

## Estudio Comparativo del Crecimiento Electroquímico de Polianilina en $\text{H}_2\text{SO}_4$ y $\text{HCl}$

J. G. Arroyo-Martínez<sup>1</sup>, M. C. Arenas<sup>2</sup>, B. Ruiz-Camacho<sup>1</sup>, O. Martínez-Alvarez<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>Ingeniería en Energía, Universidad Politécnica de Guanajuato, Av. Universidad Norte s/n, Juan Alonso Cortazar Guanajuato, C.P. 38438, México

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Molecular de Materiales, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Boulevard Juriquilla 3001, Querétaro, Querétaro 76230, México  
Tel: 4614414300. Fax 4614414328, \* omartinez@upgto.edu.mx

### ABSTRACT

La polianilina (Pani) es uno de los polímeros conductores más utilizados, debido a su facilidad de síntesis, estabilidad electroquímica y electroactividad, es utilizada en diferentes aplicaciones, una de ellas capacitores electroquímicos, en donde las propiedades de la película formada son de suma importancia. Es posible obtener la Pani mediante diferentes rutas, química y electroquímica, la síntesis química permite conseguirla tanto en películas como en solución, a diferencia de la ruta electroquímica en donde se tiene un mayor control del crecimiento de la Pani en película. Debido a lo anterior surge el interés de llevar a cabo el crecimiento electroquímico de Pani, se ha reportado que este se lleva a cabo en soluciones acuosas, en presencia de diferentes ácidos inorgánicos, siendo de suma importancia en la electropolimerización además del tipo de electrolito utilizado, la densidad de corriente y potencial aplicado en el crecimiento electroquímico de Pani, las condiciones de crecimiento impuestas se ven reflejadas de manera importante en las propiedades (morfología, conductividad eléctrica, etc.) de la película de Pani obtenida. Dada la importancia de la modificación inicial, en este trabajo se presenta un estudio comparativo de la electropolimerización de Anilina, mediante técnicas electroquímicas: Cronoamperometría y Cronopotenciometría. El crecimiento electroquímico del monómero (Anilina) se llevo a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos, utilizando diferentes medios electrolíticos 0.3M anilina/1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 0.3M anilina/1M  $\text{HCl}$ , se emplearon sustratos de ITO para crecer la película de Pani. De acuerdo al estudio realizado, las condiciones establecidas en las diferentes técnicas permiten obtener crecimientos de Pani homogéneos en donde la morfología de la película obtenida está en función de la técnica utilizada en su crecimiento.

### 1. Introducción

Los polímeros conductores pueden ser utilizados en una serie de aplicaciones tales como sensores, baterías recargables, dispositivos de visualización electrocrómicos y otros [1]. Pani es un polímero estable en el aire y puede ser fácilmente sintetizada por diferentes técnicas química y electroquímicas, debido a las propiedades que posee puede ser convertida fácilmente entre sus diversos estados de oxidación [1-2], Leucoemeraldina (LE), Pernigranilina

(PE) y Emeraldina (EM) en soluciones ácidas [2-3]. La síntesis electroquímica para recubrir sustratos con Pani tiene la ventaja de ser directa y controlable, sin embargo se debe ser cuidadoso al elegir el medio electrolítico para llevar a cabo una polimerización adecuada, así como los diferentes parámetros electroquímicos (potenciales, corrientes), ya que estos afectan tanto al crecimiento como a las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas de la Pani [2], por ejemplo, la mezcla de agentes dopantes como ácido fluorhídrico con dodecilsulfato de sodio permite obtener películas de Pani transparentes con alta transmitancia óptica en la región visible y una conductividad eléctrica de  $10^{-2}$  S/cm [4], la mezcla de ácidos orgánicos (ácido carboxílico/toluenosulfónico) mejora las propiedades de Pani como sensor de gas [5]. De acuerdo a lo descrito anteriormente en este trabajo se evalúa como repercute en el crecimiento de Pani el utilizar diferentes medios electrolíticos, en este caso  $H_2SO_4$  y HCl [6]. Se utilizan sustratos de ITO [7-11] para llevar a cabo el electrodeposito de la Pani mediante técnicas electroquímicas CA y CP [1, 3].

## 2. Sección Experimental

Antes de llevar a cabo el crecimiento electroquímico de Pani y con la finalidad de eliminar cualquier impureza presente en la Anilina esta fue destilada a una temperatura de  $185^{\circ}C$ , mediante un sistema de destilación simple. Las soluciones fueron preparadas con agua deionizada ( $18\ M\Omega$ ) y concentraciones de Anilina de 0.3M, en diferentes electrolitos soporte 1M  $H_2SO_4$  y 1M HCl. El crecimiento electroquímico se llevó a cabo, mediante un Potenciostato/Galvanostato de la marca Gramy instruments, en una celda de tres electrodos a temperatura ambiente. Se utilizó un electrodo de calomel (SCE) como referencia, los potenciales reportados en este trabajo son referidos a este electrodo, el electrodo auxiliar fue una malla de platino con un área de  $1\ cm^2$  y como electrodo de trabajo sustratos de ITO con un área de  $1\ cm^2$ . La Pani fue crecida mediante las siguientes técnicas en función del tiempo: aplicando diferentes pulsos de corriente (CP)  $1E^{-6}$ ,  $1E^{-5}$ ,  $1E^{-4}$ ,  $1E^{-3}$  A. y pulsos de potencial (CA) en el intervalo de 0.8V a 0.9V vs SCE con incrementos cada 20 mV, en cada uno de los pulsos el tiempo aplicado tanto en CP como en CA fue de 90 s.

## 3. Resultados y discusión

En la figura 1 se muestran las respuestas de CA al aplicar los diferentes pulsos de potencial (0.8, 0.82, 0.84, 0.86, 0.88, 0.9V vs SCE) durante un tiempo de 90s en los diferentes medios electrolíticos a) 0.3M Anilina/1M  $H_2SO_4$  y b) 0.3M Anilina/1M HCl respectivamente. En la figura 1a) se observa que al aplicar un pulso de potencial de 0.8V vs SCE, la respuesta en corriente permanece casi constante (tiempo de modificación superficial) durante los primeros 5s, mientras que a tiempos mayores la corriente aumenta súbitamente, observándose un ligero cambio de pendiente alrededor de 15s, esto indica el inicio del crecimiento de la Pani, el hecho de seguir aumentando la corriente muestra que el sustrato de ITO aun no está completamente cubierto con el crecimiento de Pani, al imponer potenciales de

0.82V y 0.84V vs SCE la respuesta de corriente se mantiene constante en los primeros 5s con un cambio de pendiente alrededor de 15s la cual es menos pronunciada cerca de los 35s, al aplicar potenciales mayores 0.86V a 0.9V vs SCE, el tiempo en que la corriente permanece constante y en el que cambian las pendientes disminuye, estose deba posiblemente al cambio de interfaz que se presenta en la solución electrodo-electrolito, en un principio ITO-Electrolito y después Pani-Electrolito. En la figura 1b) se presentan tendencias similares sin embargo los tiempos de modificación y los cambios de pendiente son ligeramente mayores. La corriente mínima obtenida al aplicar los pulso de potencial en los diferentes medios fue de 3.83mA y 3.53mA con el pulso de 0.8V vs SCE, y la máxima de 11.5mA (en ambos medios) con el pulso 0.9V vs SCE, al termino de los 90s que duro la perturbación. Lo anterior sugiere un mayor depósito en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que en HCl.

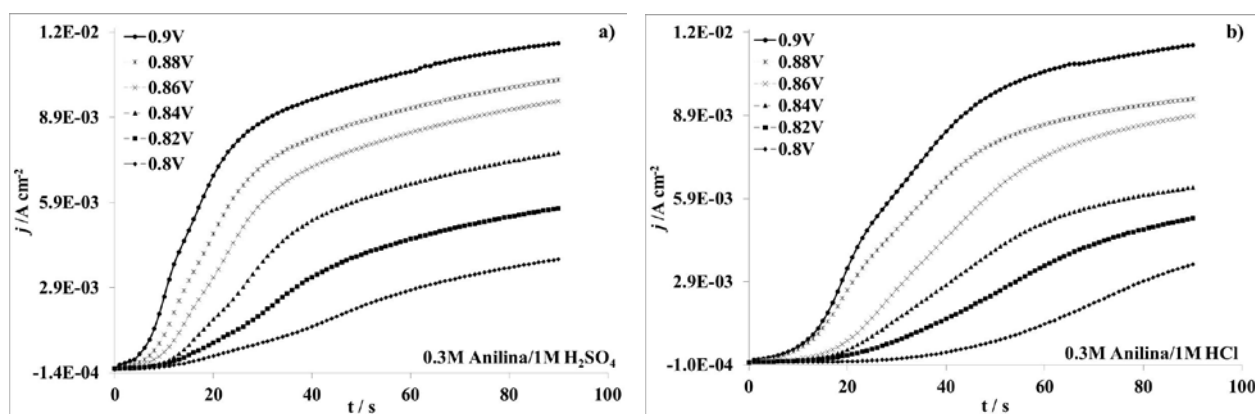


Figura 1. Respuesta Cronoamperométrica del crecimiento de Pani en a) 0.3M Anilina/1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y b) 0.3M Anilina/1M HCl.

La figura 2 muestra una ampliación de la respuesta de cronoamperometría en los primeros segundos a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y b) HCl, se observa que a medida que el potencial impuesto aumenta el tiempo de modificación superficial disminuye, debido a que la perturbación impuesta permite mantener mayor cantidad de especie electroactiva cerca de la interfaz y por consiguiente un espesor mayor en el electrodeposito. Se demuestra que el crecimiento se da en ambas soluciones y que en el medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  requiere un tiempo menor de activación para llevar a cabo el depósito de la Pani que en el medio de HCl.

La figura 3 muestra las respuestas de Cronopotenciometría en los diferentes medios electrolitos a) 0.3M Anilina/1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y b) 0.3M Anilina/1M HCl al aplicar diferentes pulsos de corriente ( $1\text{E}^{-6}$ ,  $1\text{E}^{-5}$ ,  $1\text{E}^{-4}$ ,  $1\text{E}^{-3}$  A) durante un tiempo de 90s. De manera general, al igual que en la técnica de cronoamperometría los resultados obtenidos al aplicar pulsos de corriente presentan crecimiento de Pani en los diferentes medios evaluados, es importante

mencionar que al ir aumentando la corriente impuesta, el potencial aumenta de manera paulatina. La corriente impuesta determina el espesor de la Pani depositada.

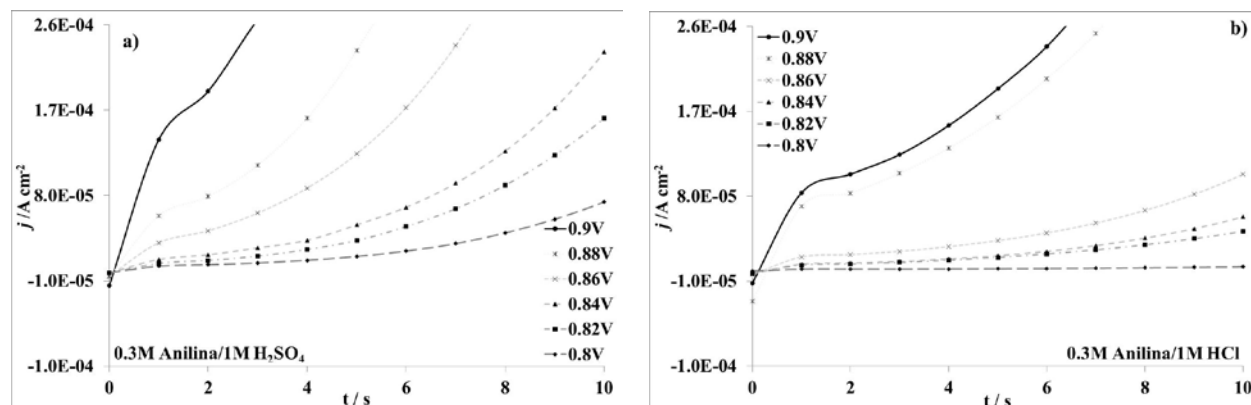


Figura 2. Ampliación de la respuesta Cronoamperométrica del crecimiento de Pani en a) 0.3M Anilina/1M  $H_2SO_4$  y b) 0.3M Anilina/1M HCl en los primeros 10s.

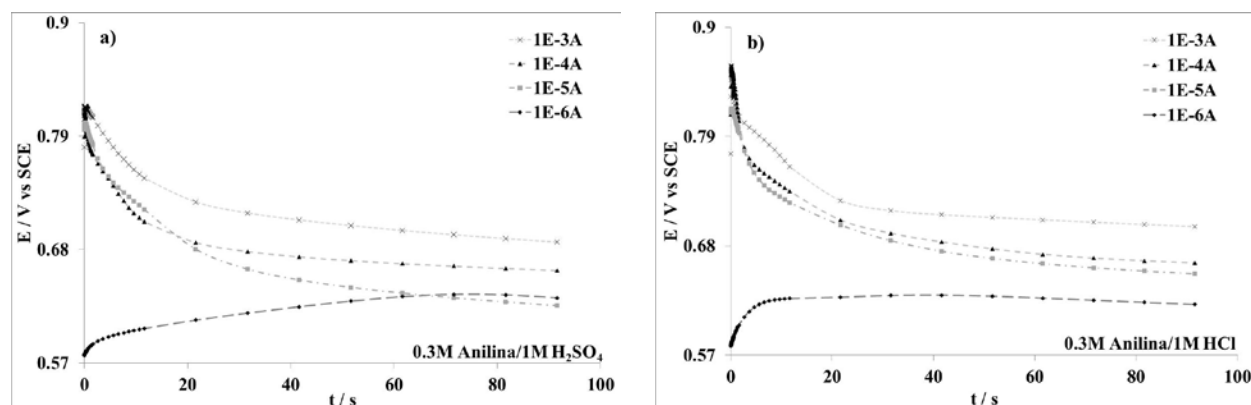


Figura 3. Respuesta Cronopotenciométrica del crecimiento de Pani en a) 0.3M Anilina/1M  $H_2SO_4$  y b) 0.3M Anilina/1M HCl.

En la figura 3a y b se observa que al aplicar una corriente de  $1E^{-6}A$  el potencial al cual comienza la modificación es alrededor de 0.6V vs SCE, y no se presenta algún tipo de depósito, mientras que al aplicar  $1E^{-5}$ ,  $1E^{-4}$  A  $1E^{-3}$  A en los primeros instantes hay un aumento súbito de potencial, llegando a un máximo (al igual que CA este máximo aumenta conforme el valor del pulso aumenta), después comienza a decrecer, esto es debido a la modificación superficial que sufre el electrodo y el posterior crecimiento de Pani, ya sea depositada en  $H_2SO_4$  y HCl.

La figura 4 muestra una ampliación, en los primeros 5 segundos de las respuestas de CP, observándose que al aplicar esta técnica también se da un comportamiento de manera secuencial, y que el depósito es mayor conforme el valor del pulso incrementa, aunque a diferencia de CA en esta técnica se entrelazan algunos puntos hasta que la modificación superficial se estabiliza y las respuestas en las corriente al terminar el tiempo se dan de igual manera que al inicio de la prueba. Descartando así el pulso de  $1\text{E}^{-6}\text{A}$  ya que este no presenta un depósito en ambos casos.

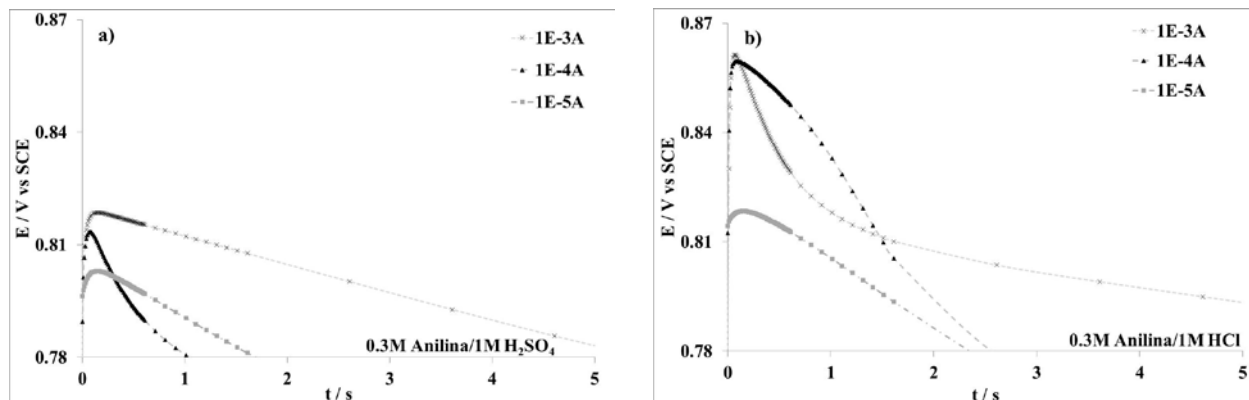


Figura 4. Ampliación de la respuesta cronopotenciométrica del crecimiento de Pani en a)  $0.3\text{M}$  Anilina/ $1\text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  y b)  $0.3\text{M}$  Anilina/ $1\text{M}$   $\text{HCl}$  en los primeros 5s.

Las figura 5 y 6 muestra una comparación de las respuestas de CA y CP respectivamente, con respecto a CA las corrientes de mayor magnitud obtenidas mediante los pulsos de potencial, así como el menor tiempo de activación para llevar a cabo el crecimiento de Pani en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es ligeramente más rápido que en  $\text{HCl}$ . Mientras que para CP el máximo de potencial obtenido es de  $0.86\text{V}$  vs SCE perteneciente al depósito en  $1\text{M}$   $\text{HCl}$  y de  $0.81\text{V}$  vs SCE en  $1\text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Demostrando que es mejor llevar acabo el crecimiento en  $1\text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  debido a que el potencial obtenido es menor y más estable.

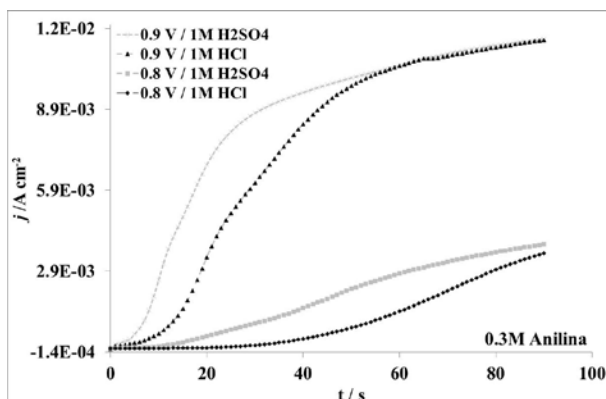


Figura 5. Comparación del crecimiento de Pani. en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HCl}$  por CA

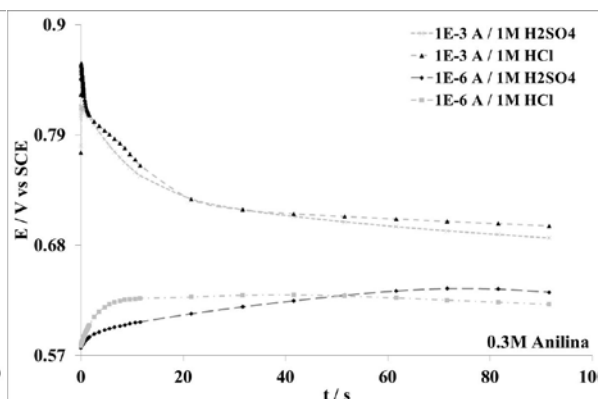


Figura 6. Comparación del crecimiento de Pani en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HCl}$  por CP

#### 4. Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos es aconsejable crecer las películas de Pani en el medio electrolítico de 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , debido a que este medio presenta una mayor electroactividad, demostrándose en los tiempos cortos de activación y los máximos tanto de corriente como de potencial del crecimiento mediante CA y CP. Ambos medios nos permiten obtener películas de Pani, pero en 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la homogeneidad de los depósitos se presenta de mejor forma que los que se obtienen en 1M  $\text{HCl}$ , así mismo en la CA los crecimientos en este último no se dan de manera paralela lo cual quiere decir que es más estable el depósito en el primer medio.

#### 5. Agradecimientos

A los proyectos Promep/103.5/11/6714 y PAPIIT-UNAM (IB101512) por el financiamiento otorgado. José Germán Arroyo Martínez agradece al Promep/103.5/11/6714 por la beca otorgada para la realización de su tesis de licenciatura.

#### 6. Referencias

- [1] W. Chen, T. Wen, H. Teng, "Polyaniline deposits porous carbon electrode for supercapacitors". *Electrochimica Acta*. Vol. 48. p. 641-649, 2003.
- [2] D. Sazou, "Potentiodynamic and potentiostatic deposition of polyaniline on stainless steel: Electrochemical and structural studies for a potential application to corrosion control", *Electrochimica Acta*. Vol. 52. p. 4385-4397, 2007.
- [3] H. Chi-Chang, "Capacitive and textural characteristics of polyaniline-platinum composite films", *Electrochimica Acta*. Vol. 47. p. 2741-2749, 2002.

- [4] M. C. Arenas, G. Sánchez, “Optical, electrical and morphological properties of transparent binary doped polyaniline thin films synthesized by in-situ chemical bath deposition”, *Polymer International*. Vol. 60, p. 1123-1128, 2011.
- [5] M. C. Arenas, G. Sánchez, M. E. Nicho. J. Elizalde-Torres, V. M. Castaño, “Engineered doped and codoped polyaniline gas sensors synthesized in N, N, y dimethyl formamide media”, *Applied Physics A: Materials Science & Engineering*. Vol. 106 (4), p. 901-908, 2012.
- [6] A.T. Özyılmaz, M. Erbil, B. Yazıcı, “The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance”, *Current Applied Physics* 6, p. 1-9. 2006.
- [7] D. Benito, J.J. García-Jareño, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente, “Electrochemical behaviour of poly (neutral red) on an ITO electrode”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 446. p. 47–55, 1998.
- [8] H. Okamoto, “Structure and properties of polyaniline films prepared via electrochemical polymerization. I: Effect of pH in electrochemical polymerization media on the primary structure and acid dissociation constant of product polyaniline films”, *Polymer*. Vol. 39. p. 4349-4358, 1998.
- [9] T. Yi-jie, “Facile and economical synthesis of high-contrast multielectrochromic copolymers based on anthracene and 3,4-ethylenedioxythiophene via electrocopolymerization in boron trifluoride diethyl etherate”, *Electrochimica Acta*. Vol. 77. p. 157-162, 2012.
- [10] S. Bhadra, “Progress in preparation, processing and applications of polyaniline”, *Progress in Polymer Science*. Vol. 39. p. 783-810, 2010.
- [11] C. Shen-Ming, “The electropolymerization and electrocatalytic properties of polymerized new fuchsin film modified electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 553. p. 63-75, 2003