

Mejora en el comportamiento electroquímico de la PANI mediante la funcionalización con GO y RGO

Elçin Coşkun, Claudia I. Piñón-Balderrama, Claudia A. Hernández-Escobar, Erasto A. Zaragoza-Contreras.

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Miguel de Cervantes No. 120. Complejo Industrial Chihuahua. C.P. 31136. Chihuahua, México.

Resumen: Debido a su estabilidad ambiental, bajo costo de materias primas y facilidad de síntesis, la polianilina (PANI) es el polímero intrínsecamente conductor más investigado. Sin embargo, la PANI en su forma eléctricamente conductora es difícil de procesar y es muy poco soluble en solventes convencionales debido a la rigidez de su estructura polimérica. Así, para solventar estas dificultades, la PANI se puede combinar con otros materiales para obtener nuevos compuestos con propiedades novedosas. Por lo tanto, se espera que los nanocompuestos de PANI/grafeno (gracias a sus propiedades eléctricas notables), presenten conductividad eléctrica y electroactividad mejoradas. En esta investigación se sintetizaron nanocompuestos PANI/grafeno mediante dos métodos. En el primero, se utilizó óxido de grafeno (GO) como dopante de la PANI, aprovechando que durante la oxidación se forman grupos ácido carboxílico en la superficie del GO. En el segundo, se prepararon nanocompuestos de PANI/grafeno reducido (PANI/RGO) con varias relaciones en masa. En este método, se realizó la reducción del GO con la PANI en su forma leucoemeraldina (forma reducida), en vez de utilizar un agente reductor. Los compuestos se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia UV-visible (UV-VIS) y voltamperometría cíclica (CV).

Introducción.

Desde el primer reporte sobre el aislamiento del grafeno, este se ha convertido en un área de investigación de primer orden en la ciencia de los materiales. Hoy en día, el grafeno es uno de los nanomateriales más atractivos debido a sus excelentes propiedades eléctricas, térmicas y ópticas. Por otro lado, debido a su estabilidad medioambiental, el bajo costo de las materias primas y la facilidad de síntesis, el PANI es el polímero intrínsecamente conductor más investigado. Como se sabe, en su forma eléctricamente conductora es difícil de procesar; por tanto, para solventar estas dificultades, el PANI se puede mezclar con otros materiales para obtener nuevos compuestos con propiedades novedosas. Por tanto, se espera que los nanocompuestos de PANI/grafeno tengan una conductividad mejorada y una electroactividad aumentada. Como resultado, el presente estudio pretende contribuir a las investigaciones de los polímeros conductores intrínsecos. Además, también contribuirá a abrir el nicho para fabricar nuevos nanocompuestos de PANI/grafeno para

sensores o super-capacitores. Se espera que este trabajo sirva como motivación para futuros estudios que permitan seguir descubriendo diferentes métodos para funcionalizar el grafeno con polímeros eléctricamente conductores, para desarrollar nuevos tipos de materiales electroactivos.

Parte experimental.

Materiales. El óxido de grafito se sintetizó a partir de grafito en polvo mediante el método de Hummer: se mezclaron 10 g de polvo de escamas de grafito natural con 5 g de nitrato de sodio en 0,2 L de H_2SO_4 . La mezcla se enfrió a 0 °C en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 30 g de $KMnO_4$, evitando que la temperatura excediera 20 °C. Se retiró el baño de hielo y se añadieron lentamente 0,4 L de agua destilada. La suspensión de color marrón se mantuvo a esta temperatura durante 15 min y se diluyó a 1,4 L añadiendo H_2O_2 al 3% en agua tibia, seguido de filtración y lavado con 1 L de agua destilada. El sólido se recuperó por filtración y se secó al vacío, almacenándose en refrigeración hasta su uso.

El GO obtenido por el método de Hummer se dispersó en agua destilada a una concentración de 50 mL/mg. Se añadió PANI químicamente reducido (leucoemeraldina base) a la dispersión de GO. La mezcla se calentó a 60 °C durante 3 h y se mezcló mediante agitación magnética durante 24 h. Después, se recuperó el material por filtración y se lavó varias veces. El sólido se dejó secar. Los compuestos PANI/GO se prepararon con diferentes proporciones de masa: 75:10, 75:20, 75:30 o 75:50, y los compuestos resultantes se denominaron respectivamente PANI/RGO 100, PANI/RGO 200, PANI/RGO 300 y PANI/RGO 500.

Para fines de comparación, se prepararon compuestos de PANi/GO mediante polimerización in situ de anilina en una dispersión de óxido de grafito. Primero, se disolvieron 2 g de GO en 100 mL de agua destilada y se sonicaron durante 30 min. A continuación, se añadieron 9.3 mL de anilina y 9.87 mL de HCl y se mezclaron vigorosamente. La dispersión se enfrió a 0-5 °C en un baño de hielo y se añadió peroxidisulfato de amonio (5.7 g) para iniciar la polimerización oxidativa. La mezcla se dejó agitar a temperatura ambiente durante la noche. El compuesto se recuperó por filtración y se lavó varias veces con agua destilada, solución de amonio 0.1 M y con una solución de HCl 1 M. El compuesto se secó a 60 °C en un horno de vacío.

Instrumentación. Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo utilizando electrodos serigrafados en un potenciostato DropSense. Para la preparación de los electrodos, se dispersaron 0,01 g de muestras en 5 ml de N-metil-2-pirrolidona. Luego, se vertieron 2 µL de cada solución sobre el electrodo de trabajo y se secaron al vacío. El electrolito empleado fue HCl y soluciones tamponadas de pH 2, 3, 5, 6. En las soluciones tamponadas, se agregó 1 M de NaCl para mantener constante la fuerza iónica.

Las mediciones de conductividad se llevaron a cabo utilizando una configuración de cuatro sondas equipada con una fuente de corriente de CD (LCS-02) y un microvoltímetro digital (DMV-001) de Scientific Equipment &

Services. Antes de las mediciones de conductividad, los polímeros se redoparon con 100 ml de HCl 0.1 M. Se prepararon electrodos modificados con PANI/GO y PANi/RGO de diferentes proporciones de masa. La conductividad eléctrica de los pellets prensados se calculó mediante datos de potencial-corriente tomados por el método de cuatro sondas, utilizando la Ec. 1 (Smiths, 1958).

$$\rho = \left(\frac{\Pi}{\ln(2)} \right) t \left(\frac{V}{I} \right) = 4.5324 t \left(\frac{V}{I} \right) \quad (1)$$

Resultados y discusión.

El estado leucoemeraldina de la PANI obtenido después de la polimerización de la anilina se puede oxidar al estado emeraldina debido a su inestabilidad. En presencia de GO, con la transferencia de electrones esperada, la PANI se oxida y el GO puede reducirse, como se ve en la Figura 1.

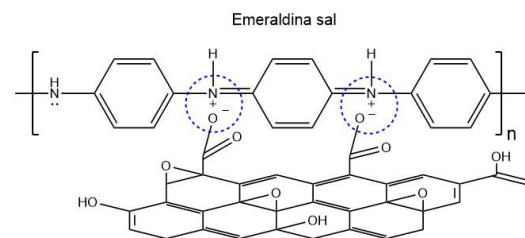


Figura 1. Dopaje esperado de la PANI en presencia del grafito oxidado.

La Figura 2 ilustra los espectros de las muestras en soluciones de N-metil-2-pirrolidona (NMP). El espectro de la PANI muestra bandas a 320 nm, asignada a la transición de π a π^* en el anillo de anilina. La banda a 600–650 nm se asigna a la transición de "excitón" de la quinon-imina, y está relacionada con el salto intracadena (Ginder et al., 1990). El espectro de Leucoemeraldina/RGO se asemeja a los de la PANI. La primera señal aparece en una longitud de onda más pequeña que en la PANI. Puede deberse a efectos estéricos entre dominios gráficos, que están menos conjugados. La segunda banda aparece en una longitud de onda más alta que en la PANI pura. Este pequeño desplazamiento puede explicarse por la deprotonación de la leucoemeraldina

por disociación de los aniones carboxilato en la superficie del GO (Barbero et al., 2004). En la leucoemeraldina completamente reducida, estas bandas de polarón no se visualizarían, pero sí una banda de absorción única alrededor de los 340 nm (Valles et al., 2011). El espectro del GO muestra una banda de absorción única a 230 nm. Esta banda se desplazó a longitudes de onda más altas en leucoemeraldina/RGO, lo que indica que la conjugación electrónica dentro de las láminas de grafeno reducidas se reactivó tras la reducción del óxido de grafeno (Li et al., 2008).

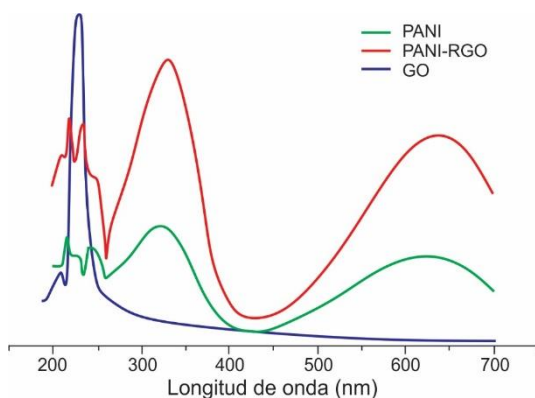


Figura 2. Espectros UV-vis para la PANI, composite PANI-RGO y GO.

En la Figura 3, el espectro FTIR muestra el pico ancho a la frecuencia de 3500 cm^{-1} y el pico más débil a la frecuencia de 2900 cm^{-1} correspondientes a los modos N–H de estiramiento N–H en los espectros de PANI (Coskun et al., 2012). Para la PANI prístina, los picos de absorción a 1600 y 1500 cm^{-1} se atribuyen respectivamente a deformaciones por estiramiento C=C de las unidades quinoide y bencenoide de la sal de emeraldina. Los picos a la frecuencia de 1305 y 1260 cm^{-1} corresponden a los modos de estiramiento C=N y C–N–C en las unidades de imina bencenoide y quinoide, respectivamente (Quillard et al., 1994). Cuando el PANI se convirtió a PANI / GO, los picos a 1600 y 1500 cm^{-1} se hicieron más nítidos. Y el pico a 1260 cm^{-1} se volvió más débil. Esto se puede atribuir a la interacción π – π entre los dos componentes, así como a la unión de hidrógeno.

El pico intenso alrededor de 1150 cm^{-1} se atribuye al estiramiento C–N para el anillo benzenoide. Los picos a 750 , 600 y 500 cm^{-1} se asignan al modo de estiramiento C–H. Para GO, las vibraciones características incluyen el pico amplio e intenso a 3450 cm^{-1} , que se atribuyó a los grupos O–H, el pico C=O altamente saturado en el ácido carboxílico y las fracciones carbonílicas a 1700 cm^{-1} . Los picos a 1400 y 1250 cm^{-1} se atribuyeron respectivamente a los grupos C–OH y C–O–C. El pico agudo a 1070 cm^{-1} y el pico más débil a 850 cm^{-1} se asignaron al estiramiento de C–O en los grupos funcionales C–OH y al pico aromático C–H, respectivamente (Wang et al., 2009). El pico centrado a 1590 cm^{-1} se asignó al agua adsorbida, pero también puede estar relacionado con la presencia de componentes de vibraciones esqueléticas de dominios gráfiticos no oxidados (Yan et al., 2010). En el compuesto PANI/RGO, considerando la unidad monomérica repetitiva básica de PANI, los nuevos picos se atribuyeron a RGO. En comparación con el compuesto PANI/GO en el espectro de PANI/RGO, la intensidad del pico O–H a la frecuencia de 3200 cm^{-1} y la intensidad del pico C=O a 1700 cm^{-1} se vuelven más débiles. Es la evidencia de la eliminación de los grupos funcionales de oxígeno. En el espectro los picos entre 1100 y 1650 cm^{-1} están asociados a las vibraciones de estiramiento de los enlaces dobles y simples C–N y C–C, y al estiramiento de los enlaces C–H del PANI.

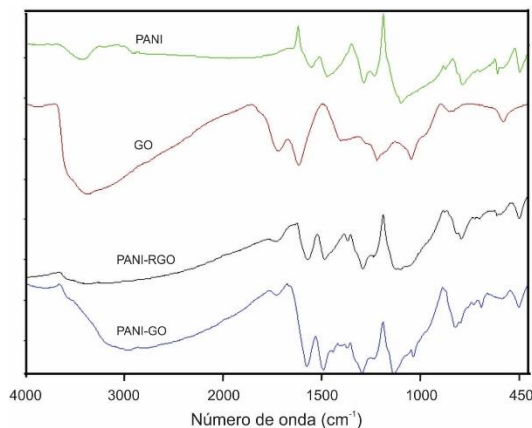


Figura 3. Espectros FTIR de la PANI, GO y composites PANI-RGO y PANI-GO.

Las capacitancias específicas (CEsp) calculadas de los materiales PANI / RGO se enlistan en la Tabla 1. Estos valores son inferiores a la CEsp de la PANI pura (117.7 F g^{-1}). Por otro lado, las CEsp del PANI / GO fue 170 F g^{-1} . Para los estudios de conductividad eléctrica, se prensaron polvos de cada material para obtener pellets. Se determinaron los potenciales para cada corriente y se calcularon las resistencias medias. Después se calcularon la resistencia, la resistividad y la conductividad. Las conductividades eléctricas de PANI, PANI/GO, PANI/RGO 100, PANI/RGO 200, PANI/RGO 300 y PANI/RGO 500 fueron 0,845, 0,44, 0,279, 0,06, 0,05, 0,02 S cm^{-1} , respectivamente. La conductividad eléctrica es el mejor indicador de que el GO se redujo a RGO con éxito.

Tabla 1. Capacitancias específicas de los composites PANI/RGO.

Material	CEsp (F g^{-1})
PANI / Rgo 100	90.97
PANI / Rgo 200	31.41
PANI / Rgo 300	36.72
PANI / Rgo 500	13.82

Los procesos de caracterización de la voltametría cíclica (CV) involucran reacciones redox, las cuales se basan en la transferencia de electrones de un reductor a un oxidante. Para confirmar la actividad electroquímica de los compuestos de PANI y evaluar los estados de protonación-oxidación del PANI, las propiedades electroquímicas de los compuestos se caracterizaron mediante esta técnica. La CV se ejecutó en los electrodos de PANI y PANI / RGO.

Tanto la PANI como otros materiales muestran un par redox, que resulta principalmente de la transición de la forma leucoemeraldina a su estado conductor, que es la forma emeraldina sal, como se ve en la Figura 4. Los picos muestran que los compuestos de PANI/RGO son electroactivos. Las posiciones de los picos de los materiales a base de grafeno están desplazadas hacia abajo. Esto puede atribuirse al efecto del cambio en la estructura de la PANI dopada por el grafeno. Los rendimientos electroquímicos

se han visto afectados por la relación de masas PANI:RGO. Según la figura, PANI/RGO 100 presenta un rendimiento electroquímico más cercano al de la PANI.

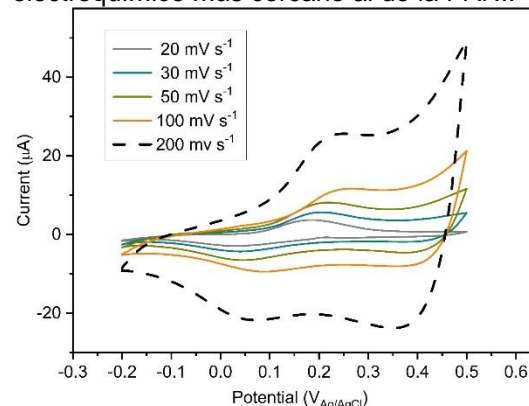


Figura 4. Análisis del rendimiento electroquímico del electrodo PANI/RGO 100 a velocidades de barrido de 20, 30, 50, 100 o 200 mV s^{-1} .

Conclusión.

De acuerdo con el objetivo, en los compuestos PANI/RGO, se realizó al mismo tiempo la reducción del grafeno oxidado mediante el estado de leucoemeraldina de la polianilina y la adición de grafeno reducido a la PANI. Los composites se obtuvieron como materiales electroactivos, como se determinó por voltametría cíclica. El composite PANI/GO 100 fue el que mostró una actividad electroquímica más cercana a la de la PANI pura.

Referencias.

- Barbero, C., Salavagione, H.J., Acevedo, D.F., Grumelli, D.E., Garay, F., Gabriel A. Planes, G.A., Morales, G.M. and Miras, C.M. 2004. Novel synthetic methods to produce functionalized conducting polymers I. Polyanilines. *Electrochimica Acta*. 49:3671–3686.
- Coşkun, E., Zaragoza-Contreras, E. A., & Salavagione, H. J. (2012). Synthesis of sulfonated graphene/polyaniline composites with improved electroactivity. *Carbon*, 50(6), 2235-2243.
- Ginder, J.M. and Epstein, A.J. 1990. Role of ring torsion angle in polyaniline: Electronic structure and defect states. *Phys. Rev.* 41:10674-10685.

- Li, D., Muller, M.B., Gilje, S., Kaner, R.B., Wallace, G.G. 2008. Processable aqueous dispersion of graphene nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* 3(2):101–5.
- Quillard, S., Louarn, G. and Lefrant, S. 1994. Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases, *Phys. Rev. B* 50 :12496.
- Smits, F.M. 1958. *The Bell System Technical Journal* 37: 711-718.
- Vallés, C., Jimenez, P., Muñoz, E., Benito, A.M. and Maser, W.K. 2011. Simultaneous Reduction of Graphene Oxide and Polyaniline: Doping-Assisted Formation of a Solid-State Charge-Transfer Complex, *J. Phys. Chem.* 115:10468–10474.
- Wang, D.W., Li, F., Zhao, J., Ren, W., Chen, Z.G., Tan, J., Wu, Z.S., Gentle, I., Lu, G.K., Cheng, H.M. 2009. Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode. *ACS Nano.*3(7): 1745-1752.
- Yan, X., Chen, J., Jie Yang, J., Xue, Q. and Miele, P. 2010. Fabrication of Free-Standing, Electrochemically Active, and Biocompatible Graphene Oxide-Polyaniline and Graphene-Polyaniline Hybrid Papers. *ACS Appl. Mat.* 2(9): 2521–2529.