

# SÍNTESIS DE POLI-ANILINA POR OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA

## POLY-ANILINE SYNTHESIS BY ELECTROCHEMICAL OXIDATION

HÉCTOR FABIÁN RESTREPO

*Ingeniero Químico, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín*  
hfrestre@unalmed.edu.co

JESÚS GEOFFREY CERVERA

*Ingeniero Químico, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín*  
jgcercer@unalmed.edu.co

BIBIAN ALONSO HOYOS

*Profesor Asociado, Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Medellín*  
bahoyos@unalmed.edu.co

Recibido para revisar 15 de Julio de 2004, aceptado 20 de Mayo de 2005, versión final 21 de Junio de 2005

**RESUMEN:** En este trabajo se estudió el efecto de la temperatura y la concentración inicial de la anilina sobre la morfología y la conductividad de polianilina obtenida por electropolimerización con voltametría cíclica en soportes de carbón vítreo. La sal de anilina inicial se caracterizó mediante análisis infrarrojo (I.R.). La morfología de la polianilina obtenida se analizó por medio de microscopio electrónico (S.E.M.), y la conductividad mediante impedancia electroquímica (E.I.S.). Los resultados mostraron un aumento en la velocidad de polimerización y cambios en la morfología del polímero con el aumento de la temperatura y de la concentración del monómero. Los análisis S.E.M. mostraron tres tipos de formaciones poliméricas para los diferentes parámetros de polimerización: lentejuelas, filamentos y gránulos. Los resultados de EIS muestran mayor conductividad y alta capacitancia del polímero a mayores temperaturas y concentraciones.

**PALABRAS CLAVE:** Electro-polimerización, Anilina, Conductividad polimérica.

**ABSTRACT:** In this work it was studied the temperature and initial monomer concentration (aniline) effect upon the morphology and conductivity of polyaniline obtained by electropolymerization with cyclic voltammetry on glassy carbon supports. The initial aniline salt was characterized by Infrared Analysis (I.R.). The morphology of the obtained polyaniline was analyzed by Scanning Electronic Microscopy (S.E.M.), and conductivity by Electrochemical Impedance Spectroscopy (E.I.S.). The obtained results show a polymerization rate increase and polymer morphology changes with the increase of temperature and monomer concentration. The S.E.M. analysis shows three kinds of polymer formations for different polymerization parameters: spangles, filaments and granules. The EIS results show higher polymer conductivity and capacitance at high temperatures and high concentrations.

**KEYWORDS:** Electro-polymerization, Aniline, Polymeric conductivity.



## 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevos materiales para el uso en celdas de combustible se ha convertido en un campo de estudio clave para el desafío actual de la producción de energía de una manera más eficiente y a menor precio. Dentro de dichos desarrollos, la evolución de los polímeros electro activos ha jugado un papel fundamental en la construcción de celdas de combustible cada vez menos costosas y más livianas.

Los polímeros electroactivos muestran una gran versatilidad en su aplicación tecnológica: pueden ser utilizados como electrodos en baterías, en microelectrónica, como materiales electrocrómicos para dispositivos sensores y como soporte de catalizadores en celdas de combustible, entre otras. Además son buenos conductores iónicos y electrónicos, con bajos costos de elaboración y bajo peso (comparados con los materiales metálicos utilizados como electrodos).

Los polímeros electro-activos presentan algunas de las características más buscadas para la aplicación en celdas de combustibles: permanecen inertes al medio circundante, resisten las condiciones corrosivas del interior de las celdas, son porosos y permiten permeabilidad a iones (hidrogeniones, por ejemplo), aumentando notoriamente el área de reacción, pueden ser muy delgados (comparados con metales), lo que facilita el montaje en serie de varias celdas en tamaños reducidos, y pueden ser utilizados con diferentes tipos de combustibles.

Uno de los polímeros electroactivos más estudiados por su inhibición selectiva es el polifenol, preparado mediante una oxidación electroquímica sobre una superficie de platino (*Lapiente y otros*, 1998). Este entra en un grupo de compuestos poliméricos electroactivos que evitan el envenenamiento del área reactiva por iones halógenos en soluciones acuosas, principalmente.

El polipirrol es otro polímero ampliamente investigado por su alta estabilidad, sus buenas propiedades anticorrosivas, su fácil obtención sobre superficies de metales activos y su preparación simple (*Saidman y Bessone*, 2002), pero existen condiciones en las cuales

el polipirrol no es estable o se degrada fácilmente.

La anilina -amino benceno- es un compuesto orgánico de fórmula química  $C_6H_5NH_2$ . Su gran aplicación en la construcción de electrodos para ser utilizados en celdas de combustible se debe a que su anillo aromático -específicamente sus dobles enlaces- proveen una nube de electrones que, junto con los que rodean al nitrógeno, hacen de este polímero un elemento conductor electrónico en alto grado.

Para la síntesis de poli-anilina en soluciones acuosas, *Naudin, Gouérec y Bélanger* (1998) recomiendan un pH bajo para lograr un polímero conductor. Generalmente se utilizan ácidos como el sulfúrico o el clorhídrico para acidificar el medio, lo que acarrea bajos costos. Asimismo se debe tener en cuenta que se puede presentar degradación oxidativa de la polianilina depositada produciéndose *p*-aminofenol y *p*-benzoquinona.

Actualmente se conocen dos métodos de obtener el polímero: una es por vía química y otra por vía electroquímica. En un estudio hecho por *Hatchett, Josowicz y Janata* (1999) se plantea la comparación entre estas dos formas de polimerización con el objetivo de determinar cuál método produce un material estándar más reproducible y que pueda ser utilizado en aplicaciones en sensores químicos. En ese estudio se encontró que la polianilina obtenida por vía química contiene una cantidad considerable de material soluble en agua, además de la formación de una cantidad de oligómeros de bajo peso molecular retenidos en el polímero; mientras que para el polímero desarrollado por vía electroquímica se obtiene un material más homogéneo.

La electro polimerización se puede llevar a cabo de varias maneras: Algunos investigadores reportaron polímeros de alta conductividad electrónica, desarrollados manteniendo el potencial constante, otros manteniendo una corriente constante, y otros por la variación del potencial durante la síntesis.

*Gholamian y Contractor* (1988) investigaron el efecto de la temperatura de electrodeposición sobre la conductividad y el comportamiento electroquímico de la

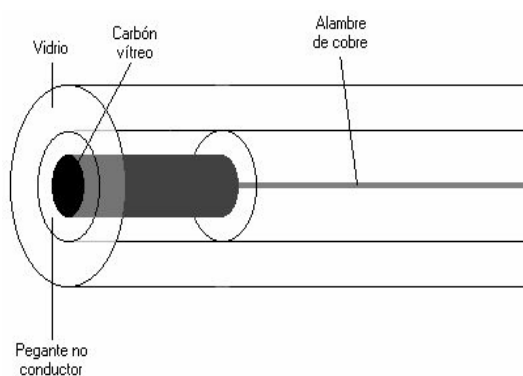
polianilina. Dichos autores encontraron que el polímero obtenido a bajas temperaturas exhibe más alta conductividad electrónica. Los autores proponen un cambio en el mecanismo de polimerización con el aumento de la temperatura

Este trabajo se centra en el estudio de la dependencia de la temperatura y la concentración inicial del monómero en la electropolimerización de anilina en medio acuoso y su impacto sobre la morfología y la conductividad electrónica del polímero obtenido.

## 2. EXPERIMENTACIÓN

Las mediciones se realizaron en una estación de trabajo Bio Analytical System (B.A.S. 100 b/w), que consta de una caja faradéica con agitación magnética y control de atmósfera con nitrógeno a una celda de tres electrodos equipada con una chaqueta para el control de temperatura. Como electrodo auxiliar se empleó un alambre de platino policristalino de gran área, y como referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl, (NaCl 3.0 M).

Las soluciones se prepararon con agua destilada, y los reactivos (grado analítico) se utilizaron tal y como los suministra el fabricante ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{HNO}_3$ ).



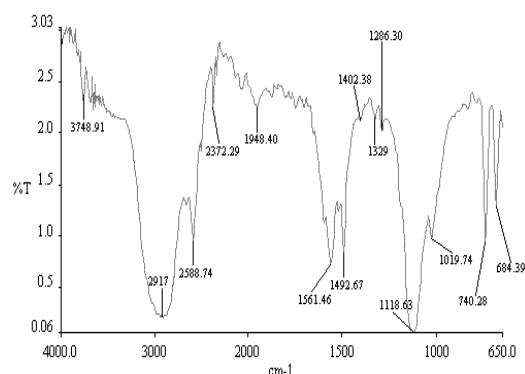
**Figura 1.** Esquema interno del electrodo  
**Figure 1.** Internal electrode sketch

Para la preparación de los electrodos se cortó un trozo de 5 cm de tubo de vidrio de 2.2 mm de diámetro interno, que sirvió de soporte para el carbón vítreo; posteriormente se introdujo dentro del tubo de vidrio el sustrato, el cual es

de forma cilíndrica, de 2 mm de diámetro y aproximadamente 5 mm de largo, dicho sustrato se fijó al interior del vidrio con pegante no conductor incoloro. (Figura 1).

Antes de cada polimerización se pulió mecánicamente la superficie del electrodo progresivamente hasta polvo de alúmina de 3  $\mu\text{m}$ . Al terminar el pulido del electrodo se llevó a cabo una limpieza por ultrasonido en agua destilada por 3 minutos, inmersión en etanol al 96% por 2 minutos y tratamiento con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado por 2 minutos.

La anilina utilizada en las pruebas se destiló al vacío para purificarla y se verificó (mediante análisis I.R.) su pureza antes de polimerizar. La Figura 2 muestra el espectro infrarrojo de anilina antes de la polimerización, pueden verse los picos a 684 y 740, característicos de los compuestos aromáticos, la banda en 2917 es característica del grupo  $\text{NH}_3^+$ .



**Figura 2.** Espectro I.R. de la sal de anilina  
**Figure 2.** I.R. spectrum of aniline salt

La electro polimerización se realizó tomando 5 ml de solución de monómero en 1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y sometida a voltametría cíclica entre  $-200$  mV y  $700$  mV (vs. Ag/AgCl) a  $50\text{mV/s}$  por 90 ciclos. Al comienzo de cada prueba se desaireó la solución mediante burbujeo con nitrógeno durante 2 minutos para evitar la degradación oxidativa del polímero obtenido, las condiciones de temperatura y concentración inicial del monómero se muestran en la Tabla 1.

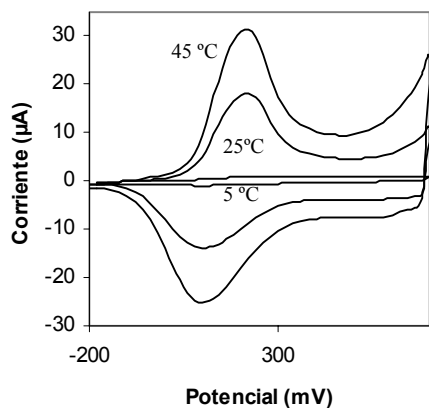
**Tabla 1.** Temperatura y concentración inicial del monómero**Table 1.** Monomer initial temperature and concentration.

Experimento	Temperatura (° C)	Concentración del monómero (M)
1	25	0.1
2	25	0.5
3	25	Saturación
4	5	0.5
5	45	0.5
6	5	0.1
7	45	0.9

Luego de ser depositada la polianilina, se determinó la morfología de la electro deposición por medio de un microscopio electrónico de barrido. Posteriormente se hizo un estudio de impedancia para hallar la conductividad electrónica en una unidad potenciostática-galvanostática IM6e BAS-ZAHNER.

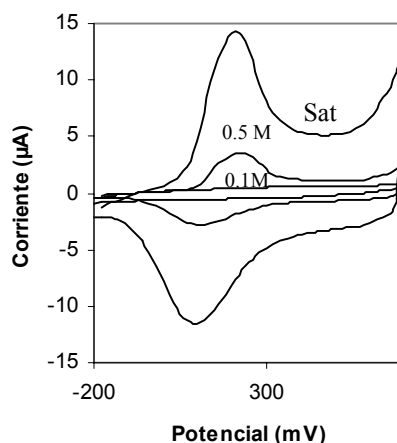
### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Las Figuras 3 y 4 muestran los voltagramas para las polimerizaciones variando la temperatura y la concentración inicial del monómero.

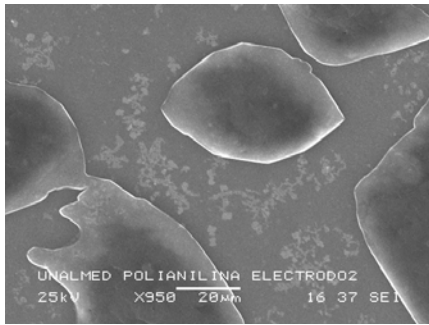
**Figura 3.** Voltagramas de la electro polimerización de 0.5M de anilina a 45° C (superior), 25° C (medio) y 5° C (inferior)**Figure 3.** Voltagrams of 0.5M aniline electro-polymerization at 45° C (upper), 25° C (middle) and 5° C (lower)

En estas figuras se observa claramente que a medida que la temperatura y la concentración inicial del monómero aumentan, la velocidad de crecimiento del monómero sobre el soporte también aumenta. Esto puede ser explicado por un aumento en la difusión de las especies cuando se tiene mayor temperatura y concentración.

En el barrido positivo, se puede ver que en el intervalo entre -200 mV y 50 mV se presenta un acomodamiento de la doble capa; en 50mV se observa el inicio de la reacción de polimerización, la cual alcanza la corriente pico en aproximadamente 200 mV. La zona comprendida entre 300 y 450 mV indica un comportamiento capacitivo, y en 480 mV se observa el inicio de la reacción de degradación de la anilina. En el barrido negativo se observa el pico de reducción en aproximadamente 100mV.

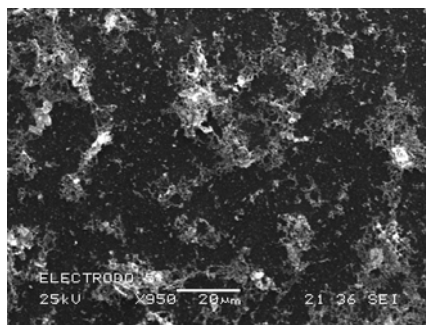
**Figura 4.** Voltagramas de la electro polimerización a 25° C. Saturación del monómero (superior), 0.5M (medio) y 0.1M (inferior)**Figure 4.** Voltagrams of electro-polymerization at 25° C. Monomer saturation (upper), 0.5M (middle) and 0.1M (lower)

Las Figuras 5 y 6 evidencian un cambio en la morfología del polímero con el aumento de la temperatura, pasando de una configuración en lentejuela, a una configuración filamentos, lo que lleva a suponer un cambio en el mecanismo de polimerización.



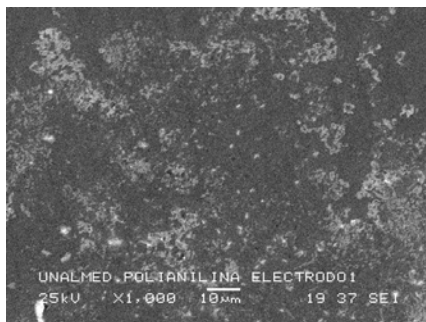
**Figura 5.** Fotografía de la electro deposición con anilina 0.5M a 5° C

**Figure 5.** SEM micrograph of 0.5 M aniline electro deposition at 5° C



**Figura 6.** Fotografía de la electro deposición con anilina 0.5M a 45° C.

**Figure 6.** SEM micrograph of aniline 0.5M electro deposition at 45° C.



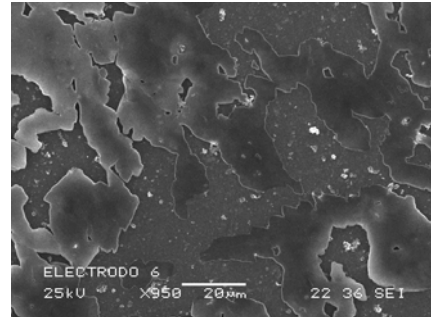
**Figura 7.** Fotografía de la electro deposición con anilina 0.1M a 25° C.

**Figure 7.** SEM micrograph of aniline 0.1M electro deposition at 25° C.

Las Figuras 7 y 8 muestran las fotografías del polímero obtenido cuando se aumenta la concentración inicial del monómero. Se observa que se pasa de una deposición en gránulos, a una del tipo lentejuelas.

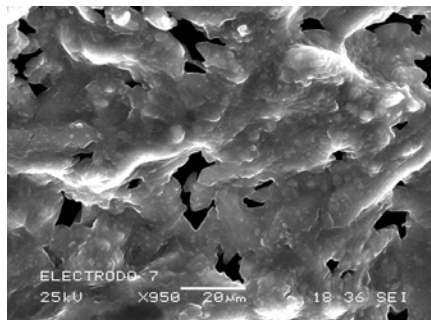
La Figura 9 muestra el deposito obtenido a 45°C y con 0.9 M del monómero. Se puede

observar la gran cantidad de polímero obtenido con la producción de una configuración en red y presencia de gránulos.



**Figura 8.** Fotografía de la electro deposición con anilina 0.9M a 25° C.

**Figure 8.** SEM micrograph of aniline 0.9M electro deposition at 25° C.



**Figura 9.** Fotografía de la electrodeposición con anilina 0.9M a 45° C.

**Figure 9.** SEM micrograph of aniline 0.9M electro deposition at 45° C.

**Tabla 2.** Espesor de polímero sintetizado

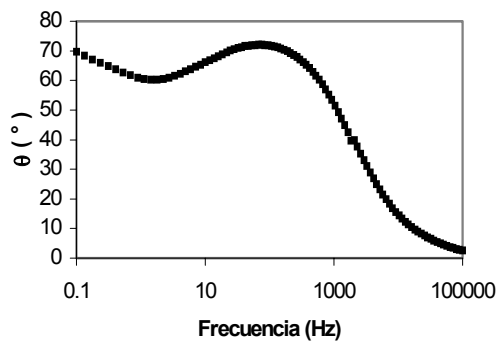
**Table 2.** Synthesized polymer thickness

Temperatura (°C)	Concentración del monómero (mol/l)	Espesor (nm)
5	0.5	40
25	0.5	340
45	0.5	721
25	0.1	28
25	0.9	399
5	0.1	19.9
45	0.9	5622

El espesor de la película de polianilina depositada se estimó mediante la integración de la corriente en la zona de oxidación (entre 50 y 400 mV), utilizando el valor de 500C/cm<sup>3</sup> como carga específica para la polianilina (Dinh y Birss, 2000). La Tabla 2 muestra los

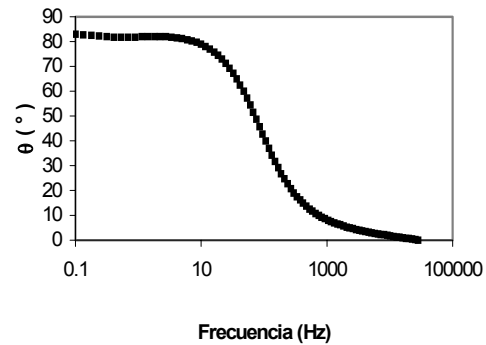
espesores hallados para los polímeros depositados en cada prueba, nótese la gran diferencia de espesor de la prueba a mayor concentración y temperatura con respecto a las otras.

Las Figuras 10 y 11 muestran los diagramas de Bode obtenidos a 0.5 V. Se partió de dichos diagramas y de un circuito eléctrico general (Figura 12) para hallar los parámetros de resistividad de la capa polimérica obtenida



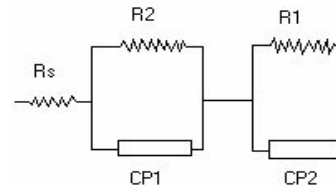
**Figura 10.** Diagrama de Bode para el polímero obtenido a 25° C con anilina 0.1M a 0.5 V

**Figure 10.** Bode diagram for polymerization with aniline 0.1M at 25° C and 0.5 V



**Figura 11.** Diagrama de Bode para el polímero obtenido a 45° C con anilina 0.5M a 0.5 V

**Figure 11.** Bode diagram for polymerization with aniline 0.5M at 45° C and 0.5 V



**Figura 12.** Circuito eléctrico equivalente de las pruebas de impedancia electroquímica

**Figure 12.** Equivalent electric circuit of electrochemical impedance tests

**Tabla 3.** Parámetros para la conductividad de los polímeros obtenidos.

**Table 3.** Conductivity parameters for obtained polymers.

Temperatura (°C)	Concentración del monómero (mol/l)	Potencial (V)	Rs (Ω)	R2 (Ω)	CP1 (μF)	n	R1(Ω)	CP2 (μF)	n
25	0.1	0	0.6241	∞	195	0.82	1053.2	521.1	0.82
25	saturado en el monómero	0	0.2341	11980	273	0.87	6.241	789.5	0.94
45	0.5	0	0.6	175820	936.2	0.71	58.51	2000	0.84
5	0.5	0	0.039	255740	1170	0.03	0.2184	307.92	0.88
25	0.1	0.5	0.7801	∞	390	0.85	351	513.2	0.79
25	saturado en el monómero	0.5	0.2458	∞	2535.5	0.95	351.2	23.68	0.02
45	0.5	0.5	0.195	∞	11700	0.92	97520	0	
5	0.5	0.5	0.2731	391.6	101.42	0.87	0	177.65	0.51

En el circuito eléctrico equivalente de la Figura 12, CP es un elemento que se relaciona con un capacitor mediante  $C = CP^n$  donde n puede tomar valores entre 0 y 1. Cuando  $n = 1$  se considera a CP como un capacitor puro.

Se puede notar en la Tabla 3 que los valores de R1 para los ensayos a bajas temperaturas son muy bajos, lo que lleva a suponer que por la poca cantidad de depositado logrado en dichos ensayos, esta sea la resistencia del

electrodo. Nótese también que los valores de CP aumentan al aumentar la temperatura.

#### 4. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se puede concluir que tanto el aumento de la temperatura como el aumento de la concentración inicial del monómero en el proceso de electropolimerización producen un aumento de la velocidad de depositación de este, siendo mayor el aumento de la electrodeposición por efecto del aumento de la temperatura.

En la zona de potenciales en la cual se presenta el pico de corriente de oxidación de la anilina, el proceso está probablemente controlado por la difusión.

Esto se evidencia adicionalmente por el aumento en la velocidad de polimerización cuando se aumenta la temperatura y la concentración inicial del monómero.

Las fotografías S.E.M. muestran que a medida que se aumenta la temperatura, la morfología del polímero cambia, pasando de una configuración en lentejuelas (a temperaturas bajas), a una depositación tipo red (a temperaturas altas), esto supone un cambio en el mecanismo de polimerización debido al aumento de la temperatura.

El efecto del aumento de la concentración inicial del monómero sobre la morfología del polímero se nota en el paso de la formación de gránulos a bajas concentraciones, a la formación tipo lentejuela a altas concentraciones, para el caso del aumento simultáneo de la temperatura y de la concentración, la formación mostrada es de los tres tipos vistos.

La conductividad del polímero aumenta con el aumento tanto de la temperatura como de la concentración inicial del monómero.

#### REFERENCIAS

- [1] DINH, H. N and BIRSS, V. I. Effect of substrate of polyaniline films properties, a cyclic voltammetry and impedance study. En: J. Electrochem. Soc. Vol. 147 (2000); p. 3775-3784.
- [2] GHOLAMIAN, M. and CONTRACTOR A. Q. Effect of the temperature of síntesis on the conductivity and electrochemical behaviour of polyaniline. En: J. Electroanal. Chem. Vol. 252 (1988); p. 291-301,
- [3] HATCHETT, D. W; JOSOWICZ, M. and JANATA, J. Comparison of chemically and electrochemically synthesized polyaniline films. En: J. Electrochem. Soc. Vol. 146 (1999); p. 4535-4538.
- [4] LAPUENTE, R. et al. A voltammetric and FTIR-ATR study of the electropolymerization of phenol on platinum electrodes in carbonate medium influence of sulfide. En: J. Electroanal. Chem. Vol. 451 (1998); p. 163.
- [5] NAUDIN, E.; GOUÉREC, P. and BÉLANGER, D. Electrochemical preparation and characterization in non-aqueous electrolyte of polyaniline electrochemically prepared from an anilinium salt. En: J. Electroanal. Chem. Vol. 459. (1998); pp. 1-7.
- [6] SAIDMAN, S. B. and BESSONE, J. B. Electrochemical preparation and characterization of polypyrrole on aluminium in aqueous solution. En: J. Electroanal. Chem. Vol. 521 (2002); p. 87.