

Estudio de películas compuestas de polipirrol/platino

Study of polypyrrole/platinum composite films

*Tiffany Marín Restrepo**, Jorge A. Calderón Gutiérrez, Franklin Jaramillo Isaza

Grupo de Corrosión y Protección (GCP), Universidad de Antioquia, Calle 62 N.º 52-59, Medellín, Colombia.

(Recibido el 27 de agosto de 2009. Aceptado el 12 de abril de 2010)

Resumen

Actualmente se buscan alternativas con igual o mejor eficiencia a la de los metales empleados en los electrodos de celdas de combustible y un ejemplo de estos son los materiales compuestos de matriz polimérica conductora. En este trabajo se reporta la obtención de películas compuestas de polipirrol/platino (PPy/Pt) mediante técnicas electroquímicas, y el estudio de sus propiedades morfológicas, propiedades térmicas y composición estructural mediante microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica, perfilometría y análisis termogravimétrico. Los resultados demuestran la formación de películas tipo emparedado y la incorporación de platino en la matriz, estabilizando el polímero en términos de la degradación térmica.

----- *Palabras clave:* Polipirrol, platino, polímeros conductores, celdas de combustible

Abstract

Composite materials based on conducting polymers are alternatives with equal or better efficiency that metals typically used in fuel cell electrodes. The electrochemical synthesis of polypyrrole/platinum (PPy/Pt) films and their morphological, thermal and structural properties were studied in this paper by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), thermogravimetric analysis (TGA) and profilometry. The results show the formation of sandwich type structures and the important stabilization effect that platinum provide to the polymeric film in terms of degradation.

----- *Keywords:* Polypyrrole, platinum, conducting polymers, fuel cells

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 4 + 219 66 80, fax: + 57 + 4 + 219 65 65, correo electrónico: tamarin@newstetic.com (T. Marín)

Introducción

La incorporación de materiales inorgánicos dentro de una matriz polimérica ha sido estudiada en los últimos años, con el fin de mejorar la estabilidad térmica, propiedades ópticas, eléctricas, la actividad catalítica, entre otras [1]. Los polímeros conductores vienen siendo estudiados debido a su posible uso en aplicaciones como; dispositivos electro-ópticos, músculos artificiales, celdas solares, etc. [2]. Estos polímeros llamados también “polímeros inteligentes” se perfilan como materiales prometedores para la fabricación de celdas de combustible en términos de su aplicación y operación, siendo el polipirrol (PPy) uno de ellos. La razón principal para pretender usar estos polímeros con este fin, es que presentan una actividad electrocatalítica en muchos casos similar a la del platino [2,3]. El PPy presenta alta conductividad eléctrica, estabilidad térmica, resistencia a la oxidación y relativas propiedades mecánicas, es de fácil obtención, puede formarse a partir de soluciones acuosas y en solventes orgánicos [4]. Por otro lado, con el fin de disminuir costos en la producción de celdas de combustible, se buscan alternativas con igual o mejor eficiencia a la de los metales empleados en los electrodos y un ejemplo de estos son los materiales compuestos de matriz polimérica conductora [2,5]. El platino es comúnmente usado en celdas de combustible debido a su estabilidad química, alta actividad catalítica y porque exhibe un valor de potencial redox altamente positivo, lo cual indica la dificultad de su electro-oxidación [6]. En este trabajo se reporta, la obtención de películas compuestas de polipirrol/platino (PPy/Pt) mediante técnicas electroquímicas y el estudio de sus propiedades morfológicas, térmicas y composición estructural, mediante microscopia electrónica de barrido, microscopia de fuerza atómica, perfilometría y análisis termogravimétrico.

Procedimiento Experimental

Para la síntesis electroquímica de polipirrol y polipirrol/platino se usaron Pirrol (GR, Merck), H_2SO_4 (96%, Merck), HCl (37%, Merck), HNO_3 (65%, Merck), NH_4Cl (GR, Merck) y Platino aluvial. Todas las soluciones utilizadas fueron preparadas con agua destilada. Se obtuvo hexacloroplatinato de amonio $[(NH_4)_2PtCl_6]$ por medio de procedimientos hidrometalúrgicos a partir de platino aluvial [7,8]. Esta sal compleja sirvió como fuente Pt, para la síntesis electroquímica. La electropolimerización y todos los ensayos electroquímicos se realizaron garantizando una atmósfera inerte de N_2 . Se utilizó una celda de vidrio de tres electrodos. Como electrodo de trabajo fue usado un disco de acero inoxidable AISI-SAE 304 con diámetro de 19mm. Antes de cada experimento, el electrodo de trabajo fue pulido mecánicamente con lija grado 600. Como electrodo auxiliar fue usada una rejilla cilíndrica de platino con un área de $62,83cm^2$ y como electrodo de referencia fue empleado un electrodo de calomel saturado. Todos los potenciales reportados en este trabajo son referidos a este electrodo.

Los experimentos fueron clasificados en dos grupos, bicapa y multicapa, como se observa en la tabla 1 y figura 1. En el primer experimento, se obtuvo una película de PPy en modo galvanostático aplicando 0,001A por un tiempo de 2400s en una solución de Pirrol 0,1M en presencia de H_2SO_4 0,1M como electrolito. Para obtener películas compuestas PPy/Pt bicapa, se electrodepositó catódicamente platino sobre las películas obtenidas galvanostáticamente. A partir de la sal $[(NH_4)_2PtCl_6]$ 0,001M + H_2SO_4 0,5M), en modo potencioestático, aplicando -0,2V por 1200s, para finalmente obtener películas PPy/Pt (1). En el segundo experimento se sintetizaron películas multicapa de PPy/Pt depositadas en forma simultánea mediante polarización potencioestática para aplicar

alternadamente dos potenciales. La solución del electrolito fue (Pirrol 0,1M + $[(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6]$ 0,001M + H_2SO_4 0,5M). Los potenciales aplicados fueron: el primero anódico de 0,5V, para oxidar el monómero de Pirrol y formar el polímero, y un segundo catódico de -0,2V para reducir el platino. Cada potencial se aplicó durante un tiempo de 1200s, para obtener las películas compuestas PPy/Pt (2).

Tabla 1 Descripción de los experimentos

Bicapa PPy/pt (1)	<ul style="list-style-type: none"> • Obtención de películas de PPy. • Reducción de Pt (IV) modo; potencioestático.
Multicapa PPy/Pt (2)	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación del monómero y reducción de Pt alternadamente

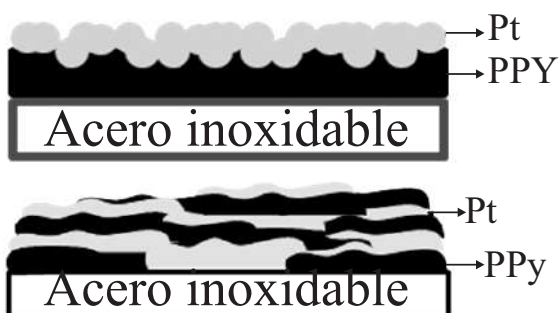


Figura 1 Diseño esquemático de las películas a) Bicapa (1), b) Multicapa (2)

Instrumentación

Para la electrodeposición electroquímica se empleó un potencióstato-galvanostato AUTOLAB PGST-30. Para el análisis morfológico y de espesor se utilizaron: a). Un microscopio electrónico de barrido JEOL 5910LV. b). Un microscopio de fuerza atómica Advanced Scanning Probe Microscope XE-100 PSIA, en un rango de frecuencias de 240-405Hz. c). Se usó un perfilómetro, Veeco instruments DEKTAK 8 stylus profilometer. Para el análisis termogravimétrico se utilizó un LINSEIS STA Platinum Series.

Resultados y discusión

Análisis morfológico y de espesor

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la figura 2 se presentan las micrografías SEM obtenidas de las películas PPy, PPy/Pt (1) y PPy/Pt (2). La figura 2a muestra la formación del polipirrol sobre el acero inoxidable. Se observa cómo el polímero sigue las líneas del pulido del sustrato, de forma globular con algunos núcleos más pequeños, los cuales resaltan sobre toda la matriz. Esta morfología según reportes anteriores, es típica del polipirrol cuando se forma por electropolimerización, ya sea usando técnicas potencioestáticas o galvanostáticas [9-12]. En las figuras 2b y 2c se observa la misma forma globular presentada por el PPy solo. Puede observarse que el crecimiento de las cadenas poliméricas también siguen las líneas del pulido del sustrato. Sin embargo, en ambas películas no se observan los núcleos pequeños, formados en el PPy. Por tanto, se evidencia que el platino recubre homogéneamente la película presintetizada de polipirrol adoptando la misma morfología de este. Igualmente, se observa que en las películas bicapa el Pt recubre uniformemente la superficie, mientras que en las multicapa el recubrimiento de Pt se da en algunas áreas específicas.

Sobre las muestras obtenidas se realizó análisis EDS, para confirmar la presencia de platino en las películas compuestas. Se analizaron diferentes zonas distribuidas sobre toda la superficie, en las películas bicapa y multicapa. En la figura 3, se presentan los resultados de estos análisis. Los porcentajes atómicos de Pt son superiores a la presencia de otros elementos. El Fe, Ni y Cr son elementos asociados al sustrato de acero inoxidable. Se observa que para las películas multicapa, los elementos del sustrato se presentan en menor porcentaje, dado el aumento en el espesor. En ambas películas es evidente la presencia del platino sobre la superficie de la matriz polimérica. Por tanto, genera la posibilidad de que el material compuesto tenga propiedades electrocatalíticas.

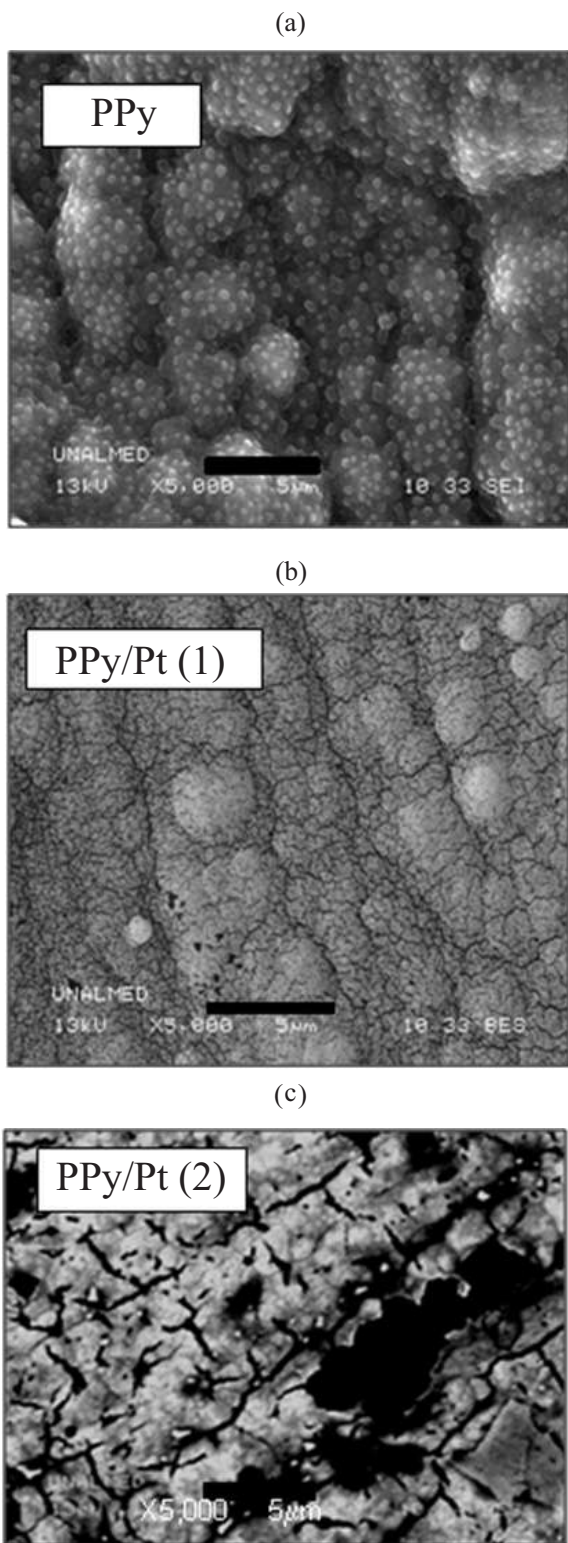


Figura 2 Micrografías SEM de las películas obtenidas a) PPy, b) PPy/Pt (1), c) PPy/Pt (2)

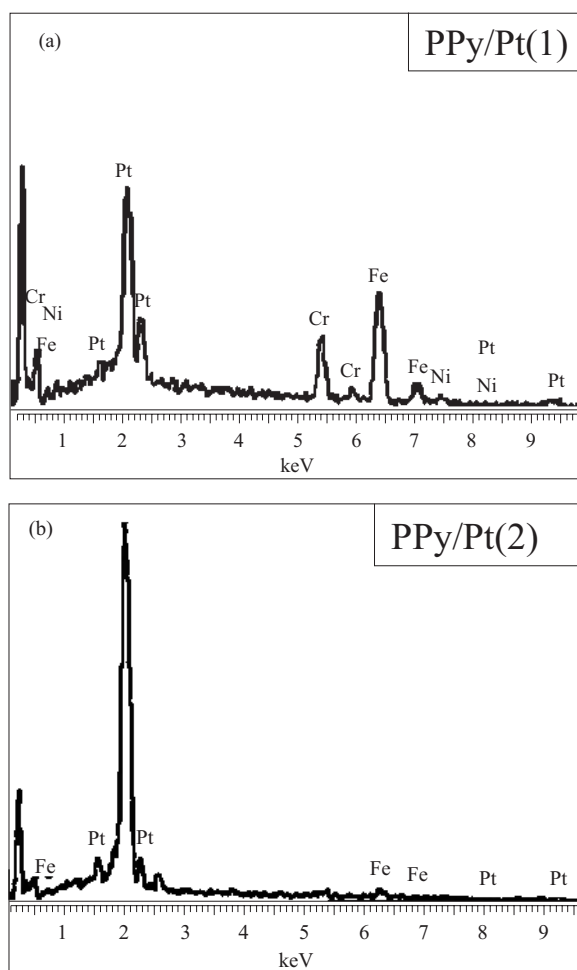


Figura 3 Espectros EDS a) PPy/Pt (1), b) PPy/Pt (2)

En la figura 4a, se presenta una micrografía SEM, tomada a un corte transversal de la película PPy/Pt (1). Aquí se evidencia la presencia de dos capas, la primera correspondiente al polipirrol y la segunda al platino. De esta micrografía no se puede obtener un espesor concluyente, debido a que la muestra puede estar inclinada. La imagen de la figura 4b, representa una vista superior de la película de PPy/Pt (2). En la micrografía se observa el efecto de alternar los potenciales de deposición en tiempos tan cortos, dando como resultado la formación discontinua de regiones cubiertas por el polímero (regiones negras) y por el platino (regiones brillantes) sin lograr cubrir toda la superficie del sustrato. Sin embargo, no se descarta que dichas regiones crezcan formando capas. En ambas

películas se realizó análisis *EDS*, obteniéndose resultados similares a los mostrados en la figura 3, indicando la presencia de platino en cada película. Por todo lo anterior, las películas tipo bicapa se forman según lo ilustrado en la figura 1. Por otro lado, las películas tipo multicapa se depositan en zonas distribuidas aleatoriamente sobre el sustrato. Finalmente, es de esperarse que ambas películas presenten actividad electrocatalítica [2,5,13]. Sin embargo, las películas tipo bicapa pueden adicionalmente actuar como películas protectoras del sustrato de acero inoxidable, dado el cubrimiento completo de este por el PPy.

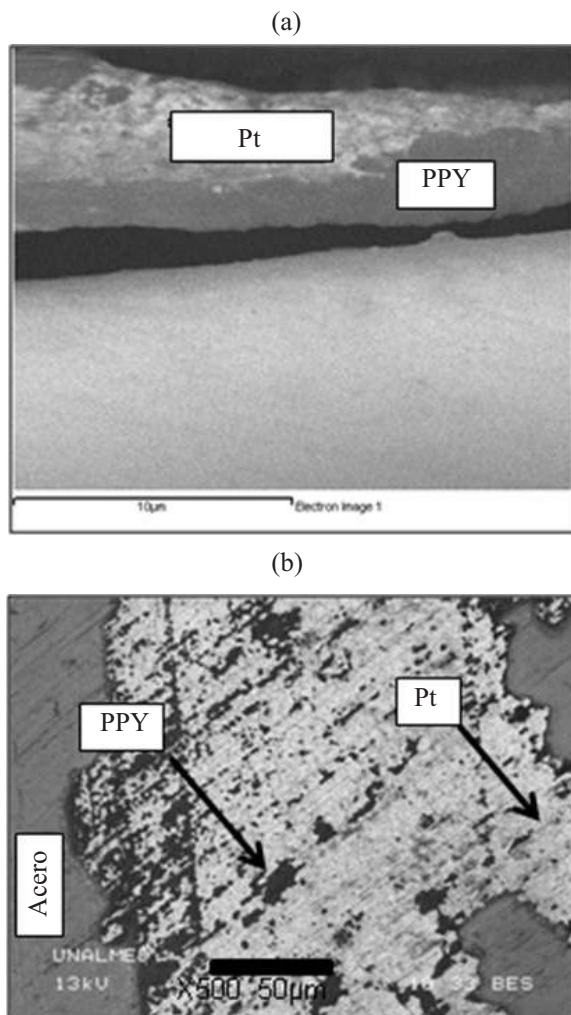


Figura 4 Micrografías SEM a) vista transversal PPy/Pt bicapa, b) vista superior PPy/Pt multicapa

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Todas las películas obtenidas fueron analizadas por AFM con el fin de estudiar la homogeneidad de las películas, el tamaño de grano y la rugosidad de la superficie. En la figura 5, se presentan las imágenes obtenidas por AFM para PPy, PPy/Pt (1) y PPy/Pt (2). La imagen para el PPy mostrada en la figura 5a, ilustra una morfología granular distribuida heterogéneamente sobre toda la superficie. Algunos autores coinciden que esta es la geometría adoptada por el polipirrol formado sobre un sustrato metálico [14,15]. El polipirrol se encuentra distribuido en zonas sobre la superficie del sustrato. Es posible observar un tamaño de grano de $0,125 \mu\text{m}$, similar al observado por J. Tamm [16] y una rugosidad superficial de $33,62 \text{ nm}$. En la figura 5b, se observa la morfología del sistema bicapa PPy/Pt (1). En este puede notarse una geometría granular similar a la observada para el polímero solo. Esto indica, que el platino recubre gran parte de la matriz polimérica y adopta su morfología. Para este sistema el tamaño de grano oscila alrededor de $0,083 \mu\text{m}$ y un promedio de rugosidad superficial de $33,28 \text{ nm}$. La figura 5c ilustra las imágenes para el sistema PPy/Pt(2). Se evidencia con más claridad una morfología granular, distribuida uniformemente sobre la superficie. Las zonas tienen una distribución en tamaño de grano entre $0,094 - 0,109 \mu\text{m}$ y una rugosidad de $42,15 \text{ nm}$. Los resultados observados en AFM, son congruentes con la morfología presentada en las micrografías SEM. De ambas técnicas, se puede concluir que el PPy obtenido presenta una morfología granular [9-12], y las películas compuestas PPy/Pt (1 y 2) adoptan la forma del polímero sobre el sustrato.

Perfilometría

Esta técnica se utilizó con el fin de obtener resultados precisos de espesor. En la tabla 2, se describen los datos de espesor para cada sistema. Los resultados obtenidos son congruentes con los esquemas inicialmente mostrados en la figura 1. En la película bicapa el platino se deposita sobre el polipirrol formando una película de $0,14 \mu\text{m}$

de espesor; mientras que en la multicapa el recubrimiento es alternado y su espesor depende del número de ciclos que se realicen.

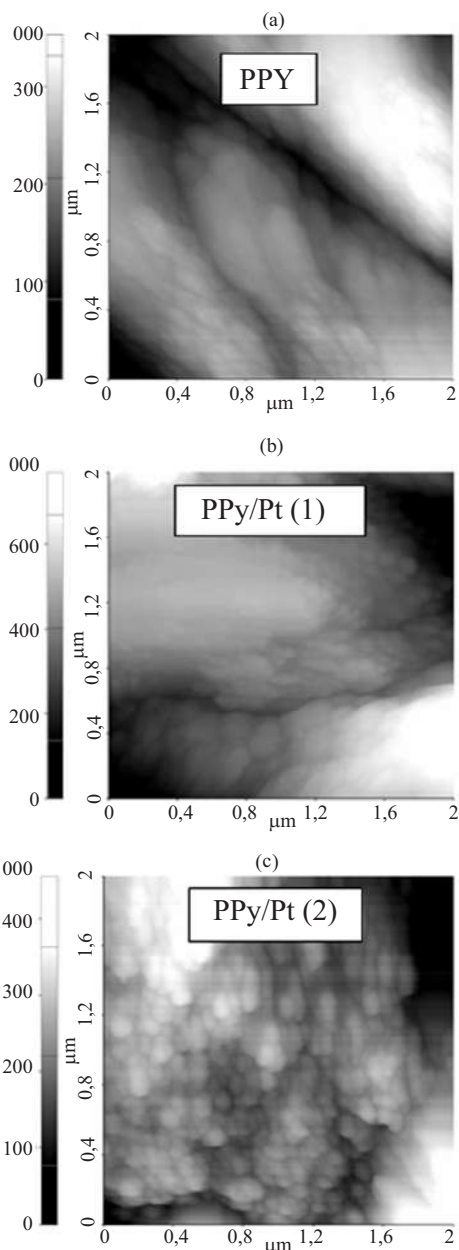


Figura 5 Imágenes AFM a). PPy, b). PPy/Pt (1), c) PPy/Pt (2)

Tabla 2 Espesor de las películas PPy, PPy/Pt (1) y PPy (2)

Muestra	Espesor (µm)
PPy	1,28
Bicapa PPy/pt (1)	1,42
Multicapa PPy/Pt (2)	1,98

Análisis termogravimétrico (TGA)

Se utilizó este análisis, para evaluar la estabilidad térmica del polímero, dada la necesidad de que estos sistemas se encuentren típicamente a temperatura entre 80-100°C, estas corresponden a las temperaturas de operación en celdas de combustible [17-20]. En la figura 6, se presentan los resultados de pérdida de masa con respecto a la temperatura para el PPy y PPy/Pt (1). Estos resultados fueron obtenidos usando una rampa de 10°C/min, en un rango de temperatura 25-700 °C, bajo una atmósfera de nitrógeno. En el PPy se observan sólo dos eventos. El primero cuando ha perdido 5% en peso a 55°C, que se puede atribuir a la pérdida de agua del sistema. El segundo correspondiente a la degradación térmica, que inicia 180°C y en donde se pierde el 65% del peso. Quedando como residuo de la masa total un 30% en peso. De acuerdo con algunos reportes, la cantidad remanente de polipirrol, es debida a una posible descomposición en nitrógeno por reacciones de carbonización [21,22]. El termograma de PPy/Pt (1), exhibe una descomposición gradual del polímero. La pérdida por deshidratación es también 5% en peso. La película de PPy/Pt (1) exhibe una segunda pérdida del 15% en peso a 180°C, atribuido a la degradación térmica de PPy, de acuerdo con Jang y Lee que han reportado que el polipirrol empieza a perder peso después de ~180°C. Posteriormente, a 420°C, ocurre la degradación de algunos residuos de polipirrol cubierto con platino con una pérdida de 30% en masa. Finalmente, queda un residuo en masa del 50% de toda la película compuesta. Dicha masa es equivalente en peso al platino incorporado en el

polipirrol, dada la degradación térmica observada en el termograma para el el polipirrol puro, el cual deja un residuo en masa del 30%. Puede concluirse que las películas PPy/Pt (1), aumentan levemente la estabilidad del PPy, dado que las etapas de degradación térmica se presentan en dos eventos con temperaturas diferentes, como se observa en los termogramas y según lo reportado para el PPy [21-24].

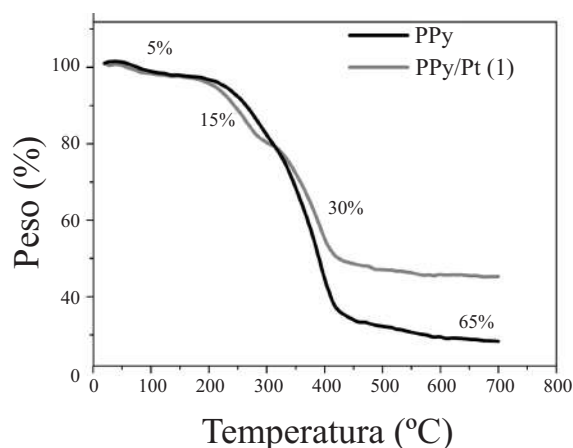


Figura 6 Termograma (TGA), de PPy y PPy/Pt (1)

Conclusiones

Se obtuvieron películas compuestas tipo bicapa y películas multicapa de crecimiento aleatorio. Las imágenes SEM y de AFM ilustran que la morfología de la película de PPy puro es granular. En las películas bicapa el Pt recubre uniformemente la superficie, mientras que en las multicapa el recubrimiento de Pt es parcial. Los valores de rugosidad en la superficie confirman que para ambos sistemas de PPy/Pt, la película de platino depositada adopta la forma del PPy. Con el análisis de TGA se demostró que la incorporación de platino en el polímero, le confiere estabilidad térmica al PPy.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a la Universidad de Antioquia en su estrategia de sostenibilidad y al CODI por la financiación del proyecto MDC 06101.

Referencias

1. J. Guo, A. Gupta, P. Sharma, K. Rao, M. Marcus, C. Dong, J. M. O. Guillen, S. M. Butorin, M. Mattesini, P. A. Glans, K. E. Smith, C. L. Chang, R. Ahuja. "X-ray spectroscopic study of the charge state and local ordering of room-temperature ferromagnetic Mn-doped ZnO". *Journal of Physics Condensed Matter*. Vol. 19. 2007. pp. 172-202.
2. K. Bouzek, K. M. Mangold, K. Jüttner. "Electrocatalytic Activity of Platinum modified Polypyrrole Films for the Methanol Oxidation reaction". *Journal of Applied Electrochemistry*. Vol. 31. 2001. pp. 501-507.
3. K. Jüttner, K. M. Mangold, M. Lange, K. Bouzek. "Preparation and Properties of Composite Polypyrrole/Pt Catalyst Systems". *Russian Journal of Electrochemistry*. Vol. 40. 2004. pp. 317-325.
4. R. Ansari. "Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies". *E-Journal of Chemistry*. Vol. 3. 2006. pp. 186-201.
5. K. Bouzek, K. M. Mangold, K. Jüttner. "Platinum distribution and electrocatalytic properties of modified polypyrrole films". *Electrochimica Acta*. Vol. 46. 2001. pp. 661-670.
6. A. Bard, L. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. Ed. John Wiley & Sons. New York. 2000. pp. 539-540.
7. L. Benner, T. Suzuki. *Precious Metals Science and Technology*. International Precious Metals Institute. Allentown (PA). 1991. pp 376-377.
8. M. Georgieva, B. Andonovski. "Determination of platinum (IV) by UV spectrophotometry". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Vol. 375. 2003. pp. 836-839.
9. I. L. Lehr, S. B. Saidman. "Corrosion protection of iron by polypyrrole coatings electrosynthesised from a surfactant solution". *Corrosion Science*. Vol. 49. 2007. pp. 2210-2225.
10. X. Lu, D. Chao, J. Chen, W. Zhang, Y. Wei. "Preparation and characterization of inorganic/organic hybrid nanocomposites based on Au nanoparticles and polypyrrole". *Materials Letters*. Vol. 60. 2006. pp. 2851-2854.
11. N. C. T. Martins, T. Moura e Silva, M. F. Montemor, J. C. S. Fernandes, M. G. S. Ferreira. "Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on aluminium alloy 6061-T6". *Electrochimica Acta*. Vol. 53. 2008. pp. 4754-4763.

12. J. Nie, D. Tallman, G. Bierwagen. "The electrodeposition of polypyrrole on Al alloy from room temperature ionic liquids". *Journal of Coatings Technology and Research*. Vol. 5. 2008. pp. 327-334.
13. P. Holzhauser, K. Bouzek, Z. Bastl. "Electrocatalytic properties of polypyrrole films prepared with palatinatate (II) counter-ions". *Synthetic Metals*. Vol. 155. 2005. pp. 501-508.
14. E. Bravo Grimaldo, S. Hachey, C. Cameron, M. Freund. "Metastable Reaction Mixtures for the in Situ Polymerization of Conducting Polymers". *Macromolecules*. Vol. 40. 2007. pp. 7166-7170.
15. R. Okner, A. Domb, D. Mandler. "Electrochemical Formation and Characterization of Copolymers Based on N-Pyrrole Derivatives". *Biomacromolecules*. Vol. 8. 2007. pp. 2928-2935.
16. J. Tamm, U. Johanson, M. Marandi, T. Tamm, L. Tamm. "Study of the Properties of Electrodeposited Polypyrrole Films". *Russian Journal of Electrochemistry*. Vol. 40. 2004. pp. 344-348.
17. R. Q. Fu, D. Julius, L. Hong, J. Y. Lee. "PPO-based acid-base polymer blend membranes for direct methanol fuel cells". *Journal of Membrane Science*. Vol. 322. 2008. pp. 331-338.
18. Z. Guo, A. Faghri. "Thermal behavior of a novel micro-fuel cell-based methanol concentration sensor". *Applied Thermal Engineering*. Vol. 28. 2008. pp. 1605-1613.
19. J. Lin, P. H. Wu, R. Wycisk, A. Trivisonno, P. N. Pintauro. "Direct methanol fuel cell operation with pre-stretched recast Nafion®". *Journal of Power Sources*. Vol. 183. 2008. pp. 491-497.
20. S. Yu, D. Jung. "Thermal management strategy for a proton exchange membrane fuel cell system with a large active cell area". *Renewable Energy*. Vol. 33. 2008. pp. 2540-2548.
21. K. S. Jang, H. Lee, B. Moon. "Synthesis and characterization of water soluble polypyrrole doped with functional dopants". *Synthetic Metals*. Vol. 143. 2004. pp. 289-294.
22. H. Yuvaraj, E. J. Park, Y. S. Gal, K. T. Lim. "Synthesis and characterization of polypyrrole-TiO₂ nanocomposites in supercritical CO₂". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 313-314. 2008. pp. 300-303.
23. N. Li, D. Shan, H. Xue. "Electrochemical synthesis and characterization of poly(pyrrole-co-tetrahydrofuran) conducting copolymer". *European Polymer Journal*. Vol. 43. 2007. pp. 2532-2539.
24. H. Yang, W. Jiang, Y. Lu. "Ferromagnetic conductive polypyrrole doped with water-soluble ferrocene derivative". *Materials Letters*. Vol. 61. 2007. pp. 1439-1442.