

# **POLÍMEROS CONDUCTORES COMO ALTERNATIVA TECNOLÓGICA EN LA PROTECCIÓN DE NUESTRO AMBIENTE**

**Marisela Choy M.**

Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,  
Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela. E-mail : marisela @ciens.ula.ve

## **RESUMEN**

Numerosas investigaciones sobre polímeros orgánicos conductores se basan en el desarrollo de nuevos polímeros conjugados, los cuales son aplicados en baterías recargables, capacitores electrolíticos, ventanas ópticas, celdas a combustibles, etc. Los tópicos en este trabajo describen los principales parámetros considerados en el diseño y síntesis de estos nuevos materiales, especialmente en los procesos de electropolimerización. Algunos ejemplos de polímeros conductores, su caracterización y aplicaciones son discutidos.

## **INTRODUCCIÓN**

En esta última década, el desarrollo de una nueva clase de polímeros orgánicos, llamados metales sintéticos, con la remarcable capacidad de conducir corriente eléctrica presenta un alto potencial para sus aplicaciones tanto a nivel científico como tecnológico.

Este concepto nuevo sobre los polímeros, ha concertado a científicos de diferentes áreas, tales como la química, física, ingeniería eléctrica, ciencia de los materiales, a trabajar

hacía un objetivo común: controlar las propiedades eléctricas y mecánicas de estos materiales, resultando el campo de los polímeros conductores altamente interdisciplinario.

**“Premio Nóbel de Química 2000, por el plástico conductor” (1)**

El premio Nóbel de Química 2000 fue otorgado a los Dres. H. Shirakawa, A. Heeger y A. MacDiarmid por el descubrimiento y desarrollo de polímeros sintéticos conductores de la electricidad

Los materiales plásticos, señala la Academia sueca, son usados normalmente como aislantes en cables eléctricos, pero estos científicos hicieron el revolucionario descubrimiento de que los plásticos, tras ciertas modificaciones, pueden volverse conductores.

MacDiarmid comentó que el desarrollo de polímeros conductores empezó hace 26 años, casualmente cuando en una conferencia como invitado en Kyoto, conoció al químico japonés. “En un té, Shirakawa estaba sentado a mi lado y me mostraba una prueba de poliacetileno, prototipo de un polímero conductor”. Se entusiasmó tanto que de inmediato se propuso conseguirle a su colega japonés un lugar como invitado en su laboratorio de la Universidad de Pensilvania. Más tarde, el físico A. Heeger, en esa época en Filadelfia, apoyó el trabajo de ambos químicos.

Este importante logro, se inicia como parte de las investigaciones de los conductores eléctricos orgánicos. En 1970, uno de los descubrimientos claves en el desarrollo de esta área lo constituye la alta conductividad del polisulfinitruro  $(SN)_x$ , un polímero inorgánico explosivo, el cual se transforma superconductor a 0,3 K. En 1974, Shirakawa (2) preparaba el poliacetileno usando un catalizador de polimerización tipo Ziegler – Natta, y un fortuito accidente causado por el paso del gas acetileno a través de una solución de n-heptano y el catalizador Ziegler  $Ti(OC_4H_9)_4 / Al(C_2H_5)_3$ , el cual estaba altamente en exceso en relación a la cantidad normalmente usada, dio lugar a una película policristalina, flexible, aislante y lustrosa comparada al polvo que usualmente se obtenía.

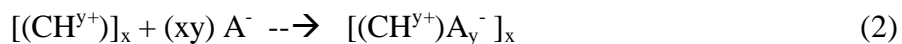
Posteriormente en 1977, Shirakawa (Instituto de Tecnología de Tokio, Japón), A. MacDiarmid (Universidad de Pensilvania) y A. Heeger (Universidad de California)

descubren que la oxidación parcial con yodo u otros reactivos transforman la película de poliacetileno a  $10^9$  veces más conductor que el original. Este proceso de transformación se denomina dopaje, por analogía al dopaje en semiconductores. Dicha designación es correcta en que el aumento en conductividad se observa cuando el material toma muy pequeñas cantidades de ciertas especies químicas, sin embargo, un mejor entendimiento de la naturaleza de los procesos de dopaje en  $(CH)_x$  (en los polímeros) ha indicado que este concepto es diferente en relación al dopaje de un semiconductor clásico.

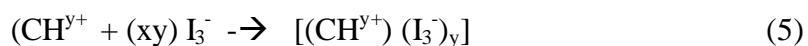
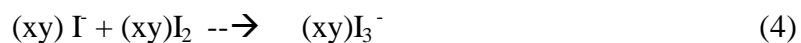
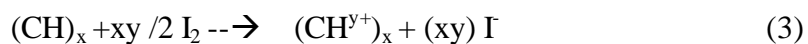
El **p-dopaje** de un polímero se refiere a la oxidación parcial del polímero, por ejemplo:



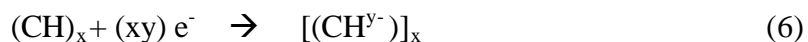
El proceso puede obtenerse química o electroquímicamente. En orden de preservar la electroneutralidad en el sistema se debe aportar un contra – anión,  $A^-$ :



Por ejemplo, cuando  $(CH)_x$  es p-dopado con yodo, la reacción puede considerarse que ocurre según las siguientes etapas:



Análogamente, **n-dopado** se refiere a la reducción parcial del polímero conductor:



Igualmente, para mantener la electroneutralidad, un catión,  $M^+$  debe ser suministrado



En la forma dopada, la cadena del polímero puede ser tanto positiva o negativamente cargada y los contraiones “dopantes” tales como  $I_3^-$  o  $Na^+$ , actúan neutralizando la carga.

Entre los polímeros más investigados desde 1980, se presentan el polipirrol, politiofeno y polianilina. En 1979, A. Díaz mediante la oxidación electroquímica del pirrol en acetonitrilo obtiene películas de polipirrol sobre la superficie del electrodo, con propiedades mecánicas favorables, relativamente densas y conductoras (3,4). Este método electroquímico permite controlar el potencial de oxidación de la polimerización, y por tanto, la optimización de la calidad del polímero. Actualmente constituye una de las técnicas más ampliamente utilizada para la síntesis de polímeros conductores.

**Polímeros conductores. Aspectos generales.** Los polímeros electrónicamente conductores son estructuras conjugadas, en las cuales la cadena carbonada del polímero consiste de enlaces alternados sencillos y dobles o triples. En estos polímeros la distancia

entre los átomos de carbono no son iguales, lo cual conduce a disminuir la energía de los electrones  $\pi$ , comparado a sus niveles en otros compuestos con estas distancias iguales.

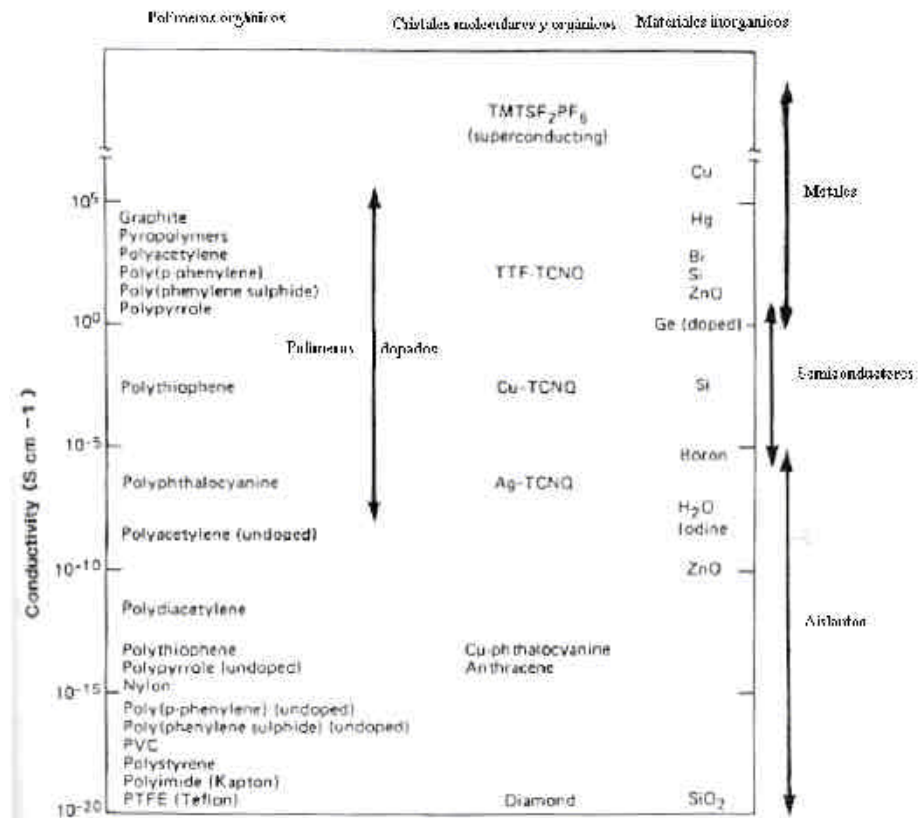
Las propiedades electroquímicas de los *polímeros electrónicamente conductores* tales como polipirrol y poliacetileno son bien conocidas (5). Los polímeros que no presentan una cadena extensamente conjugada pero mantienen propiedades de transferencia electrónica activa electroquímicamente son a menudo denominados *polímeros redox* (6). Estos polímeros muestran una conducción electrónica inducida por dopaje reversible en intervalos angostos de potencial; la diferencia esencial entre estos dos tipos de materiales se basa en el proceso que controla la transferencia de carga. En los sistemas electrónicamente conductores la transferencia electrónica depende en mayor grado del campo eléctrico y la relación potencial vs corriente comprende amplias regiones de potencial. En el caso de polímeros redox, la transferencia electrónica se refiere a conducción redox, que depende del proceso difusional (7).

Otros polímeros de especial atención para el desarrollo de diseños de baterías recargables, dispositivos laminados, lo constituyen *los polímeros conductores iónicos*. En estos, una gran concentración de iones es deliberadamente introducida dentro de la estructura del polímero con la finalidad de obtener una alta movilidad para los iones. Algunos ejemplos de estos polímeros, conocidos también como polímeros electrolitos o iónicos, son los complejos de polímeros de alto peso molecular y sales metálicas o soluciones líquidas de sales metálicas inmovilizadas en una matriz polimérica como: poli(óxido de etileno) +  $\text{LiClO}_4$ , carbonato de propileno, etc.(8, 9).

Investigaciones realizadas para optimizar las propiedades mecánicas y aumentar la estabilidad de estos polímeros propician la mezcla de polímeros, por ejemplo, mezclas de

polímeros conductores electrónicos e iónicos, o con aislantes. En la Tabla 1 se presentan algunos ejemplos de polímeros conductores y otros materiales.

Tabla 1. Escala de conductividad para polímeros, materiales inorgánicos y cristales moleculares (10).



**¿Cómo se explica el fenómeno de conducción en los polímeros?.** Uno de los comportamientos mas interesantes de estos polímeros es su capacidad de cambiar entre estados conductores y aislantes (o semiconductores). Todos los otros materiales, se encuentran normalmente como conductores o semiconductores o aislantes sin la factibilidad de cambiar entre estos estados.

El polipirrol es un ejemplo del cambio en presencia de un dopante; generalmente, los polímeros similares son parcialmente oxidados para producir materiales p-dopados:

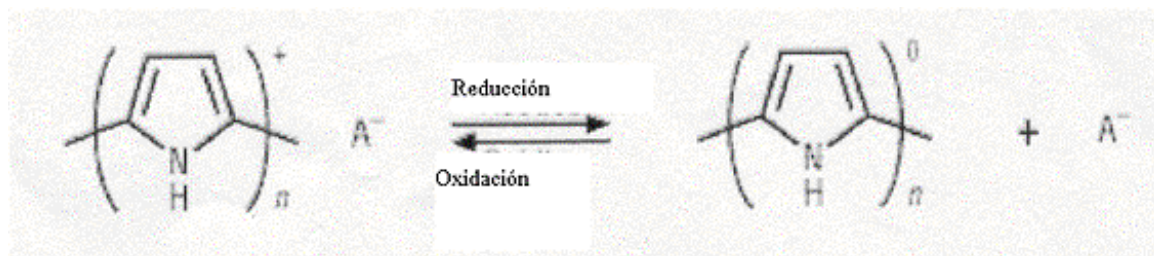


Figura 1. Proceso redox del polipirrol

Los primeros trabajos en el área de los polímeros conductores fueron realizados por físicos, por lo cual se utilizó su terminología. Así, el polipirrol conduce cuando está en el estado oxidado, sugiriendo que *la conducción es vía transportadores de cargas positiva (es decir, huecos) y el polímero se denomina p-dopado* (11-13).

Numerosas controversias han surgido en la explicación de los procesos de conducción asociados a los polímeros. La conducción en los sólidos generalmente se basa en la teoría de banda, la cual postula que cuando los átomos o moléculas son agregados en el estado sólido, los orbitales atómicos externos que contienen los electrones de valencia son desdoblados a orbitales enlazantes y antienlazantes y forman dos series de niveles de energía separados por una barrera. Estos son denominados **bandas de valencia** y **bandas de conducción**, respectivamente. Las propiedades eléctricas de los materiales convencionales dependerá de cómo las bandas son ocupadas.

Si la banda de valencia está solo parcialmente llena por los electrones permisibles, o si las dos bandas se superponen tal que no existe barrera energética entre ambas, la aplicación de un potencial permitirá el paso de algunos de los electrones hacia niveles

vacantes donde estarán libres para desplazarse a través del sólido produciendo corriente eléctrica. Esto sería la descripción de un conductor.

Cuando la banda de valencia esta completa y separada de la banda de conducción vacante por una barrera energética, no se presenta el flujo de electrones bajo la influencia de un campo externo y para hacerlo se requiere una considerable cantidad energética. Tales materiales serán semiconductores o aisladores, dependiendo de la barrera energética. El modelo de banda asume que los electrones son delocalizados y pueden extenderse sobre toda la estructura.

La conductividad en los polímeros conductores no puede ser explicada por la teoría de bandas debido a que los átomos son enlazados covalentemente entre sí, formando cadenas poliméricas que experimentan interacciones intermoleculares débiles. Luego la conducción macroscópica requerirá movimiento de los electrones, no solo a lo largo de la cadena sino de una cadena a otra. Tampoco esta teoría explica el hecho de que los transportadores de cargas, generalmente electrones o huecos, en poliacetileno y polipirrol, no tienen espín.

Para explicar los fenómenos electrónicos en estos polímeros orgánicos se aplican conceptos utilizados por los físicos como son los solitones, polarones, bipolarones.

El movimiento de un electrón desde el máximo de la banda de valencia de un polímero conjugado, como el poliacetileno o polipirrol, origina una vacante (hueco o radical catión) que no se delocaliza completamente como se esperaría de la teoría de banda clásica. Se produce una delocalización parcial, extendiéndose sobre varias unidades monoméricas y causando una deformación estructural. El nivel de energía asociado con este catión radical representa un orbital no estable y tiene una mayor energía que las



energías en la banda de valencia, es decir su nivel energético está en la barrera entre las bandas.

Este radical catión está parcialmente deslocalizado sobre un segmento del polímero y es definido por la Física del Estado Sólido como **polarón**. Si otro electrón se desliza desde el polímero con el polarón, pueden presentarse dos posibilidades :

-originarse otro polarón independiente en otro segmento del polímero o la salida desde el nivel del primer polarón (salida del electrón desapareado) dando lugar a un dicatión llamado por los físicos **bipolarón**. Una representación de la naturaleza y característica energética se representa en la Figura 2.

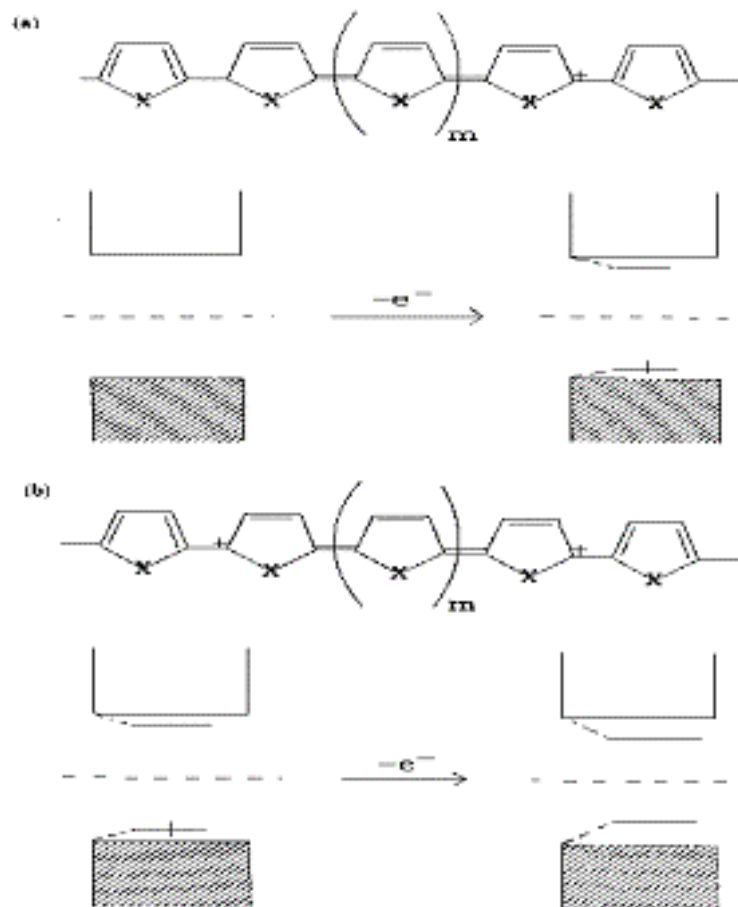


Figura 2. Representación esquemática de la naturaleza y diagramas energéticos de la formación de (a) polarón y (b) bipolarón.

El poliacetileno tiene un estado básico degenerado (dos formas de resonancias equivalentes), y el bipolaron se disocia en dos unidades catiónicas independientes, las cuales no presentan spin y se denominan **solitones**. Los solitones no se forman en polímeros con estados basal no degenerado, tales como el polipirrol, politiofeno y polifenileno.

**Síntesis y caracterización de los polímeros conductores.** Los polímeros conductores son preparados a partir del monómero apropiado por oxidación química o electroquímica, se discutirán algunos procesos tales como el polipirrol(14).

Uno de los principales problemas para la caracterización de los polímeros se debe a su insolubilidad, sin embargo numerosas contribuciones se han obtenido utilizando las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica en el estudio de los mecanismos de formación de los polímeros, así como en los procesos de dopaje y aplicaciones electrocatalíticas. Actualmente, se aplican otras técnicas como Espectroscopia de Impedancia, Microbalanza de cuarzo, etc. las cuales no se discutirán en este curso.

Las técnicas espectroelectroquímicas “in situ” permiten el estudio de las especies intermediarias. Entre estas técnicas se discutirán la aplicación de las técnicas espectroelectroquímica de reflexión externa UV-visible, FTIR en el proceso de electropolimerización del parametoxibenceno (15).

**Algunas aplicaciones de los polímeros conductores.** El interés en las investigaciones sobre los polímeros conductores se fundamenta en su electroactividad, constituyendo una de las potenciales aplicaciones en el desarrollo de las baterías recargables. Los polímeros mas estudiados han sido : el poliacetileno, polipirrol, polianilina,

politiofeno, poliparafenileno, los cuales se han logrado sintetizar electroquímicamente (Figura 3).

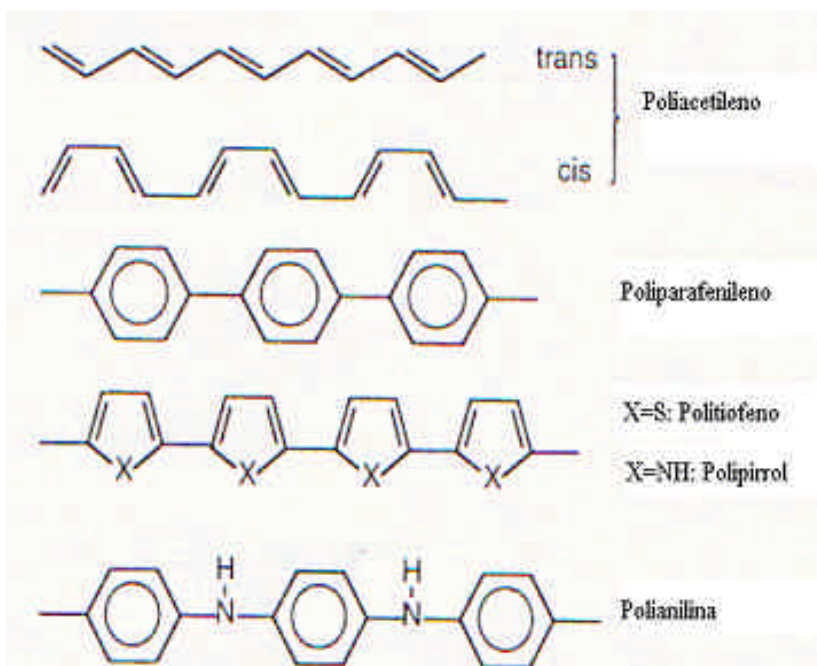


Figura 3. Serie de polímeros mostrando la estructura unitaria.

Los sistemas de almacenamiento de energía electroquímicos (baterías) han sido de gran impacto en las aplicaciones tecnológicas, se utilizan en computadoras, dispositivos de comunicación, etc. Actualmente, se tratan de obtener polímeros conductores para su aplicación en las celdas a combustibles destinadas a los vehículos eléctricos y con ello evitar la contaminación del ambiente.(16, 17, 18).

Otras aplicaciones basadas sobre la electroactividad son las celdas electrocromáticas, basadas en el cambio de color del polímero conductor dependiendo de su estado redox.

La Figura 4 muestra una celda electro-óptica en la cual se utilizan películas de polipirrol, que cambia de color desde amarillo (en el estado neutro) a un color marrón oscuro (en el estado oxidado).

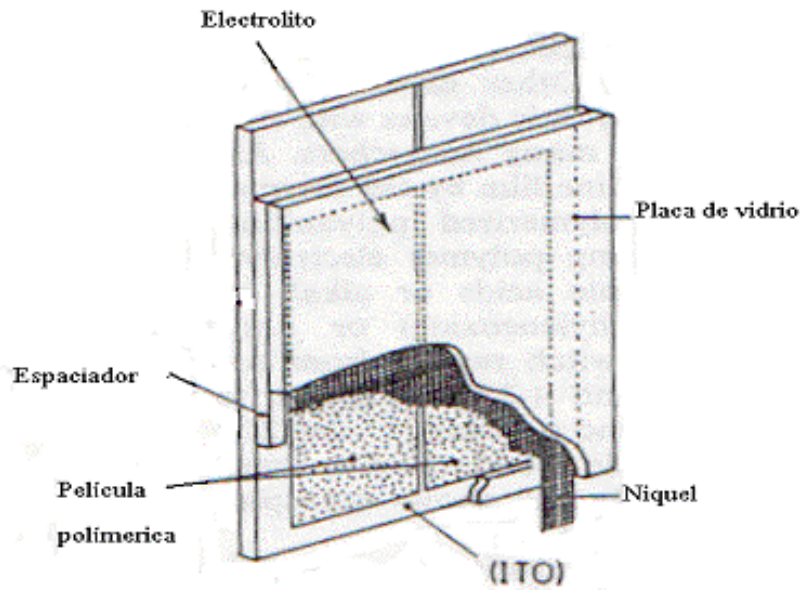


Figura 4. Esquema de una celda electro-óptica utilizando un polímero conductor

Entre otras aplicaciones están: los escudos protectores contra la radiación electromagnética en pantallas de computadoras, ventanas “inteligentes” capaces de filtrar la luz, biosensores, etc. Los polímeros semiconductores han sido empleados recientemente en diodos luminosos, células solares. El reto actual es el de producir transistores y otros componentes electrónicos consistentes en moléculas individuales, lo que aumentará notablemente la velocidad y reducirá el tamaño de las computadoras.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Diario Yucatán, México, 11-10-2001.
- [2] H. Shirakawa, E. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1977, 578.
- [3] A. F. Díaz, K. Kazanawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1979, 635.
- [4] A. F. Díaz, J. L. Castillo, J. I. Logan, W. Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, 129, 1981, 115.
- [5] P. Novák, K. Müller, K. S. V. Santhanam, O. Haas, *Chem Rev.* 97, 1997, 207-281.
- [6] S. Roth, En *Material Science Forum*, J. Plochanski, S. Roth (Ed.), Trans. Tech, Publications, Suiza, 1989.
- [7] L. J. Krause, P. S. Lugg, T. A. Speckhard, *J. Electrochem. Soc.*, 5, 136, 1989, 1379-1385.
- [8] J. R. Owen, En *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, R. F. Linford (Ed.), Elsevier Applied Science, London, 1987.
- [9] M. Armand, J. Y. Sanchez, M. Gauthier, Y. Choquette, En *Electrochemistry of New Materials, Frontiers of Electrochemistry*, J. Lipkowski, P. N. Ross (Eds.), VCH Publisher, New York, 1994.
- [10] J. M. G. Cowie, *Polymers : Chemistry & Physics of Modern Materials*, Chapman & Hall, New Delhi, 1991.
- [11] M. G. Kanatzidis, *C&EN*, 3, 1990, 36-54.
- [12] D. E. Stilwell, S. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 2, 136, 1989, 427-433.
- [13] J. Roncali, *Chem. Rev.* 97, 1997, 173-205.
- [14] P. Christensen, A. Hammet, D.C. Read, *Electrochimica Acta*, 2, 39, 1994, 187-196.

- [15] M. Choy de Martínez, O.P. Márquez, J. Márquez, F. Hahn, B. Beden, P. Crouigneau, A. Rakatondrinibe, C. Lamy, *Synthetic Metals*, 88 (1997) 187.
- [16] P. Argyropoulos, K. Scott, W. M. Taama, *J. App. Elec.* 6, 29 (1999) 661.
- [17] K. Hyodo, *Electrochimica Acta*, 2, 39(1994)171.
- [18] A. Malinauskas, *Synthetic Metals*, 2, 107 (1999) 75-83.