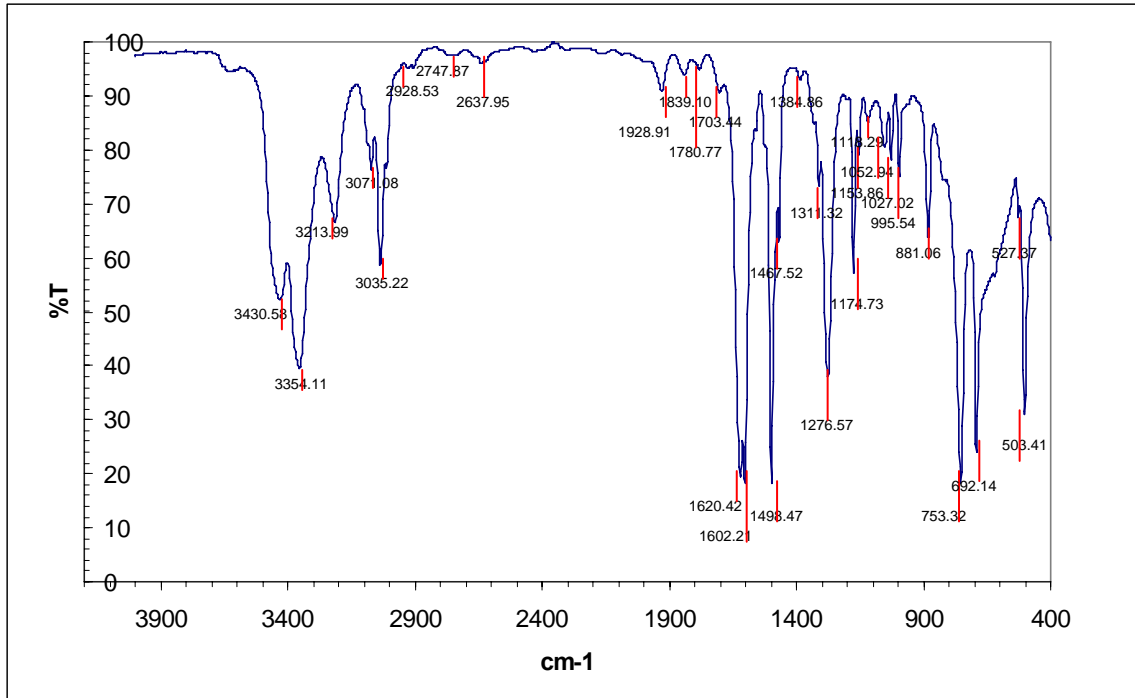
Los espectros de la figura 22 son el resultado de este análisis. Los espectros que corresponden a las muestras c) y d) descritas en el párrafo anterior, no poseen ninguna diferencia entre ellos y, por ello, el espectro d) no se incluye.

La señal de los picos en el espectro obtenido para la muestra c) es en su mayoría una combinación de las señales de los espectros de la anilina y HMIMPF₆, no obstante, los valores de número de onda del espectro de la anilina presentan desplazamientos cuando se les compara directamente con el espectro de los productos; a este respecto conviene señalar el aumento de señales indicativo de la presencia de polímero entre los valores 3500 y 2800 cm^{-1} , como se observa en la figura 22c. Se comparó el espectro de la PANI en su forma conductora que aparece en el capítulo 1; con el espectro de la figura 22c y con la información del capítulo 1, se identificaron las bandas que se encuentran en los valores de 1600 y 1500 cm^{-1} , así como las bandas en 1380 y 1320 cm^{-1} , se identificó la banda alrededor de 759 cm^{-1} , todo ello sugiere la presencia de PANI; no obstante, la banda usualmente asociada a la unidad quinoide dopada en 1125 cm^{-1} [16] y que por tanto se asocia con la presencia de la esmeraldina base -la forma conductora de la PANI- no fue identificada.

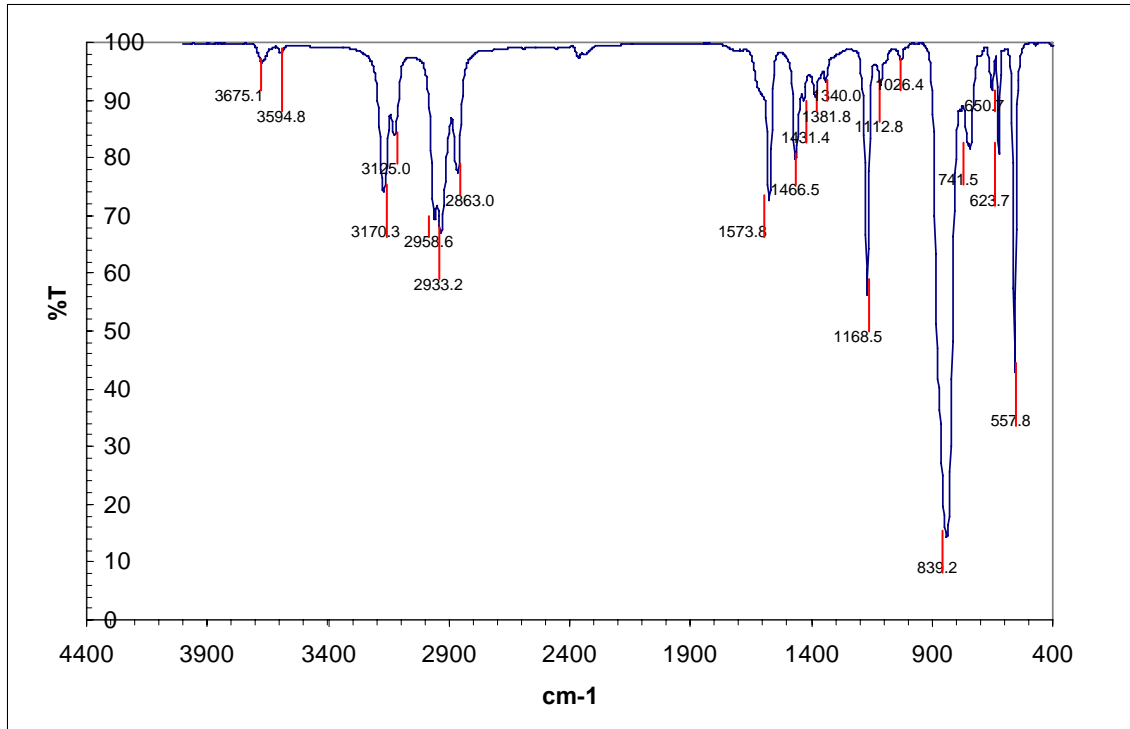
El espectro de la muestra que contiene líquido iónico, monómero sin reaccionar, y productos de reacción, presenta diferencias claras con respecto de las muestras de monómero y líquido iónico medidas por separado. El pico observado en 3213.99 cm^{-1} , en el espectro del monómero, desaparece en el del medio con productos de reacción. Los picos en el monómero, en 3430.58 y 3354.11 cm^{-1} se desplazan a valores de 3475.45 y 3394.00 cm^{-1}

respectivamente. Dado que estos intervalos en el número de onda están asociados con los estiramientos de aminas primarias, este resultado sugiere la formación de cadenas de polímero en que desaparecen dichos grupos de tipo amina primaria.

a)



b)



c)

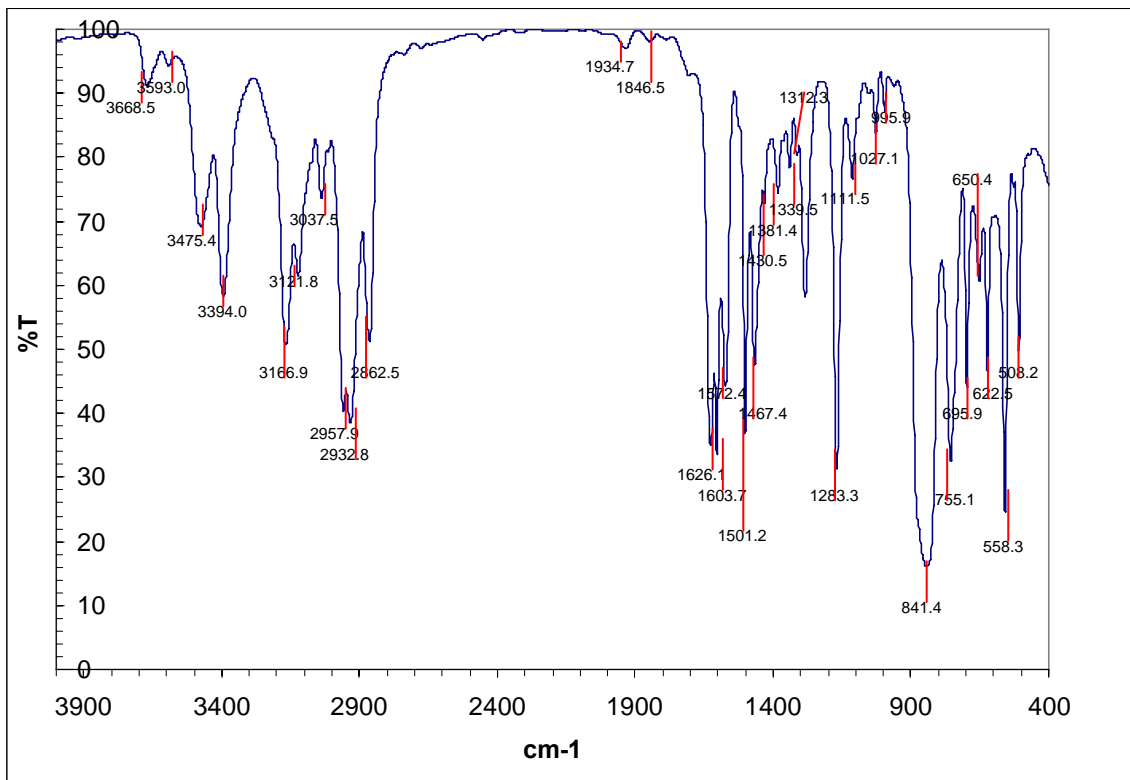


Figura 22. Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo de los reactivos y productos en la polimerización de anilina. a) Anilina. b) HMIMPF₆. c) Electrolito producto de la síntesis de PANI en HMIMPF₆ en el curso de 25 ciclos entre -1.5 y 1.5 Volts vs E_{Ag+/Ag} a 50 mV/s a temperatura ambiente con alimentación de anilina de 25% en peso..

La información obtenida por esta técnica parece indicar que se obtiene PANI, aunque también sugiere que la posibilidad de que las cadenas del polímero obtenido en este estudio sean PANI en su forma conductora, sean nulas; sin embargo, hasta no lograr el análisis exclusivamente del depósito obtenido de la reacción de polimerización de anilina en HMIMPF₆ no se puede emitir un veredicto preciso al respecto del estado de oxidación de la PANI obtenida en el presente estudio.

3.5 Consideraciones finales

La voltamperometría cíclica es una técnica de caracterización de sistemas electroquímicos, sin embargo en éste estudio se utilizó como método de síntesis y la información que se puede extraer de los voltamperogramas presentados no es propiamente cuantitativa, no obstante, una de las características que más llamaron la atención durante la síntesis por ciclos de potencial es la presencia de los picos A y D en los voltamperogramas y la ausencia de los picos menores B y C -éstos últimos han sido asociados como intermediarios de la reacción de polimerización de anilina [9]- lo cual sugiere que la síntesis de PANI con HMIMPF₆ como electrolito soporte es un proceso que ocurre en un menor número de etapas. A ello se suma la ausencia de trabajos reportados en el que se propongan mecanismos de la polimerización de anilina en ILs y la falta de la identificación de especies químicas intermediarias ubicadas entre los potenciales de pico A y D. Se puede pensar que un proceso que ocurre en un menor número de etapas, como es el caso de la polimerización de anilina en HMIMPF₆, posee

ventajas sobre procesos como la polimerización electroquímica de anilina en medios acuosos ácidos, pero es muy posible que la viscosidad de los ILs y su baja conductividad con respecto a los electrolitos tradicionales jueguen un papel importante en la reacción electroquímica, mismo que se puede manifestar como una disminución de la corriente de los picos, es decir, la baja rapidez de crecimiento de las películas observado en este sistema en particular.

El trabajo realizado en este proyecto de investigación constituye un primer acercamiento a la polimerización de anilina en HMIMPF₆ y por ello existe espacio para mejorar la metodología utilizada en el presente estudio, o para proponer alternativas con base en la literatura disponible.

Por un lado, las afirmaciones de Fuchigami [19, 31] sobre el efecto positivo de un IL con alta viscosidad en las reacciones de polimerización para tiofeno y pirrol, contrasta con la síntesis de PANI, en donde un valor alto de viscosidad retarda la reacción; el comportamiento de los voltamperogramas obtenidos se ajusta con estas afirmaciones y por tanto es necesario verificar el efecto de la viscosidad del electrolito en el proceso considerando el impacto de la concentración de anilina. Con respecto a la concentración de monómero es interesante señalar que el efecto de la concentración sobre la reacción de polimerización varía en función de la naturaleza del electrolito, siendo que en medios acuosos es preferible que el electrolito para la síntesis electroquímica posea una baja concentración de monómero [5], mientras que en el caso de la síntesis en líquidos iónicos se requiere aumentar la concentración de anilina para abatir el efecto de la alta viscosidad del medio [31].

También se vuelve necesario esclarecer cuál es el efecto de la temperatura sobre la polimerización de anilina, pues si bien se encontró que la disminución de la temperatura del medio de síntesis fomenta el crecimiento de la corriente de los picos A y D en los voltamperogramas, -lo cual puede llevar a afirmar que una baja temperatura fomenta la reacción- con ello se contradice la explicación habitual sobre el papel del transporte de masa de la anilina en el proceso. Es decir, si la difusión de anilina en el medio controla la reacción de polimerización entonces se espera que a bajas temperaturas el proceso sea

poco efectivo o que incluso no se llegase a presentar reacción, contrario a lo que se observó durante el presente estudio.

La ventana electroquímica que se estableció para la síntesis de PANI entre -1.5 y 1.5 V vs $E_{Ag+/Ag}$ es particularmente amplia cuando se le compara con otros trabajos, tanto en medios acuosos como con otros líquidos iónicos. Establecer el valor límite de potencial durante la voltamperometría cíclica tiene su razón de ser en los pobres resultados que se obtienen al establecer este límite en valores cercanos a los utilizados en otros trabajos reportados en la literatura. La posible explicación de este hecho puede estar relacionado con los problemas de difusión del monómero [31], de tal forma que para que la reacción continúe se requiere oxidar monómero de manera continua en las cercanías del electrodo. De particular importancia resulta modificar la metodología experimental con el fin de lograr que exista un flujo continuo de monómero para reducir la ventana electroquímica en la cual se pueda llevar a cabo el barrido y evaluar si existen cambios importantes en el sólido formado. De igual forma, agregar otras especies al electrolito, en particular aquellas que actúen como un símil de los ácidos para la síntesis de PANI en medios acuosos (Figura 12b) puede resultar benéfico para la reacción de polimerización de anilina en su forma conductora [31].

Es necesario encontrar un método que permita separar los componentes del electrolito no sólo para poder analizar los resultados del residuo de la reacción de polimerización propiamente, sino también con miras a reutilizar el IL. Se piensa que los ILs a temperatura ambiente tienden a ser muy estables y fácilmente recuperables basados en las evidencias recopiladas en la literatura [3,18,19]; no obstante, la ausencia de datos referentes a las propiedades de estos -particularmente en el caso del HMIMPF₆- hace que al trabajar con estos compuestos se puedan hacer suposiciones no necesariamente correctas. Así, por ejemplo, la anilina que debería haberse desincorporado del residuo de la síntesis de PANI por medio de una bomba de vacío permanece en el electrolito, lo cual complicó el análisis por espectroscopía de infrarrojo. Así, se requiere evaluar la interacción entre la anilina y el HMIMPF₆ para entender lo que sucede

durante el proceso de síntesis de PANI. En un futuro trabajo conviene explorar la extracción líquido-líquido, considerando que el uso de agua como medio extractante puede permitir la remoción de los residuos de monómero del líquido iónico.

No es posible en este momento emitir un veredicto acerca de la viabilidad de la síntesis de PANI sobre electrodos de acero inoxidable ASM 304 en un electrolito soporte constituido por HMIMPF₆, se requieren estudios complementarios que ayuden a entender el comportamiento del electrolito y en general del arreglo experimental, por ejemplo, cuantificar la resistencia a la polarización (R_p) del sistema, así como realizar pruebas de impedancia electroquímica. Ambas pruebas pueden ayudar a esclarecer si las hipótesis propuestas por diversos autores [19, 31] con respecto al comportamiento del monómero y su relación con las propiedades del HMIMPF₆, tales como la viscosidad. Sin embargo, por el momento la síntesis electroquímica de PANI en su forma conductora en medios acuosos resulta económicamente más viable y el mecanismo de reacción es mucho más claro [5, 9, 13-15] que cuando se le compara con los procesos realizados en presencia de ILs.

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES

Del estudio de la síntesis electroquímica de PANI en HMIMPF₆ se desprenden las siguientes conclusiones:

1. La ventana electroquímica de trabajo del HMIMPF₆ (97% pureza) en presencia de un electrodo de acero inoxidable ASM 304 cuando el líquido iónico no es sometido a ningún tratamiento previo se sitúa entre -1.25 y 1.0 V vs E_{Ag+/Ag}.
2. Cuando el líquido iónico HMIMPF₆ es purificado al vacío, la ventana electroquímica de trabajo en presencia de un electrodo de acero inoxidable ASM 304 se sitúa entre los valores de potencial de -2.0 y 2.0 V vs E_{Ag+/Ag}.
3. La oxidación de anilina en presencia de un electrodo de acero inoxidable ASM 304 es activada a partir de un valor de potencial de 0.7 V vs E_{Ag+/Ag}, de acuerdo con pruebas de voltamperometría lineal.
4. Se obtuvo PANI por aplicación de ciclos de potencial con HMIMPF₆ como electrolito soporte del medio de reacción; la reacción de polimerización se lleva a cabo si y sólo si se fijan los valores del ciclado de potencial entre -1.5 y 1.0 V vs E_{Ag+/Ag}. Sin embargo, los mejores resultados se consiguen cuando el valor de potencial en el límite superior se establece en valores superiores, específicamente 1.5 V.
5. En el voltamperograma cíclico de la polimerización de anilina se identificaron los pares redox A/A' y D/D', que corresponden al cambio leucoesmeraldina / esmeraldina y esmeraldina / pernigranilina respectivamente, así como el pico E que corresponde a la oxidación del monómero. Los picos menores B/B' y C/C' no fueron identificados. El potencial del pico anódico A se sitúa alrededor de 100 mV vs E_{Ag+/Ag}, mientras que el pico D se sitúa aproximadamente en un valor de 700 mV vs E_{Ag+/Ag}.
6. El valor de la corriente de los picos anódicos A y D se incrementa con cada ciclo sucesivo cuando se incrementa la concentración de monómero en el electrolito. Disminuir la temperatura del electrolito

durante la síntesis tiene un efecto similar en la corriente de los picos anódicos.

7. La caracterización de los sólidos incipientes de PANI obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) revela recubrimientos irregulares de baja adherencia sobre la superficie del acero inoxidable ASM 304.
8. El análisis por espectroscopía de difracción de rayos X durante la caracterización por MEB, sugiere la presencia de HMIMPF₆ sobre la superficie del electrodo de trabajo y el sólido formado.
9. La caracterización por espectroscopía de Infrarrojo aplicada a los productos de la reacción de polimerización sugiere que se obtienen cadenas incipientes de PANI, mas no en su forma de mayor conductividad.

Referencias Bibliográficas

- [1] Wallace, G. G., Spinks, G. M., Teasdale, P. R. *Conductive Electroactive Polymers. Intelligent Materials Systems* (1997).
- [2] Choi, S.M., Park, S.M. *Advanced Materials*, 12 (2000) 1547.
- [3] Galiński, M., Lewandowsky, A., Stępnia, I. *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 5567.
- [4] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/illpress/
- [5] Vallejo Puerta, Oscar. *Síntesis y caracterización de electrodos Acero-Polianilina-Platino para la oxidación anódica de metanol*. UNAM, Tesis de doctorado en ingeniería química. 2008.
- [6] Pharhad Hussain, A. M., Kumar, A. *Bull. Mater. Sci.*, 26 (2003) 329.
- [7] <http://www.rsc.org/publishing/journals/JS/article.asp?doi=js8621500161>
(Letheby, H. *J. Chem. Soc.*, 15 (1862) 161-163)
- [8] Bernard, M.C., Joiret, S., Hugot-Le Goff, A., Phong, P. *Journal of the Electrochemical Society*, 148, (2001) B12.
- [9] Can, M., Pekmez, N.Ö., Yildiz, A. *Polymer*, 44 (2003) 2585.
- [10] Stilwell, D.E., Park, S.M. *Journal of the Electrochemical Society*, 135 (1988) 2491.
- [11] Stejskal, J., Sapurina, I. *Pure Appl. Chem.*, Vol 77, 5 (2005) 815.
- [12] Stilwell, D.E., Park, S.M. *Journal of the Electrochemical Society*, 135 (1988) 2254.
- [13] Choi, S.M., Park, S.M. *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002) E26.
- [14] Pauliukaite, R., Brett, C.M.A., Monkman, A.P. *Electrochimica Acta*, 50 (2004) 159.
- [15] http://www.yhteiskunnallinenopisto.fi/myllyviita/ari/gradu_www/IR_tulkintaa.html
- [16] Erdem, E., Saçak, M., Karakişla, *Polymer International*, 39 (1996) 153.
- [17] Murugesan, R., Subramanian, E., *Materials Chemistry and Physics*, 80 (2003) 731.
- [18] Ohno, H, *et al. Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. Wiley-Interscience. 2005.

- [19] Sekiguchi, K., Atobe, M., Fuchigami, T. *Electrochemistry Communications*, 4 (2002) 881.
- [20] Walden, P., *Bull. Acad. Imper. Sci.* (1914) 1800.
- [21] Hurley, F.H., *US Patent 4,446,331* (1948).
- [22] Yoke, J.T., Weiss, J.F., Tallen, G., *Inorg. Chem.* 2 (1963) 1210.
- [23] Swain, C.G., Ohno, A., Roe, D.K., Brown, R., Maugh, T., *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2648.
- [24] Chum, H.L., Koch, V.R., Miller, L.L., Osteryoung, R.A., *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3264.
- [25] Ngo, H.L., LeCompte, K., Hargens, L., McEwen, A.B., *Thermochim. Acta*, 357/358 (2000) 97.
- [26] Park, S., Kazlauskas, R.J., *J. Org. Chem.* 66 (2001) 8395.
- [27] Lucas, P., Mehdi, N.E., Ho, H.A., Belanger, D., LiBreau, *Synthesis* (2000) 253.
- [28] Earle, M.J., Esperanca, J.M.S.S., Gilea, A., Canongia Lopez, J.N., Rebelo, L.P.N., Magee, J.W., Seddon, K.R., Widegren, J.A., *Nature* 439 (2006) 831.
- [29] Zhao, D., Fei, Z., Scopelliti, R., Dyson, P.J. *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2197.
- [30] Nanjundiah, C., McDevitt, S.F., Koch, V.R., *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3392.
- [31] Sekiguchi, K., Atobe, M., Fuchigami, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 557 (2003) 1.
- [32] Pringle, J.M., Forsyth, M., MacFarlane, D.R., Wagner, K., Hall, S.B., Officer, D. L. *Polymer* 46 (2005) 2047.
- [33] Wei, D., Kvarnström, C., Lindfords, T., Ivaska, A. *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 1563.
- [34] Hagiwara, R. *Electrochemistry* 70 (2002) 140.
- [35] Konyushenko, E.N., Stejskal, K., Trchová, M., Blinova, N.V., Holler, P., *Synthetic Metals* 158 (2008) 927.