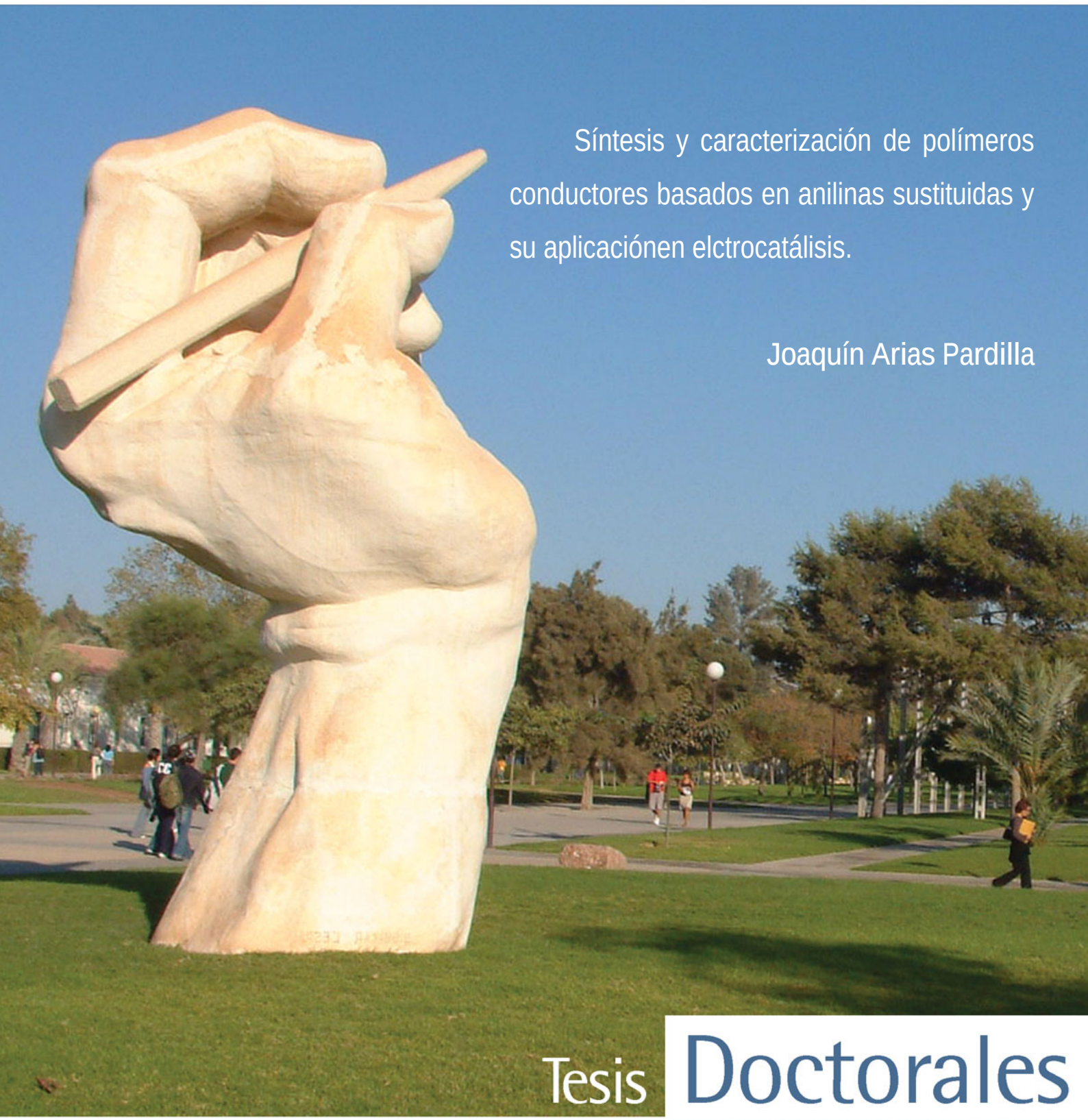
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicaciónen elctrocatálisis.

Joaquín Arias Pardilla

Tesis Doctorales

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Física

Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Memoria presentada para aspirar al grado de
Doctor por la Universidad de Alicante
programa Ciencias de los Materiales

Joaquín Arias Pardilla

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Física

Dña. Emilia Morallón Núñez, Profesora Titular del Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante y D. José Luis Vázquez Picó Catedrático del Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante.

CERTIFICAN :

Que el trabajo que con el titulo "Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis", presenta el ingeniero D. JOAQUÍN ARIAS PARDILLA para aspirar al grado de Doctor, ha sido realizado en el Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante bajo nuestra dirección.

Para que conste a los efectos oportunos, se firma el presente certificado en Alicante, a 23 de Marzo de 2007.

Dña. Emilia Morallón Núñez D. José Luis Vázquez Picó

A mis padres

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Para Mª José

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento a los profesores José Luis Vázquez y Emilia Morallón por la oportunidad de realizar esta Tesis doctoral, bajo su tutela y apoyo durante este tiempo.

También quiero manifestar mi gratitud a los diferentes compañeros del grupo de Electrocatálisis y Electroquímica de Polímeros como el Dr. Francisco Huerta, el Dr. César Quijada, la Dra. Rocío Lapuente, el Dr. Francisco Montilla, el Dr. Horacio Salavagione, el Dr. Abdelghani Benyoucef, Mª de los Ángeles Cotarelo, Adolfo La Rosa, Abel González, Raúl Berenguer, Carlos Sanchís y Néstor Guijarro.

Quiero agradecer la valiosa asistencia técnica de D. Javier Medina, y los buenos momentos pasados con el Dr. Diego Acebedo, Antonio Berná, el Dr. Ángel Frías, la Dra. Mª Ángeles Lillo, Sonia Domínguez, Mª Jesús Bleda, Nuria García, Paramaconi Rodríguez, Javier Hernández, José Manuel Delgado, la Dra. Ana López, José Miguel Campiña y en general todos los miembros del Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante en los últimos años.

Quiero mostrar mi gratitud a los profesores César Barbero y Mª Cristina Miras, Ernesto Calvo, Antonio Arnau y Diego Cazorla el haberme permitido realizar estancias o colaboraciones con sus departamentos y haberme ayudado durante la realización de esta Tesis.

En último lugar agradecer a las distintas instituciones como el Ministerio de Ciencia y Tecnología, la Generalitat Valenciana y la Unión Europea la financiación obtenida a través de distintos proyectos de investigación como el MAT2001-1007, MAT2004-1479, CTIAE/A/03/211, UE-CECA-PR139 y P.E.T.R.A.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Estructura de la Tesis

La presente Tesis se ha organizado en dos partes, subdivididas en diversos capítulos. Para facilitar la lectura de la misma, las referencias citadas se encuentran al final de cada capítulo. Las partes y capítulos de la Tesis son los siguientes:

Parte 1: "Síntesis y caracterización de homopolímeros y copolímeros de anilinas sustituidas".

En esta parte se recogen los resultados obtenidos en el campo de la síntesis de homopolímeros, como el poli(o-aminofenol), poli(m-aminofenol), poli(2,3-diaminofenol) y copolímeros de anilinas sustituidas como poli(anilina-co-o-aminofenol), poli(anilina-co-m-aminofenol) y poli(anilina-co-ác. 2-aminotereftálico). Se ha realizado la caracterización estructural de los materiales obtenidos y el estudio de diferentes propiedades.

Capítulo 1: Introducción.

En este capítulo se introducen distintos conceptos relacionados con los polímeros utilizados durante esta parte de la Tesis. Se realiza una revisión bibliográfica de la historia y propiedades de los polímeros conductores en general, y luego más específicamente de la polianilina y polianilinas modificadas.

Capítulo 2: Técnicas experimentales.

En este capítulo se realiza una breve introducción de las técnicas, métodos experimentales y materiales utilizados en esta parte de la Tesis.

Capítulo 3: Oxidación electroquímica de los isómeros del aminofenol y di-aminofenol en medio ácido. Caracterización de los polímeros formados.

En este capítulo se realiza un estudio mediante voltametría cíclica y espectroscopia FTIR de la oxidación de los isómeros del aminofenol y di-aminofenol. También se realiza la caracterización estructural de los diferentes polímeros obtenidos, el estudio de su intercambio iónico o velocidad de polimerización mediante microbalanza de cuarzo. Parte de los resultados se han publicado en las revistas Journal

of Electroanalytical Chemistry 565 (2004) 375 y Journal of Electroanalytical Chemistry 576 (2005) 139 y Electrochimica Acta 50 (2005) 5414.

Capítulo 4: Copolimerización de anilina y los isómeros del aminofenol en medio ácido.

En este capítulo se realiza el estudio de la copolimerización electroquímica de la anilina e isómeros del aminofenol mediante voltametría cíclica y microbalanza de cuarzo, estudiando también su estructura mediante espectroscopía FTIR y Raman.

Capítulo 5: Copolimerización de anilina y ácido 2-aminotereftálico en medio ácido.

En este capítulo se realiza el estudio de la copolimerización química de la anilina y el ácido 2-aminotereftálico, caracterizando los copolímeros obtenidos mediante análisis elemental, espectroscopias FTIR, Raman, UV-Vis y XPS. Finalmente se estudian distintas propiedades como su solubilidad, conductividad, respuesta electroquímica e intercambio iónico. Parte de este capítulo se ha publicado en la revista European Polymer Journal 42 (2006) 1521.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Parte 2: "Depósito electroquímico de partículas de Pt sobre distintos soportes y su aplicación a la oxidación de metanol".

En esta parte se recogen los resultados obtenidos en el depósito electroquímico de Pt sobre distintos tipos de carbón y polímeros conductores. Los electrodos así obtenidos se han empleado en la oxidación de metanol, estudiando su comportamiento y actividad catalítica.

Capítulo 1: Introducción.

En este capítulo se realiza una recapitulación bibliográfica de los fundamentos y modelos teóricos de electrodepósito, las propiedades electrocatalíticas de los polímeros conductores modificados y el mecanismo de oxidación del metanol sobre platino.

Capítulo 2: Técnicas experimentales.

En este capítulo se realiza una breve introducción de las técnicas y métodos experimentales, así como de los materiales utilizados en esta parte de la Tesis.

Capítulo 3: Depósito electroquímico de Pt y oxidación de metanol.

En este capítulo se realiza el estudio del depósito electroquímico de Pt a partir de una disolución de ácido hexacloroplatínico en medio sulfúrico sobre distintos sustratos, como carbón vítreo y grafito, o electrodos modificados con películas de polímeros conductores como polianilina y poli(o-aminofenol). Posteriormente los depósitos obtenidos se han utilizado en la oxidación de metanol, comprobando su actividad catalítica. Parte de este capítulo se ha enviado a publicar a la revista Journal of Power Sources.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Objetivos de la Tesis

Los principales objetivos de la presente Tesis se pueden agrupar en los siguientes:

1) **Síntesis de nuevos polímeros conductores por métodos químicos y electroquímicos.**
   - Para ello se ha estudiado de la oxidación de los isómeros del aminofenol y di-aminofenol en medio ácido sobre diferentes electrodos.
   - Estudio de la copolimerización electroquímica de anilina e isómeros del aminofenol en medio ácido.
   - Estudio de la copolimerización química de anilina y ácido 2-aminotereftálico en medio ácido.

2) **Caracterización de los diferentes polímeros obtenidos mediante diferentes técnicas.**
   - Estudio de la polimerización y caracterización estructural de los polímeros poli(o-aminofenol), poli(m-aminofenol) y poli(2,3-diaminofenol).
   - Caracterización estructural de los copolímeros de anilina y distintos isómeros del aminofenol.
   - Determinación de la estructura y propiedades como la conductividad, solubilidad e intercambio iónico de los copolímeros de anilina y ácido 2-aminotereftálico.

3) **Depósito electroquímico de partículas de platino sobre los polímeros conductores y su aplicación en la oxidación de metanol.**
   - Estudio del depósito electroquímico de platino a partir de una disolución de ácido hexacloroplatínico en medio sulfúrico sobre distintos sustratos, como carbón vítreo o grafito, o capas finas de polímeros conductores como polianilina y poli(o-aminofenol).
   - Estudio de las propiedades catalíticas para la reacción de oxidación de metanol de los electrodos generados por depósito electroquímico de Pt sobre distintos sustratos.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Índice de contenidos

Parte 1:

"Síntesis y caracterización de homopolímeros y copolímeros de anilinas sustituidas"

Capítulo 1: Introducción
1.1 Definiciones 5
1.1.1 Polímero 5
1.1.2 Oligómero 6
1.1.3 Homopolímeros 7
1.1.4 Copolímeros 7
1.2 Clasificación general de los polímeros 8
1.3 Polímeros conductores 10
1.3.1 Métodos de síntesis 10
1.3.2 Historia de los polímeros conductores 11
1.3.3 Conductividad en polímeros 13
1.3.4 Clasificación de los polímeros conductores 16
1.3.5 Polianilina (PANI) 17
1.3.6 Polianilinas modificadas 23
1.3.6.1 Oxidación y homopolimerización de aminofenoles y diaminofenoles 26
1.3.7 Copolímerización de anilina 27
1.3.7.1 Copolimerización de anilina y aminofenoles 28
1.3.7.2 Copolimerización de anilina y ácido 2-aminotereftálico 29
1.4 Referencias 29

Capítulo 2: Técnicas experimentales
2.1 Voltametría cíclica 39
2.2 Espectroscopía FTIR 42
2.3 Espectroscopía Raman 48
2.4 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-visible) 53
2.5 Fluorescencia de emisión 57
2.6 Deflectometría por gradiente de concentración (Probe beam deflection (PBD)) 61
2.7 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) 64
2.8 Análisis elemental 68
2.9 Análisis térmico 69
2.10 Microbalanza electroquímica de cuarzo (EQCM) 72
2.11 Métodos experimentales 77
2.11.1 Pretratamiento para la limpieza de los electrodos de platino 77
2.11.2 Procedimiento de limpieza de las células empleadas 77
2.11.3 Medida de conductividad en sólidos 78
2.11.4 Solubilidad 80
2.12 Disoluciones, reactivos y electrodos utilizados 80
2.13 Referencias 81

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 3: Oxidación electroquímica de los isómeros del aminofenol y di-aminofenol en medio ácido. Caracterización de los polímeros formados

3.1 Oxidación electroquímica de los isómeros del aminofenol 85
3.1.1 Oxidación del isómero p-aminofenol 85
3.1.2 Oxidación del isómero m-aminofenol 89
3.1.3 Oxidación del isómero o-aminofenol 92
3.2 Oxidación electroquímica de los isómeros del diaminofenol. 97
3.2.1 Oxidación del isómero 2,3-diaminofenol 97
3.2.2 Oxidación del isómero 2,4-diaminofenol. 102
3.2.3 Oxidación del isómero 2,5-diaminofenol. 106
3.3 Caracterización de los polímeros obtenidos. 111
3.3.1 Caracterización del poli(o-aminofenol) (POAP). 111
3.3.1.1 Estudio de la estructura del POAP. 111
3.3.1.2 Estudio de los procesos redox del POAP. 115
3.3.1.3 Estudio gravimétrico de la polimerización e intercambio iónico del POAP 125
3.3.1.3.1 Estudio gravimétrico de la polimerización del POAP. 125
3.3.1.3.2 Estudio gravimétrico del intercambio iónico del POAP. 131
3.3.2 Caracterización del poli(m-aminofenol) (PMAP). 135
3.3.2.1 Caracterización estructural. 135
3.3.2.2 Estudio gravimétrico del depósito de PMAP. 136
3.3.3 Caracterización del poli(2,3-diaminofenol) (P23DAP). 138
3.3.3.1 Estudio gravimétrico de la polimeriaciónP23DAP. 138
3.4 Conclusiones 140
3.5 Referencias 142

Capítulo 4: Copolimerización de anilina y los isómeros del aminofenol en medio ácido.

4.1 Copolimerización electroquímica de anilina y o-aminofenol 147
4.1.1 Efecto del límite superior de potencial 147
4.1.2 Efecto de la relación de concentraciones iniciales de anilina y o-aminofenol . 155
4.1.3 Estudio mediante espectroscopías Raman e Infrarroja 157
4.1.4 Estudio gravimétrico de la copolimerización de anilina y o-aminofenol 165
4.1.5 Estudio gravimétrico del intercambio iónico del copolímero 168
4.2 Copolimerización electroquímica de anilina y m-aminofenol 170
4.2.1 Efecto del límite superior de potencial 170
4.2.2 Efecto de la relación de concentraciones iniciales de anilina y m-aminofenol 175
4.2.3 Estudio mediante espectroscopías Raman e Infrarroja 176
4.2.4 Estudio gravimétrico de la copolimerización de anilina y m-aminofenol 181
4.2.5 Estudio gravimétrico del intercambio iónico del copolímero 184
4.3 Conclusiones 185
4.4 Referencias 186

Universitat d'Alacant

Capítulo 5: Copolimerización de anilina y ácido 2-aminotereftálico en medio ácido.
5.1 Método de síntesis 191
5.2 Perfiles de potencial 191
5.3 Composición de los copolímeros 194
5.3.1 Modelos para el cálculo de la reactividad de los monómeros 196
5.3.2 Relaciones de reactividad de los monómeros 207
5.3.3 Microestructura de los copolímeros 209
5.3.4 Comparación composición instantánea-acumulada 213
5.4 Caracterización de los copolímeros 215
5.5 Propiedades de los copolímeros 228
5.5.1 Solubilidad 228
5.5.2 Conductividad 229
5.5.3 Respuesta electroquímica 230
5.5.4 Intercambio iónico 231
5.6 Conclusiones 239
5.7 Referencias 240

Parte 2:

"Depósito electroquímico de partículas de Pt sobre distintos soportes y su aplicación a la oxidación de metanol"

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 1: Introducción
1.1 Electrodepósito de metales 249
1.1.1 Nucleación. Velocidad de nucleación y tipos 250
1.1.2 Crecimiento de los núcleos 251
1.1.3 Modelos de nucleación y crecimiento 254
1.1.3.1 Modelo Bewick-Fleischmann-Thirsk (BFT) 254
1.1.3.2 Modelo Armstrong-Fleischmann-Thirsk (AFT) 256
1.1.3.3 Modelo Scharifker-Hills (SH) 257
1.1.3.4 Modelo Scharifker-Mostany (SM) 259
1.1.3.5 Modelo Mirkin-Nilov-Heerman-Tarallo (MNHT) 261
1.2.1 Electrocatálisis en electrodos modificados con polímeros conductores 263
1.2.2 Electrocatálisis en electrodos de polímeros conductores, modificados con partículas metálicas 266
1.3 Mecanismo de oxidación del metanol sobre electrodos de platino 267
1.4 Referencias 270

Capítulo 2: Técnicas experimentales

2.1 Cronoamperometría 275
2.2 Espectroscopía de impedancia 278
2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) 282
2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) 284
2.5 Métodos experimentales 287
2.5.1 Determinación del área superficial de platino 287
2.5.2 Obtención del tamaño de partícula promedio de platino 288
2.6 Disoluciones, reactivos y electrodos utilizados 289
2.7 Referencias 290

Capítulo 3: Depósito electroquímico de Pt y oxidación de metanol

3.1 Electrodepósito de platino 293
3.1.1 Electrodepósito sobre electrodos carbonosos 294
3.1.1.1 Electrodepósito mediante salto simple de potencial 294
3.1.1.2 Electrodepósito mediante doble salto de potencial 305
3.1.1.3 Electrodepósito mediante múltiples saltos de potencial 309
3.1.1.4 Electrodepósito sobre carbón Vulcan XC72 311
3.1.2 Electrodepósito sobre carbones modificados con polímeros conductores 312
3.1.2.1 Determinación del espesor de los polímeros empleados 312
3.1.2.2 Electrodepósito de Pt sobre carbón vítreo modificado con PANI 314
3.1.2.3 Electrodepósito de Pt sobre carbón vítreo modificado con POAP 318
3.2 Electrooxidación de metanol 323
3.3 Conclusiones 331
3.4 Referencias 332

Conclusiones generales 335

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

PARTE 1:

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS DE ANILINAS SUSTITUIDAS

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 1:

INTRODUCCIÓN

Universidad de Alicante

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1.1 Definiciones 5
1.1.1 Polímero 5
1.1.2 Oligómero 6
1.1.3 Homopolímeros 7
1.1.4 Copolímeros 7
1.2 Clasificación general de los polímeros 8
1.3 Polímeros conductores 10
1.3.1 Métodos de síntesis 10
1.3.2 Historia de los polímeros conductores 11
1.3.3 Conductividad en polímeros 13
1.3.4 Clasificación de los polímeros conductores 16
1.3.5 Polianilina (PANI) 17
1.3.6 Polianilinas modificadas 23
1.3.6.1 Oxidación y homopolimerización de aminofenoles y diaminofenoles 26
1.3.7 Copolimerización de anilina 27
1.3.7.1 Copolimerización de anilina y aminofenoles 28
1.3.7.2 Copolimerización de anilina y ácido 2-aminotereftálico 29
1.4 Referencias 29

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En el presente capítulo se realizará una serie de definiciones básicas de los términos que se utilizan a lo largo del trabajo, un breve resumen histórico de los polímeros conductores, repasando los antecedentes, su importancia y sus aplicaciones, fundamentalmente de aquellos más parecidos a los materiales obtenidos en este trabajo.

1.1 Definiciones

1.1.1 Polímero

La palabra polímero proviene de la combinación de las dos palabras griegas "polus" (muchos) y "meros" (partes). Según la Real Academia Española[1], "un polímero es un compuesto químico, natural o sintético, formado por polimerización y que consiste esencialmente en unidades estructurales repetidas". En esta definición tal vez habría que cambiar compuesto químico por macromolécula, pero explica bien cómo el polímero está formado por unidades más pequeñas, llamadas monómeros, unidas mediante el proceso de polimerización.

Los polímeros pueden ser de origen natural o de origen sintético. En la naturaleza podemos encontrar polímeros naturales tales como la celulosa, la lana, la seda y el caucho que han sido utilizados por el hombre desde el principio de los tiempos, aún sin conocer su estructura. En cuanto a los polímeros sintéticos se obtienen mediante reacciones químicas y entre los más conocidos y utilizados[2] podemos encontrar el PVC (policloruro de vinilo), nylon, polietileno, polipropileno, poliamidas, policarbonatos, etc. Los polímeros son materiales en continuo desarrollo en el campo de la Ciencia de los Materiales, descubriéndose cada día más aplicaciones.

En el caso de moléculas pequeñas es posible asignarle un peso molecular[3,4] pero esto no resulta tan fácil en el caso de los polímeros, debido a que las reacciones de polimerización generalmente no tienden a producir cadenas de la misma longitud. Esto se debe a que todas las cadenas no necesariamente comienzan a formarse simultáneamente y, por esa razón, su velocidad de crecimiento posterior tampoco es la misma para cada una de ellas. Adicionalmente, se debe considerar que la terminación del crecimiento no ocurre al mismo tiempo en todas las cadenas. En una muestra pueden

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

existir cadenas que tengan la misma masa molar y no necesariamente tendrán las mismas dimensiones o formas moleculares, debido a la isomería conformacional, que puede existir. Finalmente, es poco probable que todas las cadenas que se formen sean completamente lineales, puesto que también pueden ocurrir reacciones laterales que pueden originar cadenas ramificadas, pudiéndose llegar a casos extremos donde pueden incluso obtenerse redes tridimensionales por el entrecruzamiento de dos cadenas distintas a través de algunas de sus ramificaciones (Figura 1.1).

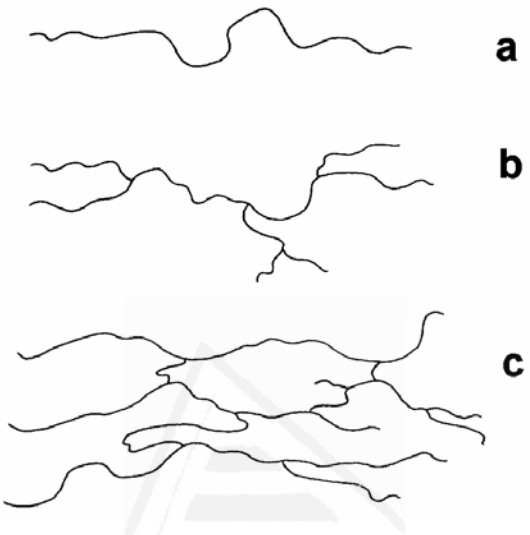


Figura 1.1: Representación de los diferentes tipos de polímeros, a) Lineal, b) Ramificado, c) Entrecruzado.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1.1.2 Oligómero

Como antes proveniente del griego "oligos" (poco) y "meros" (partes), es una cadena formada por unas pocas unidades monoméricas. Suponen un paso intermedio en la obtención de cadenas de mayor longitud. Los oligómeros pueden ser polidispersos (se pueden obtener de diferente longitud durante una única polimerización), aunque si se obtienen de forma monodispersa permiten realizar estudios con mayor detalle de su estructura, siendo más fácil su purificación. Con los oligómeros es posible investigar diferentes propiedades físicas y extrapolar esos valores en el caso de los polímeros[5]. Cuando se representa una propiedad física específica frente al número de unidades de repetición, se observa cómo los valores de la propiedad de los oligómeros y del polímero convergen para un valor no muy alto. Debido a esa baja longitud normalmente son solubles, no depositándose sobre la superficie del electrodo de trabajo o pudiendo ser eliminados de ella por un simple lavado con electrolito.

1.1.3 Homopolímeros

Aquellos polímeros compuestos de un único tipo de unidad de repetición que se unen a través de un único mecanismo de polimerización. Esto puede llevar a que no se considere como homopolímero a una especie que tenga un ordenamiento irregular de las unidades de repetición aunque provengan del mismo monómero.

1.1.4 Copolímeros

Aquellos polímeros formados por dos tipos de monómeros. Que pueden estar ordenados de distintas formas (Figura 1.2):

- **Alternados**: Las unidades de repetición se alternan consecutivamente a lo largo de la cadena.
- **Al azar**: No existe una secuencia definida en el ordenamiento de las unidades de repetición a lo largo de la cadena.
- **En bloque**: Existen secuencias completas de una única unidad de repetición, seguidas por secuencias de la otra unidad de repetición.
- **De injerto**: Existe una cadena principal constituida por un solo tipo de unidad de repetición, la cual tiene injertados lateralmente a dicha cadena bloques de cadenas formadas por la otra unidad de repetición.

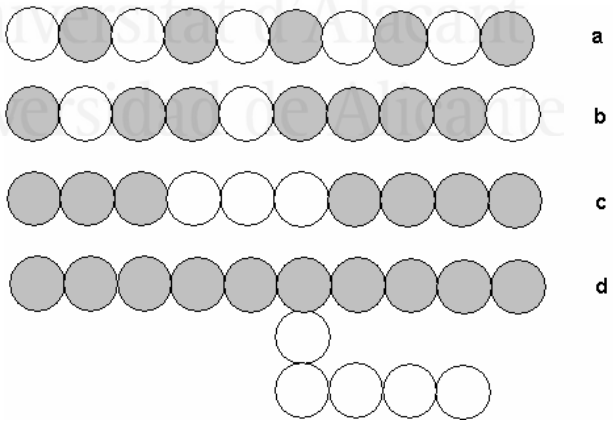


Figura 1.2: Esquema de distintos tipos de copolímeros, a) alternados, b) al azar, c) bloques y d) injertados.

1.2 Clasificación general de los polímeros

Los polímeros se utilizan para infinidad de aplicaciones sustituyendo a materiales tradicionales como la madera, el hierro, el acero, el cartón, etc. Los materiales que se pueden fabricar con polímeros se pueden dividir en tres grandes categorías:

1) **Elastómeros**

Aquellos materiales que tienen como cualidad distintiva la elasticidad instantánea, la cual debe ser recuperable e ilimitada a altas deformaciones. Normalmente los polímeros que cumplen estos requisitos tienen pesos moleculares elevados, temperaturas de transición vítrea muy bajas y son amorfos en el estado relajado. Sin embargo un requisito fundamental es la existencia de entrecruzamientos entre las cadenas de polímero, que impiden el desplazamiento molecular. Los representantes más conocidos de este tipo de materiales son los cauchos.

2) **Fibras**

Este tipo de materiales se caracteriza por la existencia de un orden monoaxial a nivel molecular con dirección paralela al eje del filamento y normalmente poseen un elevado grado de cristalinidad, aunque pueden obtenerse con fases amorfas. A nivel macroscópico una fibra se define como un objeto flexible y homogéneo que presenta una relación longitud/diámetro mínima de 100; sin embargo, solo será fibra si posee orden a nivel molecular. Por ello, el parámetro físico definitorio de la estructura de fibra es el grado de orientación, el cual se puede determinar por diferentes métodos: microscopia óptica, rayos X y dicroísmo infrarrojo. Igualmente, otro parámetro fundamental de la fibra es la cristalinidad, cuya evaluación es difícil, en particular si se desea obtener información acerca de la distribución de las fases amorfa y cristalina. Existen varios métodos para su determinación, siendo los más útiles la difractometría de rayos X, espectroscopía IR y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En general, para que un polímero sea capaz de formar una fibra ha de ser fácilmente cristalizable, para lo cual se necesita que cumpla algunos requerimientos estructurales, que pueden ser resumidos así:

- **Regularidad**: Las cadenas deben ser uniformes tanto en su composición química como en su estereoquímica.
- **Linealidad**: La forma de la macromolécula debe ser tal que permita un empaquetamiento eficiente. No debe ser ramificada y los grupos laterales no deben ser voluminosos.
- **Direccionalidad**: En el caso de polímeros direccionales, la estructura cristalina debe incorporar las cadenas en cualquiera de las dos orientaciones posibles.
- **Complejidad química**: La unidad de repetición debe ser lo más simple posible para facilitar la cristalización.
- **Conformación**: La conformación de la cadena aislada debe ser cercana a la adoptada también en fase cristalina.

3) Plásticos

Todos aquellos polímeros cuyas propiedades son intermedias entre los elastómeros y las fibras. Se pueden dividir teniendo en cuenta su uso en:

- **De uso general**: Se fabrican en elevadas cantidades y se dedican a múltiples aplicaciones. Tienen propiedades intermedias que pueden ser parcialmente modificadas para una aplicación específica mediante aditivos o el adecuado procesamiento.
- **Plásticos de ingeniería**: Tienen precios significativamente mejores como consecuencia de su menor volumen de producción. Se caracterizan por tener propiedades especiales para aplicaciones exigentes, normalmente presentan una alta cristalinidad. Compiten con los materiales mecánicos y con los cerámicos con la ventaja de su menor densidad y facilidad de procesamiento.
- **Polímeros avanzados**: Son aquellos que se diseñan para satisfacer una aplicación concreta. Normalmente presentan alguna propiedad excepcional como por ejemplo alta conductividad eléctrica,

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

biocompatibilidad o formación de cristales líquidos. Se les considera la vanguardia en el futuro de los materiales plásticos.

1.3 Polímeros conductores

Son aquellos polímeros sintéticos que son capaces de conducir la corriente eléctrica. Estos polímeros pueden deber su conductividad a propiedades intrínsecas del material o a modificaciones. Los **polímeros intrínsecamente conductores** (PCI) son aquellos en los que la conductividad eléctrica se origina en la conjugación extendida de electrones π a lo largo de la cadena polimérica. De este tipo los polímeros más comunes son el poliacetileno, polipirrol, politiofeno y polianilina, que poseen átomos de carbono en la cadena principal con hibridación sp^2. Esta hibridación crea enlaces σ covalentes entre los carbonos de la cadena principal y los de las cadenas ramificadas. La hibridación sp^2 deja un orbital p no enlazado (generalmente p_z); estos orbitales se solapan y forman un enlace π, con una distribución de dobles enlaces C=C alternándose con enlaces carbono-carbono sencillos a lo largo de la cadena. Como se verá más adelante, la conjugación extendida no se produce exclusivamente en el caso de átomos de carbono, también se puede producir con heteroátomos como nitrógeno, oxígeno o azufre .

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Los **polímeros extrínsecamente conductores** son aquellos que deben su conductividad a la inclusión de materiales conductores tales como metales, grafito o complejos de transferencia de carga en la matriz polimérica, generalmente termoplástica. En este caso por encima de la concentración de percolación los caminos conductores existentes a lo largo del material le confieren conductividad electrónica, mientras que la matriz polimérica permite procesar el material en operaciones industriales para conseguir distintos tipos de productos y acabados.

1.3.1 Métodos de síntesis

Entre los métodos de síntesis más habituales de los polímeros conductores podemos encontrar:

1) **Síntesis directa catalizada**: Método desarrollado por Shirakawa[6] en 1977, en este caso la pared interna de un recipiente de vidrio se recubre con un catalizador de Ziegler-Natta (aluminios alquílicos junto con haluros de titanio), y al hacer pasar una corriente de acetileno se obtiene una película brillante y plateada de poliacetileno, debido a un exceso de catalizador.

2) **Oxidación química del monómero**[7]: En una disolución monomérica se añade un oxidante cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero, como por ejemplo el Fe^{3+} en disoluciones de pirrol, obteniendo un precipitado negro de polipirrol o con persulfato amónico en disolución ácida de anilina dando lugar a polianilina (PANI).

3) **Oxidación electroquímica**[8]: Análoga a la oxidación química, pero mediante un proceso heterogéneo, teniendo lugar sobre la superficie de un electrodo.

4) **Oxidación en plasma**[9,10]: En este caso la generación de un plasma inicia la polimerización en la superficie sobre la que se proyecta.

5) **A partir de polímeros precursores**: Se utiliza un polímero precursor, generalmente soluble, que es aplicado sobre la superficie deseada. Por calentamiento se descompone dando una molécula gaseosa y un polímero conductor insoluble.

6) Existen otros métodos menos utilizados, polimerización fotoiniciada, polimerizaciones por condensación, síntesis por emulsión inversa[11] o más recientemente mediante la oxidación del monómero con un intermedio catódicamente electrogenerado durante la reducción del O_2 disuelto[12].

1.3.2 Historia de los polímeros conductores

Muchos de los polímeros conductores ya eran conocidos en su forma no conductora mucho antes de que su conductividad y otras propiedades de interés fueran descubiertas[13]. Algunos también eran conocidos en su forma conductora, pero no estaban bien caracterizados y no se mostró interés en su conductividad. La polianilina

fue probablemente el primer polímero orgánico sintético conductor conocido. En 1835 ya se utilizaba el término "negro de anilina" para describir los productos de ese color obtenidos a partir de la oxidación de la anilina y posteriormente Fritzsche informó de que la oxidación de la sal de anilina con ácido crómico originaba sustancias de color verde y azul oscuro[14,15]. Posteriormente Letheby[7] en 1862, describió como el producto de la oxidación anódica de la anilina en una disolución acuosa de ácido sulfúrico sobre un electrodo de platino era un precipitado verde oscuro, obteniéndose también resultados concordantes trabajando en disoluciones de ácido clorhídrico[16,17]. En trabajos posteriores, alrededor de 1910, se estudió la posible estructura de los depósitos generados a partir de la oxidación de la anilina, proponiéndose la estructura fenacínica[18] o linear octamérica[19], del tipo quinonaimina en la posición para, por parte de Green et al. En esta época no sólo se estudió la polianilina, también se estudió la polimerización química del pirrol[20].

En 1950, Khomutov y Gorbachev[21] volvieron a examinar los resultados obtenidos por Letheby mediante curvas corriente-potencial, proponiendo dos posibles mecanismos para esa reacción, y posteriormente en 1962 Mohilner et al.[22], volvieron a revisar la oxidación de la anilina en medio ácido, indicando que en esas condiciones transcurre a través de un mecanismo de radicales libres, obteniendo como producto final principalmente el octámero emeraldina, como ya propuso Green et al.[19] o compuestos muy similares.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En esta misma época se realizaron estudios sobre la oxidación electroquímica de monómeros aromáticos[23], bajo el nombre de "preparaciones electro-orgánicas" y "electro-oxidaciones", y en 1967 se caracterizaron los polímeros conductores obtenidos a partir del pirrol, tiofeno y furano[24] y se describió la conductividad eléctrica de la polianilina[25] y en 1968 dall'Ollio presentó la electropolimerización del polipirrol[26].

En este punto se llega a un momento importante para estos materiales. En 1975 comenzó la colaboración entre Shirakawa, Heeger y MacDiarmid, a partir de la obtención fortuita de poliacetileno plateado y brillante, parecido al aluminio y muy flexible. El fruto de la colaboración fue el descubrimiento de que oxidando este poliacetileno con vapores de cloro, bromo o iodo producían una película 10^9 veces más conductora que lo que era originalmente[27], proporcionando una nueva ruta química

para la obtención de materiales conductores, y por lo que en el año 2000 recibieron de forma conjunta el premio Nobel de Química.

Inicialmente el poliacetileno fue el polímero conductor más estudiado tanto desde el punto de vista científico y desde el punto de vista práctico, pero debido a su alta inestabilidad química en presencia de oxígeno, su interés se redujo al ámbito científico. En 1985 MacDiarmid et al.[28,29] presentaron a la polianilina como un polímero conductor estable al aire, pasando a ser el polímero más estudiado, junto con el polipirrol y los politiofenos.

1.3.3 Conductividad en polímeros

Tal y como ocurre con los semiconductores, los polímeros pueden ser dopados mediante la adición de pequeñas cantidades de ciertos átomos que modifican sus propiedades físicas. Al dopar por primera vez el poliacetileno con vapor de yodo, Shirakawa y sus colaboradores lograron aumentar su conductividad mil millones de veces. Desde entonces se ha podido emplear el dopado en diversos polímeros, como las polianilinas, polipirroles y politiofenos, logrando un aumento considerable de la conductividad eléctrica de dichos polímeros.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

La conductividad en los polímeros conductores, aunque puede alcanzar valores metálicos ($\sigma > 10^4$ S/cm), es diferente de la conductividad metálica. En los polímeros conductores ésta sigue un proceso complejo que depende de la preparación y el dopado. Varios mecanismos se han propuesto que explican dicha conductividad a lo largo de los últimos años[30]. En un material conductor el flujo eléctrico proviene del movimiento de electrones, los cuales pueden moverse dentro y a través de estados discretos de energía, conocidos como bandas. Cada banda tiene una capacidad finita de ser ocupada por electrones y las bandas también pueden estar vacías. El movimiento de los electrones ocurre únicamente entre bandas parcialmente llenas; la conducción de electricidad no puede llevarse a cabo ni en bandas completamente llenas ni en bandas vacías, como es el caso de los aislantes o de los semiconductores. Por el contrario, los metales poseen bandas parcialmente llenas. Existen dos tipos de bandas que determinan la conducción de electricidad en un material. Por un lado, la banda con el mayor grado de ocupación es llamada banda de valencia, mientras que la banda superior a ésta es conocida como banda de conducción.

Los polímeros no conductores se comportan como aislantes, ya que tienen una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía. En el caso de los materiales aislantes existe una importante separación energética entre estas dos bandas, mientras que en el caso de los semiconductores esta separación es algo menor (Fig. 1.3). Los polímeros conductores difieren de los polímeros aislantes debido, principalmente, a la presencia de agentes dopantes que modifican la cantidad de electrones en las distintas bandas. Los dopantes conocidos como tipo p extraen electrones de la banda de valencia, dejando a la molécula cargada positivamente. Los dopantes tipo n agregan electrones a la banda de conducción; de esta manera, la carga de la molécula resultará de signo negativo. La figura 1.4 muestra un esquema de la evolución de las bandas de un dopado tipo n.

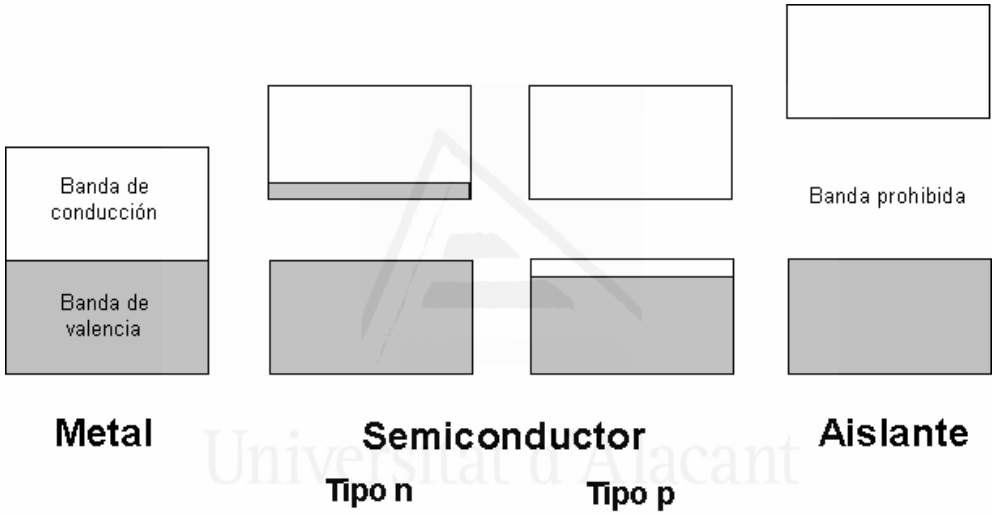


Figura 1.3: Esquema de bandas que representa las diferencias entre materiales metálicos, semiconductores y aislantes.

Mediante el proceso de dopaje, la carga agregada al polímero (o extraída de éste) produce un cambio en la posición de los enlaces de los átomos. Dichos cambios dan como resultado la aparición de "islas" de carga que pueden ser de tres tipos distintos; llamados solitones, polarones y bipolarones. Estas islas se forman alrededor de los iones de la sustancia dopante (Fig. 1.5). Los polímeros conductores que tienen anillos aromáticos no forman solitones pero sí polarones (radical catiónico) o bipolarones (un par de polarones con spin opuesto). La formación de estas islas de carga puede lograrse de varias formas. Los polímeros conductores pueden oxidarse o reducirse a partir de un estado neutro del polímero introduciendo iones negativos (dopado p) o positivos

(dopado n) respectivamente, o fotones. Estos métodos son llamados dopado (electro)químico o fotodopado. Cuando se tienen altos niveles de dopado en las cadenas poliméricas, las islas se empiezan a solapar, dando como resultado bandas semillenas, a través de las cuales los electrones pueden fluir libremente. El polímero se convierte así en conductor de electricidad.

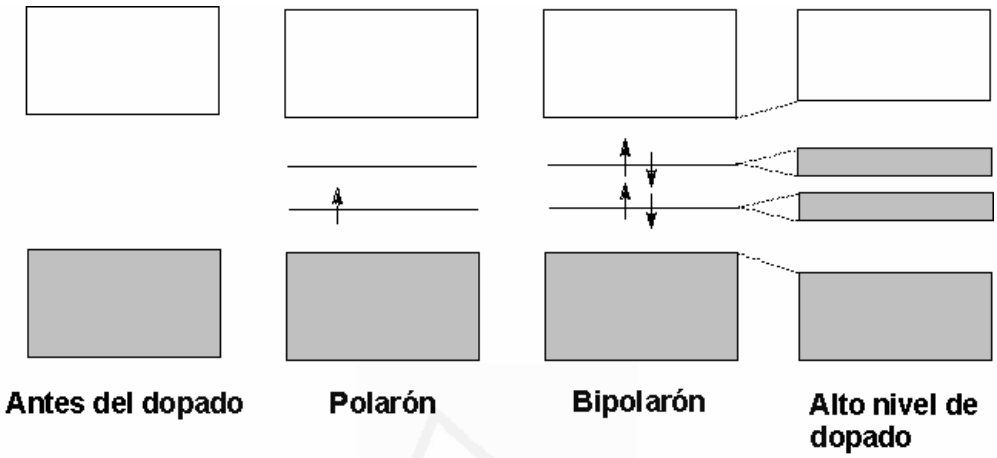


Figura 1.4: Esquema de la evolución de bandas durante un proceso de dopado n.

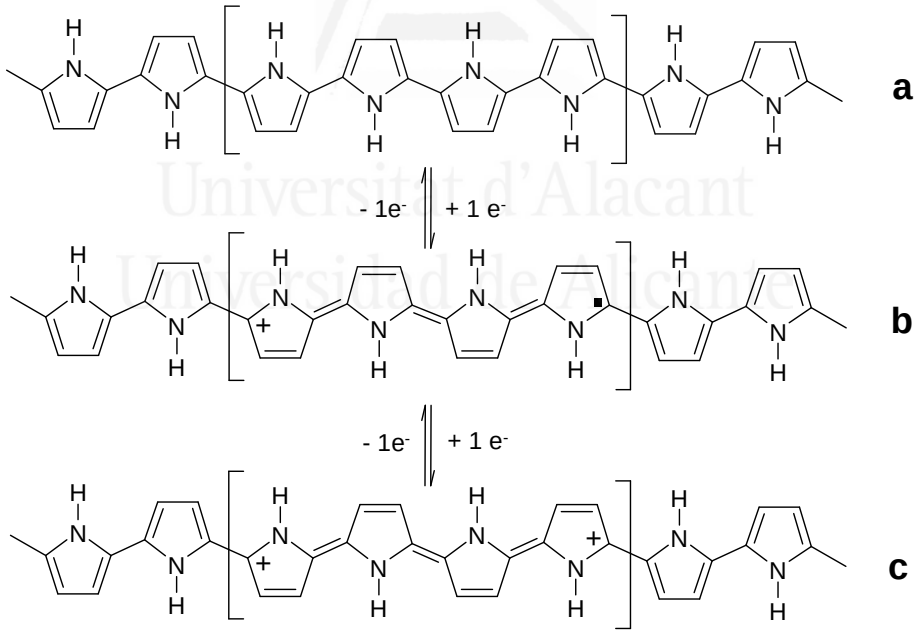


Figura 1.5: Estructura del a) polipirrol reducido b) polarón y c) bipolaron.

El cambio de estado de los polímeros conductores debido al dopado puede tener varios efectos, por ejemplo, el cambio de color y de volumen. La conductividad obtenida depende del tipo de dopante y grado de dopado, entre otras variables. En los polímeros conductores se pueden obtener porcentajes de dopado hasta del 44%, como se

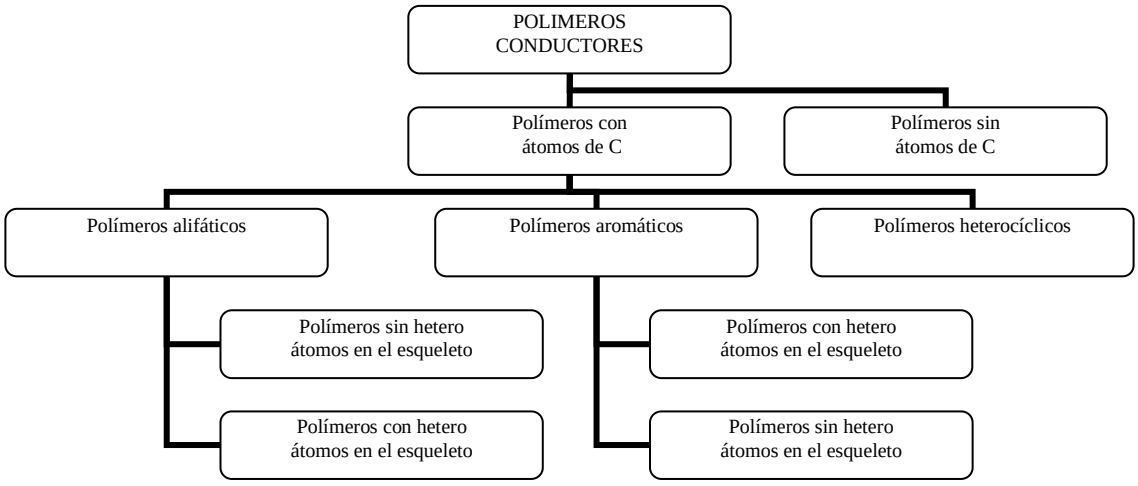
puede ver en la tabla 1.1. La oxidación y reducción electroquímica de los polímeros conductores son procesos complejos, en los que ocurren al menos dos procesos simultáneos: transferencia de electrones desde la cadena polimérica al electrodo en el caso de la oxidación e inserción iónica en la película polimérica (para lograr la neutralidad) desde la disolución electrolítica. El cambio entre los estados oxidado y reducido es reversible, sin perder electroactividad, y está asociado a las diferentes propiedades de los polímeros conductores.

Polímero	**Máximo nivel de dopado (Dopante)**
Polipirrol	33 % (ClO_4^-)
Politiofeno	30 % (ClO_4^-); 6 % (PF_6^-)
Polianilina	42 % (Cl^-)
Poli(p-fenileno)	44 % (Li^+)

Tabla 1.1: Valores de dopado máximo en polímeros.

1.3.4 Clasificación de los polímeros conductores

La inestabilidad del poliacetileno en el medio ambiente provocó la búsqueda de otros polímeros que presentaran las mismas propiedades conductoras. Esto se puede conseguir de distintas maneras, mediante la conjugación de cadenas de átomos de carbono insaturados, átomos de carbono y heteroátomos o incluso cadenas de heteroátomos. Una clasificación de los distintos tipos de polímeros conductores se puede observar en el esquema 1.1.



Esquema 1.1: Clasificación general de los polímeros conductores.

Los polímeros conductores más numerosos son los polivinilenos, poliarilenos y poliheterociclos. Los polivinilenos presentan una buena estabilidad térmica y conductividad eléctrica[31]. Los poli(p-fenileno), poliazulenos y poli(fenileno vinileno) pertenecen a la familia de los poliarilenos o poliaromáticos. El poli(p-fenileno) fue el primer polímero no acetilénico que mostró una alta conductividad en estado dopado en 1980[32] y su descubrimiento abrió el camino a la búsqueda de otros polímeros conductores. Muchos poliheterociclos se pueden añadir a la lista de polímeros orgánicos conductores con el polipirrol[33], politiofeno[34] y polifurano[35], todos ellos teniendo un anillo de cinco miembros con un hetero átomo como nitrógeno, azufre u oxígeno.

El polipirrol y sus derivados han recibido una gran atención debido a su fácil preparación y buena estabilidad química y térmica y alta conductividad. Se ha conseguido la modificación de sus propiedades físicas y eléctricas mediante la preparación de copolímeros[36] de estos compuestos. El politiofeno y sus derivados presentan una alta estabilidad química y electroquímica tanto en estado dopado y desdopado. También la polianilina es un polímero orgánico electroactivo con buena estabilidad, que se pasa a describir de forma más extensa.

1.3.5 Polianilina (PANI)

Como ya se ha indicado anteriormente la PANI es uno de los polímeros conductores más estudiados, debido a sus buenas propiedades conductoras en su forma dopada, su método de obtención sencillo y barato, y notable estabilidad térmica y ambiental[37], aunque presenta inconvenientes debido a su baja solubilidad en los disolventes normalmente utilizados en la industria y es inestable en las temperaturas de procesado.

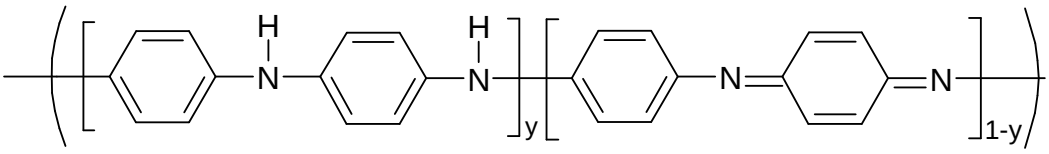


Figura 1.6: Estructura de la unidad de repetición de la PANI.

La estructura de este polímero varía con su estado de oxidación, pasando de unidades del tipo quinonaimina a arilamínicas. En la figura 1.6 se muestra la unidad de

repetición de este polímero. Podemos ver como el subíndice "*y*" corresponde a la fracción de unidades reducidas, mientras que el "1-y" corresponde a las unidades oxidadas (quinonaiminas). En función del valor de y, se puede obtener diferentes estructuras, desde la forma completamente reducida (y = 1), llamada lecucoemeraldina, a la completamente oxidada (y = 0), pernigranilina, pasando por estados de oxidación intermedios (Figura 1.7), que suponen únicamente la mezcla de los dos estados mencionados anteriormente como MacDiarmid y col.[38,39] demostraron.

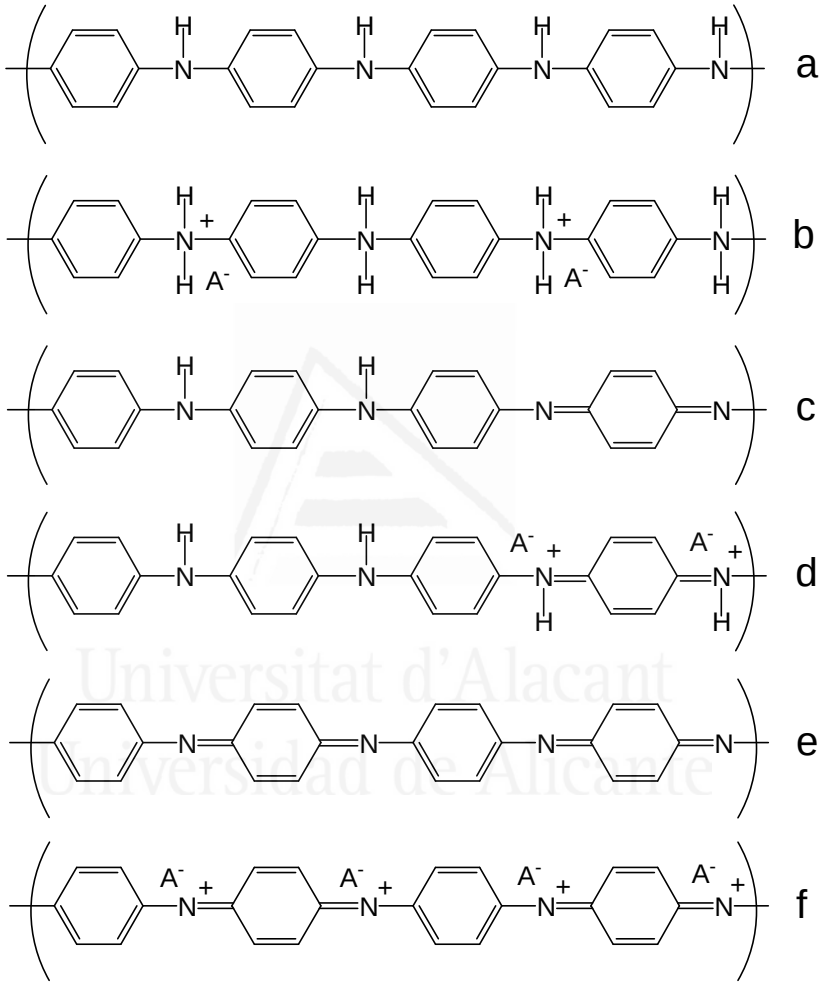


Figura 1.7: Esquemas de las diferentes estructuras de la PANI según el estado de oxidación. a) Leucoemeraldina base, b) Leucoemeraldina sal, c) Emeraldina base, d) Emeraldina sal, e) Pernigranilina base, f) Pernigranilina sal.

Esta estructura de la PANI ha sido confirmada por diferentes técnicas, entre las que cabe destacar espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)[40], espectroscopía de masas[41], espectroscopía infrarroja[42], resonancia magnética nuclear (RMN)[43,44] e incluso cálculos teóricos de compuestos modelos[45,46], obteniendo las estructuras

mostradas en la figura 1.7, de las que todas excepto la emeraldina sal son formas aislantes, sin olvidar, que para que se produzca la conductividad es necesaria la presencia de aniones del ácido utilizado durante la polimerización y que la PANI a pH superior de 3 se comporta como un material aislante.

Existen muy variadas síntesis para la obtención de la PANI, aunque principalmente suele obtenerse por métodos químicos y electroquímicos en medio ácido. La síntesis electroquímica posee la ventaja de obtener muestras de alta pureza, pero la síntesis química, presenta la posibilidad de obtener grandes cantidades de polímero.

Otros posibles métodos de obtención de la PANI son la polimerización en plasma de fase gaseosa[9,10], polimerización por depósito de vapor sobre cuarzo[47], catálisis por transferencia de fase[48,49], polimerización en emulsión, síntesis enzimática de la PANI, aminación catalizada por paladio[50], formación de azometino por policondensación de p-benzoquinona y p-fenilendiamina[51] y la descarboxilación de poli(ácido antranílico)[52].

La polimerización química de la PANI[13] es una polimerización oxidativa que utiliza un agente oxidante tal como el persulfato de amonio, tricloruro férrico, dicromato potásico o peróxido de hidrógeno entre otros. Se trabaja en un baño agitado y termostatizado a una temperatura alrededor de 0ºC, y normalmente se añade una cantidad equimolar de anilina y oxidante, aunque en la bibliografía podemos encontrar diferentes proporciones empleadas, y en el caso de utilizar exceso de oxidante se obtiene un polímero degradado. Normalmente se trabaja en medio ácido, principalmente en disolución de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. La reacción tiene lugar durante unas tres horas, tras las que el precipitado es filtrado y lavado, normalmente con el mismo ácido utilizado como medio y finalmente con agua. Mediante este lavado se eliminan los oligómeros más solubles. De esta forma se obtiene la PANI en estado emeraldina sal. Es posible realizar el paso de emeraldina sal a emeraldina base utilizando hidróxido amónico, pudiendo posteriormente volver a dopar con una disolución ácida. En esta síntesis se puede modificar muchos parámetros como son la temperatura, la concentración de anilina o el medio, influyendo en las propiedades de la PANI obtenida. Como ya se ha indicado este tipo de síntesis permite obtener grandes

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

cantidades, por lo que es el método empleado para su fabricación industrial, que se lleva realizando desde mediados de los años 90 en Estados Unidos.

La polimerización electroquímica consiste en la oxidación anódica de la anilina sobre un electrodo para formar películas de PANI. Este tipo de polimerización no es útil para la obtención de grandes cantidades, pero si lo es para la obtención de películas para su caracterización espectroelectroquímica, mediante técnicas in-situ como espectroscopía ultravioleta, infrarroja y Raman, elipsometría, deflectometría por gradiente de concentración (PBD) o microbalanza de cuarzo (EQCM). De forma general se disuelve anilina en una disolución acuosa ácida y se aplica un potencial alrededor de 1,10 V frente al electrodo reversible de hidrógeno (RHE), de forma potenciostática o potenciodinámicamente. Se han utilizado una gran variedad de materiales como electrodo de trabajo sobre los que se deposita la PANI, entre otros, platino, carbón vítreo, grafito, oro, hierro, cobre o electrodos ópticamente transparentes como los ITO (Oxido de estaño dopados con indio). En todos los casos la polimerización es rápida, y el espesor de la película generada se puede controlar mediante la carga que se registra en el voltagrama.

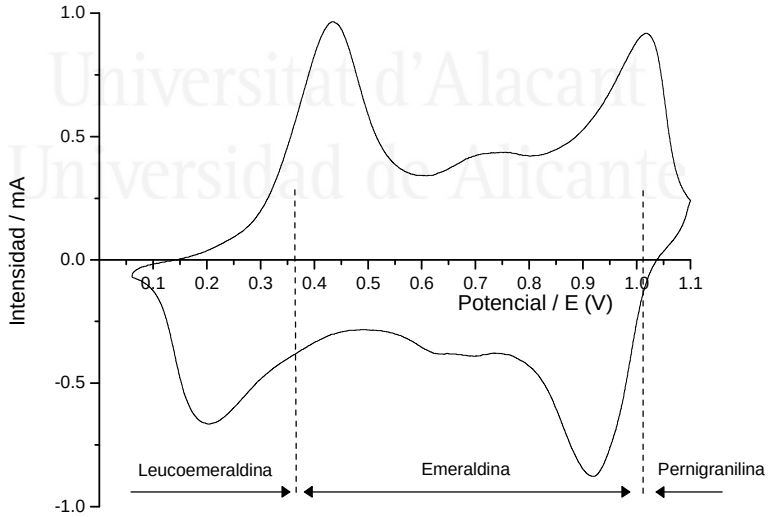


Figura 1.8: Respuesta voltamétrica tipo de la PANI en medio ácido.

La respuesta voltamétrica de la PANI[53] se presenta en la figura 1.8, en este voltagrama se observan dos procesos redox principales correspondientes el primero de ellos (a 0,42 V) al paso de la leucoemeraldina base a la emeraldina sal, mientras que en

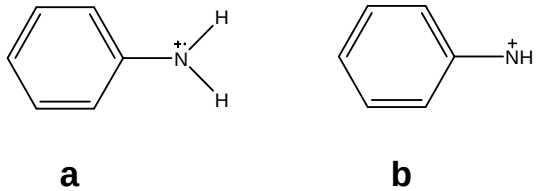
el segundo de ellos (a 1 V) se produce el paso de emeraldina sal a pernigranilina. En la zona intermedia entre 0,5 y 0,9 V del voltagrama se observa después de varios ciclos otro proceso en este caso de degradación, correspondiente a la hidrólisis del enlace carbono-nitrógeno imínico.

El mecanismo de polimerización de la PANI por vía química y electroquímica puede ser diferente aunque el producto final sea el mismo. En el caso de la polimerización electroquímica cuando se aplica el potencial de oxidación, la concentración de cationes radicales es mucho mayor que la de monómero neutro en las cercanías del electrodo. Esto implica que un catión radical estará rodeado de más cationes radicales y por tanto reaccionará con otro catión radical, es decir, la propagación será mediante acoplamiento radical-radical. Además la concentración de monómero cada vez será menor puesto que tiene que difundir desde el seno de la disolución hacia la superficie del electrodo. En el caso de la polimerización química, la concentración del monómero es mucho mayor que la del radial, realizándose la propagación a través del acoplamiento radical-monómero, generándose a su vez otro radical.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En vista de lo anterior, la polimerización electroquímica constaría de las siguientes etapas[54]:

a) Oxidación electroquímica del monómero, formando un radical, que en el caso de la anilina se cree que es el anilinio por pérdida de un electrón, aunque algunos estudios defienden la posibilidad de que se forme el catión nitrenio[55], por oxidación y desprotonación de la anilina (Fig. 1.9).



a **b**

Figura 1.9: Estructuras de los posibles cationes en la iniciación de la polimerización de PANI a) Radical anilinio b) Nitrenio.

b) La propagación se produciría mediante una recombinación radical-radical, produciéndose una pérdida de dos protones del intermedio, generando el dímero 4-aminodifenilamina y la bencidina, según el tipo de

acoplamiento. Posteriormente se puede producir la oxidación electroquímica del dímero, recombinándose con otros radicales oligoméricos o monoméricos (Fig. 1.10).

c) La terminación del proceso de polimerización, se produce cuando se consumen todos los radicales en las cercanías del electrodo.

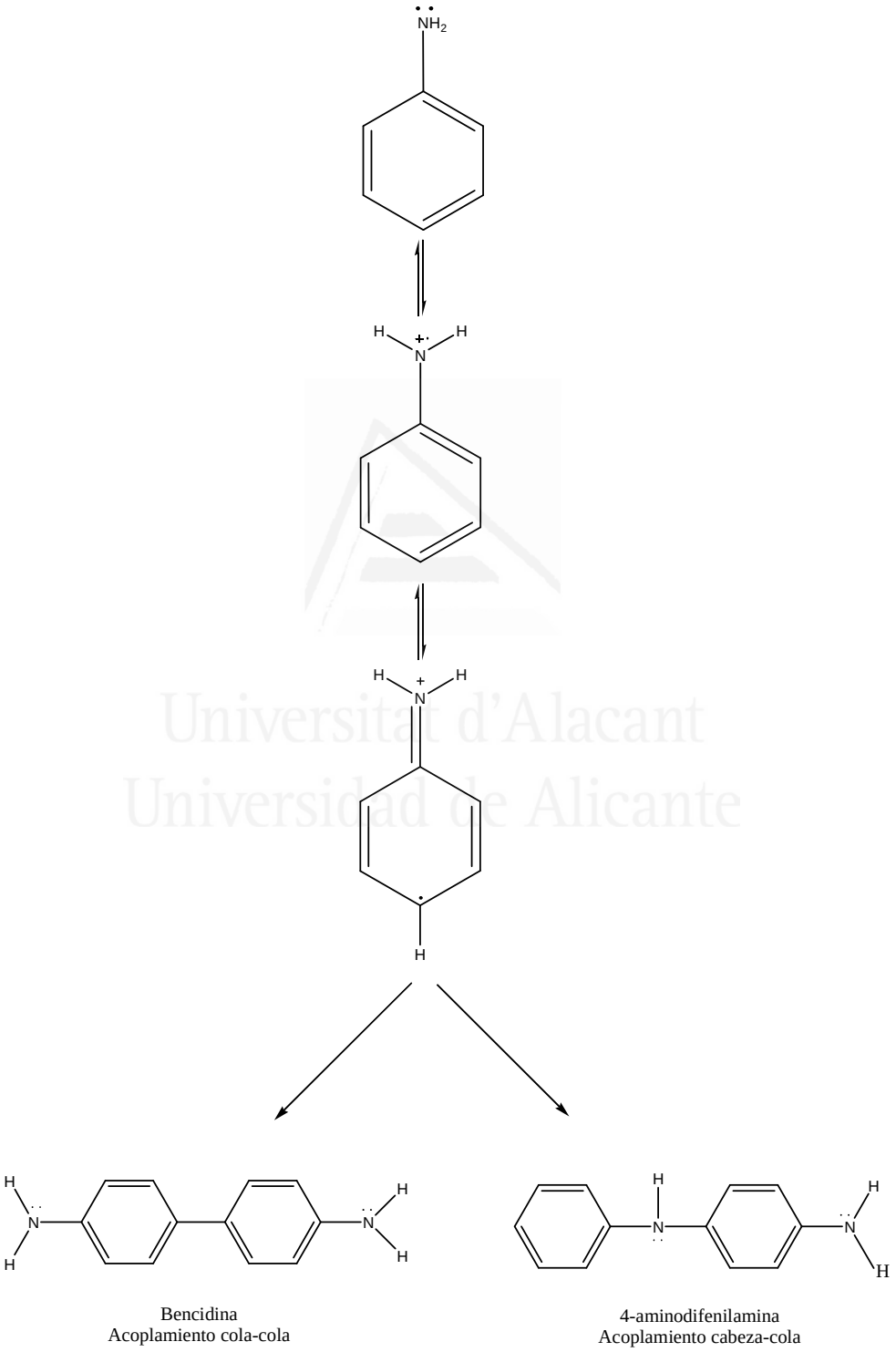


Figura 1.10: Mecanismo electroquímico de dimerización de la PANI.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1.3.6 Polianilinas modificadas

Aunque la polianilina tiene propiedades muy interesantes, presenta un gran inconveniente, su escasa solubilidad en los medios orgánicos comúnmente utilizados y por tanto su baja procesabilidad. Para evitar estos problemas se ha estudiado la inclusión de grupos funcionales en la cadena del polímero, disminuyendo las fuertes interacciones entre las cadenas, aumentando por tanto la solubilidad.

En principio existen tres formas de introducir estos grupos, bien mediante la postmodificación de la PANI una vez sintetizada, mediante la homopolimerización de anilinas sustituidas o la copolimerización de anilina con anilinas sustituidas. Los dos últimos métodos parecen los más efectivos a la hora de obtener un polímero con las propiedades deseadas, puesto que no es posible controlar el grado de modificación con la postmodificación. A la hora de elegir entre uno u otro, hay que tener en cuenta las propiedades químicas (reactividad principalmente) del monómero. En principio la copolimerización es normalmente utilizada para la síntesis de derivados de anilina cuando no es posible su obtención mediante homopolimerización.

En general, los monómeros utilizados para obtener polianilinas modificadas se pueden clasificar en tres categorías, dependiendo de la posición ocupada por los grupos funcionales: (a) Anillo sustituido, (b) N-sustituido y (c) Anillo fundido. En todos los casos, el método de polimerización es similar, pero las propiedades del polímero obtenido son muy diversas.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Las anilinas con sustitución en el anillo más sencillas se obtienen mediante la polimerización de la m-metilanilina, o-metilanilina, o-etilanilina y cualquier anilina con un grupo alquil como sustituyente[56-59], incluso disustituidas como la 2,5-dimetilanilina[60]. La introducción del grupo alquilo debería aumentar la solubilidad y producir un cambio en las propiedades del polímero, pero se observa que sólo mejora la solubilidad, sin cambiar las características del polímero. También se observa que la conductividad disminuye, por ejemplo la poli(o-toluidina) tiene $10^{-1} – 10^{-2}$ $S \cdot cm^{-1}$ que es uno o dos órdenes de magnitud más pequeña que la de la polianilina. MacDiarmid et al.[56] han sugerido que la introducción del grupo alquilo en la cadena de polianilina causa el aumento de la torsión entre anillos de benceno contiguos en la cadena, reduciendo la longitud de conjugación en la poli(o-toluidina).

Otro ejemplo de polianilinas con sustitución en el anillo son la poli(o-metoxianilina)[61,62] y poli(2,5-dimetoxianilina)[63,64] que se pueden preparar tanto por oxidación química como electroquímica. La poli(o-metoxianilina) presenta propiedades electroquímicas similares a la polianilina, aunque es más soluble en disolventes orgánicos al igual que ocurre con la poli(2,5-dimetoxianilina).

También se ha estudiado el efecto de la introducción de un halógeno en la estructura de la polianilina[65]. La presencia de un grupo aceptor de electrones en el anillo de benceno produce la disminución de la densidad electrónica del átomo de nitrógeno del esqueleto del polímero. Al disminuir la basicidad del nitrógeno, la polianilina halogenada sería probablemente más fácilmente dopada, y mejorar por tanto la conductividad eléctrica. Sin embargo, los resultados experimentales indicaron que en la polianilina halogenada prácticamente no se produce dopado en las mismas condiciones en las que ocurre en la polinanilina. Esto debe ocurrir debido al impedimento estérico producido por el gran tamaño de los átomos halógenos.

Tratando de mejorar la solubilidad de la polianilina en disolución acuosa, se ha introducido también grupos sulfónicos en la cadena, mediante la polimerización de los ácidos aminobencenosulfónicos o uniendo el grupo sulfónico a la polianilina mediante métodos químicos. El grupo sulfónico genera una interacción electrostática fuerte con el átomo de nitrógeno del radical catiónico, produciendo el autodopado de las cadenas en un amplio intervalo de pH, siendo innecesario el dopado externo[66]. También podemos encontrar ejemplos de inclusión de grupos fosfónicos[67], un grupo fuertemente ácido, obteniendo una polianilina autodopada con una alta estabilidad.

Por otra parte, tratando de formar complejos con iones de metales de transición también se ha realizado la introducción de grupos cianuro[68] y de átomos de azufre[69], con gran tendencia a formar enlaces fuertes con iones metálicos. Obteniendo así por ejemplo polianilina cianurada y la poli(ditiodianilina), observando una mayor capacidad energética en ánodos para baterías de litio fabricados con estos materiales.

En el caso de las polianilinas N-sustituidas, ha sido posible realizar la homopolimeración de algunas de ellas, como la N-metilanilina, N-etilanilina y N-

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

benzilanilina, aunque la mayor parte de las polianilinas N-sustituidas no homopolimerizan, y lo que se suele obtener es el copolímero con la anilina.

Aunque las poli(N-arilaminas) se clasifican como derivados de la polianilina, su mecanismo de polimerización y sus propiedades son completamente diferentes a las de la polianilina. La polimerización de las N-arilaminas se produce a través de acoplamiento 4,4'-fenil-fenil[70], frente al mecanismo de la polianilina que supone la formación de un enlace N-C. Por lo tanto, la estructura del poli(arilamina) es una serie alternada de enlaces N-C y C-C en el esqueleto del polímero, lo que proporciona a estos polímeros una respuesta electroquímica, propiedades espectroelectroquímicas y térmicas características, y también una solubilidad buena en disolventes orgánicos comunes. En bibliografía se pueden encontrar polimerizaciones de N-fenilamina (también conocida como difenilamina) y la N-naptilamina, preparadas tanto por métodos químicos como electroquímicos[70-72].

Las polianilinas de anillo fundido también conocidas como aminas aromáticas polinucleares se refieren a los derivados de naftaleno y antraceno con un grupo amino. En bibliografía podemos encontrar distintos ejemplos de polimerización de compuestos de este tipo, como la obtención del poli(1-naftilamina)[73-76], poli(1-aminoantraceno)[76], poli(3,3'-dimetilnaftidina)[77] y poli(N,N,N',N'-tetrametil-1,1'-naftidina)[78], por ejemplo.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El mecanismo de electropolimerización del poli(1-naftilamina)[75] en medio acuoso ácido es muy similar al mecanismo de la polianilina, además el poli(1-naftilamina)[76] obtenido de forma química también presenta una estructura del tipo polianilina. Los derivados de polianilina usualmente presentan electrocromismo, pero el poli(1-naftilamina) lo tiene en un intervalo limitado de potencial.

En el campo de la polimerización de anilinas sustituidas en el anillo en este trabajo se ha estudiado la oxidación y homopolimerización de los isómeros del aminofenol y diaminofenol, de los que pasamos a hablar.

1.3.6.1 Oxidación y homopolimerización de aminofenoles y diaminofenoles

Los isómeros del aminofenol son interesantes por ser unas moléculas que presentan dos grupos que pueden ser oxidados, como son el grupo amino y el grupo hidroxilo, por lo que pueden presentar un comportamiento electroquímico similar a la anilina pero también posiblemente similar al fenol[79,80]. Un factor importante es la posición relativa de los dos grupos mencionados anteriormente en el anillo aromático, provocando que las propiedades electroquímicas sean muy diferentes (Figura 1.11).

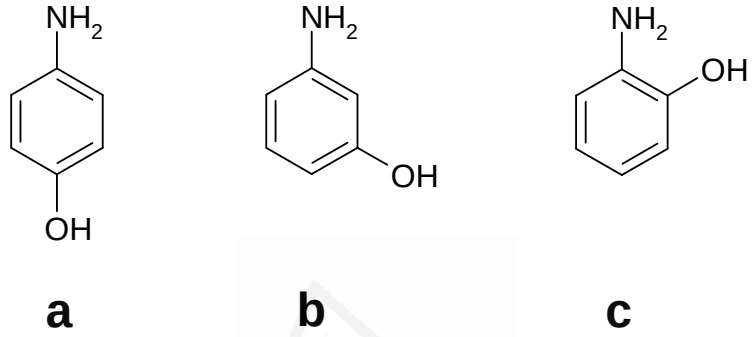


Figura 1.11: Estructura de los tres isómeros del aminofenol a) p-aminofenol b) m-aminofenol c) o-aminofenol.

El p-aminofenol es un compuesto utilizado como agente redox en fotografía[81], tanto él como sus derivados. En medio neutro, se oxida dando lugar a colorantes complejos que pueden ser utilizados en ensayos enzimáticos[82]. Sólo se encuentra un estudio en el que se indica la obtención de un polímero, en este caso soluble[83], a partir de este compuesto, trabajando en medio orgánico y con un electrodo de platino.

Por su parte, la oxidación del m-aminofenol fue estudiada en disolución acuosa en electrodos de dióxido de estaño, indicando que únicamente el grupo amino del m-aminofenol sufre la oxidación sin sufrir modificación el grupo hidroxilo[84].

Finalmente, la oxidación del o-aminofenol sobre diferentes materiales como el platino, carbón vítreo y oro en medio ácido acuoso, muestra la formación de un polímero electroactivo[85-87]. Este polímero ha sido caracterizado[87-90], estudiadas sus propiedades electroquímicas y electrocrómicas[86,91-97], ha sido utilizado en sensores[98,99] y se ha utilizado como soporte para el depósito de metales[100,101] como

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

cobre y plata. En medio ácido y como intermedio en la reacción de polimerización, se ha propuesto que interviene el dímero soluble 2-aminofenoxacin-3-ona[102], mientras que en medio básico se obtiene un depósito no electroactivo[87].

Los isómeros del di-aminofenol han sido menos estudiados que los del aminofenol. La figura 1.12 muestra los isómeros de ese compuesto. La oxidación del 2,3-diaminofenol (2,3-DAP) da lugar a depósitos poliméricos ú oligoméricos como medio de polimerización en acetonitrilo muy anhidro[103]. En el caso del 2,4-diaminofenol (2,4-DAP), su sal dihidroclorada es conocida como Amidol y ha sido utilizado como producto revelador en fotografía desde 1892[104], siendo especial por el hecho de que actúa más efectivamente en medio ligeramente ácido al contrario que la mayor parte de reveladores que lo hacen en medio fuertemente básico. Pero, las propiedades del 2,4-diaminofenol aún no han sido analizadas en detalle. El 2,5-diaminofenol (2,5-DAP) es utilizado industrialmente como colorante oxidativo para fibras de queratina, sobre todo en cabello humano[105-109], debido a sus buenas propiedades como intensificador del color y mantenimiento de este, pero no se ha realizado ningún tipo de estudio electroquímico de su oxidación.

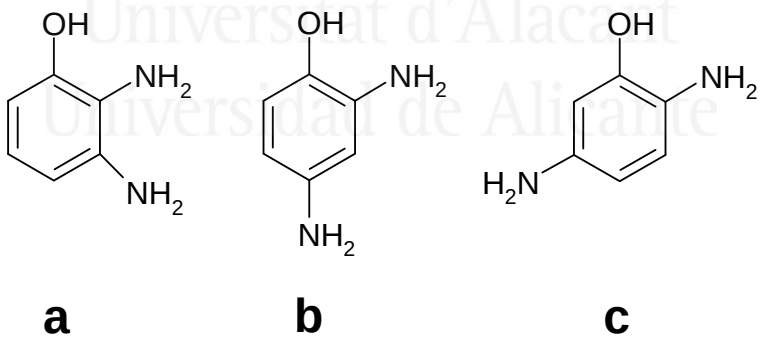


Figura 1.12: Estructura de los tres isómeros del diaminofenol a) 2,3-diaminofenol b) 2,4-diaminofenol c) 2,5-diaminofenol.

1.3.7 Copolímerización de anilina

Como ya se ha mencionado anteriormente, la copolimerización de anilina con anilinas sustituidas es el método más conveniente para obtener copolímeros en el caso de que la reactividad de la anilina sustituida sea demasiado baja. Además mediante la

copolimerización es posible controlar el grado de modificación en la cadena de polianilina, mediante la variación de la composición de alimentación, puesto que mediante la homopolimerización se obtiene un 100% de modificación. Con la copolimerización es posible obtener una serie de materiales con una variación gradual de sus propiedades, como solubilidad, conductividad, electroactividad, etc.

En bibliografía se puede encontrar una enorme cantidad de trabajos en los que se sintetizan copolímeros de anilina con derivados de anilina con determinados grupos funcionales. Por ejemplo, introduciendo en la cadena grupos alquilo[110], alcoxi[111,112], hidroxilo[113,114], metoxi[115], sulfónico[116-118], alcoxisulfónico[119], carboxilo[120-122] o nitrilo[123].

La inclusión de estos grupos producen diferentes efectos según su tendencia a ceder electrones o tomarlos, y también según su tamaño. El efecto de algunos de ellos ya se ha comentado en la sección de polianilinas sustituidas. Por ejemplo, la inclusión de un grupo carboxilo, o la de un grupo sulfónico, puede aumentar la solubilidad del copolímero y ampliar el intervalo de electroactividad del material obtenido por efecto de autodopado. El inconveniente es que la conductivad del material disminuye comparada frente a la de la polianilina debido al efecto inductivo y estérico.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1.3.7.1 Copolimerización de anilina y aminofenoles

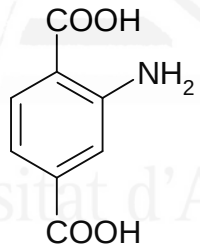
La copolimerización de anilina e isómeros del aminofenol, supone la inclusión de un grupo hidroxilo directamente unido al esqueleto del polímero. Este grupo hidroxilo es un grupo dador de electrones y produce un aumento del intervalo de pH en el que el copolímero presenta conductividad. En bibliografía podemos encontrar tanto la copolimerización de la anilina y el o-aminofenol[114,124] y anilina y m-aminofenol[125] y su utilización en baterias recargables[126] y como sensor de ácido úrico[127] o catecol[128] aprovechando su electroactividad a pH fisiológico.

Si bien se ha dilucidado la estructura de los copolímeros, no se ha realizado un trabajo sistemático de sus propiedades con la variación de la concentración de los copolímeros en la alimentación, efecto de la variación del potencial de oxidación en la composición del copolímero, estudio FTIR-in situ para asegurar la estructura propuesta

mediante FTIR-ex situ o estudio con microbalanza de cuarzo de la velocidad de copolimerización de estos materiales, y que serán realizados en este trabajo.

1.3.7.2 Copolimerización de anilina y ácido 2-aminotereftálico

El ácido 2-aminotereftálico (2-ATA) puede ser un comonómero interesante porque contiene dos grupos carboxílicos unidos al anillo aromático, introduciendo una mayor cantidad de este tipo de grupos por cada molécula que en el caso de los ácido aminobenzoicos (Fig. 1.13). Por tanto, con este ácido es posible esperar la obtención de una polianilina con una solubilidad mayor y autodopada como en el caso de la polianilina sulfonada, evitando por tanto la necesidad de dopantes externos, y aumentando el rango de pH en el que el material es electroactivo. Además, el 2-ATA puede reaccionar a través de las posiciones 2 ó 3 relativas a la posición de los grupos ácidos. No se han encontrado estudios previos que realicen la copolimerización de anilina con el 2-ATA.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura 1.13: Estructura del ácido 2-aminotereftálico.

1.4 Referencias

1 Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española, 22ª edición.

2 R. Seymour, C.E. Carraher, Introducción a la química de los polímeros, Editorial Reverté, Barcelona, 2002.

3 M.P. Stevens, Polymer Chemistry an introduction, Oxford University Press, New York, 1999.

4 J.M.G. Cowie, Polymers: Chemistry & Physics of Modern Polymers, Blackie Academic & Professional, London, 1996.

5 K. Mullen, G. Wegner, Electronic Materials: The Oligomer Approach, Wiley-VCH, 1998.

6 H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1977) 579.

7 H. Letheby, J. Chem. Soc. 15 (1862) 161.

8 J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, Synth. Met. 13 (1986) 193.

9 M. Millard, Synthesis of Organics Polymers Films in Plasma, en Techniques and Applications of Plasma Chemistry, Willey, N. York, 1974.

10 M. Shen, Plasma Chemistry of Polymers, Marcel Dekker, New York, 1976.

11 J.E. Österholm, Y. Cao, F. Klavetter, P. Smith, Polymer 35 (1994) 2902.

12 Y. Shao, Y. Jin, X. Sun, S. Dong, Thin Solid Films 458 (2004) 47.

13 P. Chandrasekhar, Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: a practical approach, Kluwer Academic, Boston, 1999.

14 J. Fritzsche, Journal fur Praktische Chemie, 20 (1840) 453.

15 J. Fritzsche, Journal fur Praktische Chemie, 28 (1843) 198.

16 L. Gilchrist, Journal of Physical Chemistry, 8 (1904) 539.

17 J. W. Shipley, M. T. Rogers. Can J. Res., B17, (1939) 147.

18 H.T. Bucherer, Chemische Berichte, 40 (1907) 3412.

19 A.G. Green, A. E. Woodhead. Journal of the Chemical Society, 97 (1910) 2388.

20 A. Angeli, Gazzeta Chimica Italiana, 46 (1916) 279.

21 N.E. Khomutov, S.V. Gorbachev. Zhur. Fiz. Khim., 24 (1950) 1101.

22 D. M. Mohilner, R. N. Adams, W. J. Argersinger, Journal of The American Chemical Society, 84 (1962) 3618.

23 H. Lund, Acta Chem. Scand., 11 (1957) 1323.

24 M. Armour, A.G. Davies, J. Upadhyay, A. Wasserman, J. Pol. Sci., A1 (1967) 1527.

25 M. Jozefowicz, L.T. Yu, G. Belorgey, R. Buvet, J. Pol. Sci. part C, 16 (1969) 2943.

26 A. Dall'Ollio, Y. Dascola, V. Barraca, V. Bocchi, Comptes Rendus, C267 (1968) 433.

27 H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger. Journal Chemical Communications, 285 (1977) 578.

28 A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, M. Halpern, W.S. Huang, S.L. Mu, N.L.D. Somarisi, W. Wu, S.I. Yaniger. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 121 (1985) 173.

29 J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid. Synthetic Metals, 13 (1986) 193.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

30 A.J. Epstein, (1999). Electronic transport in conducting polymers. Advances in synthetic metals, Elsevier, Amsterdam .

31 R.N. MacDonald, T.W. Campbell, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 4669.

32 R.R. Chance, L.W. Shacklette, G.G. Miller, D.M. Ivory, J.M. Sowa, R.L. Elsenbaumer, R.H. Baughman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 8 (1980) 348.

33 A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 14 (1979) 635.

34 G. Tourillon, F. Garnier, J. Electroanal. Chem., 135 (1982) 173.

35 J.J. Ohsawa, K. Kaneto, K. Yoshino, Jap. J. Appl. Phys., 23 (1984) L663.

36 K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, M.T. Krounbi, G.B. Street, Synth. Met., 4 (1981) 119.

37 A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein. Proceedings, European Physical Society Industrial Workshop Science and Applications of Conducting Polymers. Lofthus, Norway 29-31 May 1990.

38 A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein. Faraday Discussions, Chemical Society, 88 (1989) 317.

39 A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein en Science and Applications of Conducting Polymers, Adam Hilger, Bristol, 1990.

40 K.L. Tan, B.T.G. Tan, S.H. Khor, E.T. Kang, K.G. Neoh, J Chem. Soc. Chem. Comm., 11 (1989) 695.

41 C.E. Brown, P. Kovacic, K.J. Welch, R.B. Cody, R.E. Hein, J.A. Kinsinger, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 26 (1988) 131.

42 T. Osaka, Y. Ohnuki, N. Oyama, G. Katagire, K. Kamisako, J. Electroanal. Chem., 161 (1984) 399 b) J. Tang, X. Jing, B. Wang, F. Wang, Synth. Met., 24 (1988) 231.

43 S. Stafstrom, B. Sjogren, O. Wennerstrom, T. Hjertberg, Synth. Met., 16 (1986) 31.

44 S. Kaplan, E. M. Conwell, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 7687.

45 L.W. Shacklette, R.H. Baughman, J.F. Wolf, H. Eckhardt, Synth. Met., 25 (1988) 121.

46 S. Stafstrom, J.L. Bredas, Journal of Molecular Structure (Theochem) 188 (1989) 393.

47 K. Ovdal, M. Loglund, P. Danneton, L. Bertilsson, S. Stafstrom, W.R. Salaneck, A.G. MacDiarmid, A. Ray, E.M. Scherr, T. Hjertberg, A.J. Epstein., Synth. Met. 29 (1989) E451.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

48 Y. Cao, Psmith, A.J. Heeger. U. S. Patent 5.232.631 (1993).

49 J. Cao, J.E. Osterholm. International Patent Application (PCT) WO94/03528 (1994).

50 X-X Zhang, J. P. Sadighi, T. W. Mackewitz, S. L. Buchwals, J. Am. Chem. Soc.,122 (2000) 7606.

51 P.H. Gebert, C.D. Batich, D.B. Tanner, S.L. Herr, Synth. Met. 29 (1989) E371.

52 N. Toshima, H. Yan, H. Gotoh, M. Ishiwatari, Chemistry Letters 12 (1994) 2229.

53 W.S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, J.Chem. Soc., Faraday Trans. 82 (1986) 2385.

54 D.C. Trivedi, Polyanilines en Handbook of organic conductive molecules and polymers, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1997.

55 M. Breuitenbach, K. H. Heckner, J. Electroanal. Chem. 29 (1971) 306.

56 Y. Wei, W.W. Focke, G.E. Wuck, A.R. and A.G. MacDiarmid, J. Phys. Chem. 93, 495 (1989).

57 M. Leclerc, J. Guay, L.H. Dao, Macromolecules 22 (1989) 649.

58 M. Wan, J. Yang, Synth. Met. 73 (1995) 201.

59 L. Wang, X. Jing, F. Wang, Synth. Met. 41 (1991) 745.

60 A.A. Athawale, B.A. Deore, M.V. Kulkarni**,** Mater. Chem. Phys. 60 (1999) 262.

61 D. Macinnes, B.L. Funt, Synth. Met. 25 (1988) 235.

62 J.C. Lacroix, P. Garcia, J.P. Audière, R. Clément, O. Kahn, Synth. Met. 44 (1991) 117.

63 G. Zotti, N. Comisso, G. D'Aprano, M. Leclerc, Adv. Mater. 4 (1992) 749.

64 G. Pistoia, R. Rosati, Electrochim. Acta 39 (1994) 333.

65 F.R. Díaz, C.O. Sánchez, M.A. del Valle, L.H. Tagle, J.C. Bernede, Y. Tregouet, Synth. Met. 92 (1998) 99.

66 A.A. Karyakin, A.K. Strakhova, A.K. Yatsimirsky, J. Electroanal. Chem. 371 (1994) 259.

67 H.S.O. Chan, P.K.H. Ho, S.C. Ng, B.T.G. Tan and K.L. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 8517.

68 A.G. Skyes, Y. Shi, T.R. Dillingham, T.L. Porter, G. Caple, J. Electroanal. Chem., 380, 139 (1995).

69 K. Naoi, K. Kawase, M. Mori, M. Komiyama, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) L173.

70 J. Guay, R. Paynter and L.H. Dao, Macromolecules 23 (1990) 3598.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

71 L.H. Dao, J. Guay and M. Leclerc, Synth. Met. 29 (1989) 383.

72 H. De Santana, J. Do Rosario Matos, M.L.A. Temperini, Polym. J. 30 (1998) 315.

73 N. Vettorazzi, J.J. Silber, L. Sereno, J. Electroanal. Chem. 125 (1981) 459.

74 E.M. Genies, M. Lapkowski, Electrochim. Acta, 32 (1987) 1223.

75 A.H. Arévalo, H. Fernandez, J.J. Silber, L. Sereno, Electrochim. Acta 35 (1990) 741.

76 D.K. Moon, K. Osakada, T. Maruyama, K. Kubota, T. Yamamoto, Macromolecules 26 (1993) 6992.

77 M. Lapkowski, J.W. Strojek, J. Electroanal. Chem. 182 (1985) 315.

78 M.C. Miras, J.J Silber, L. Sereno, J. Electrochem. Chem. 201 (1986) 367.

79 M. Gattrell, D.W. Kirk, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2736.

80 R. Lapuente, F. Cases, P. Garcés, E. Morallón, J.L. Vázquez, J. Electroanal. Chem. 451 (1998) 163.

81 R. Andreozzi, M.S. Lo Casale, R. Martota, G. Pinto, A. Pollio, Water Res. 34 (2000) 4419.

82 W. Sun, K. Jiao, S. Zhang, C. Zhang, Z. Zhang, Anal. Chim. Acta 434 (2001) 43.

83 Sh. Taj, M.F. Ahmed, S. Sankarapapavinasam, J. Electroanal. Chem. 338 (1992) 347.

84 O.I. Konopelnik, O.I. Aksimentyeva, M.Y. Grytsiv, Mater. Sci. 20 (2002) 49.

85 C. Barbero, J. Zerbino, L. Sereno, D. Posadas, Electrochimica Acta 32 (1987) 341.

86 T. Osaka, S. Kunimura, N. Oyama, Electrochimica Acta 33 (1988) 639.

87 A. Guenbour, A. Kacemi, A. Benbachir, L. Aries, Prog. Org. Coat. 38 (2000) 121.

88 C. Barbero, J.J. Silber, L. Sereno, J. Electroanal. Chem. 263 (1989) 333.

89 S. Kunimura, T. Osaka, N. Oyama, Macromolecules 21 (1988) 894.

90 Y. Yang, Z. Lin, Synth. Met. 78 (1996) 111.

91 C. Barbero, R.I. Tucceri, D. Posadas, J.J. Silber, L. Sereno, Electrochim. Acta 40 (1995) 1037.

92 F.J. Rodríguez Nieto, D. Posadas, R.I. Tucceri, J. Electroanal. Chem. 434 (1997) 83.

93 R.I. Tucceri, C. Barbero, J.J. Silber, L. Sereno, D. Posadas, Elechechim. Acta 42 (1997) 919.

94 A.Q. Zhang, C.Q. Cui, Y.Z. Chen, J.Y. Lee, J. Electroanal. Chem. 373 (1994) 115.

95 T. Komura, Y. Ito, T. Yamaguti, K. Takahasi, Electrochim. Acta 43 (1998) 723.

96 J.M. Ortega, Thin Solid Film 371 (2000) 28.

97 R.I. Tucceri, J. Electroanal. Chem. 505 (2001) 72.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

98 M.A. Valdes García, P. Tuñon Blanco, A. Ivaska, Electrochim. Acta 43 (1998) 3533.

99 M.J. Lobo, A.J. Miranda, J.M. López-Fonseca, P. Tuñón Blanco, Anal. Chem. Acta 325 (1996) 33.

100 J.M. Ortega, Thin Solid Films 360 (2000) 159.

101 N. Hernández, J.M. Ortega, M. COI, R. Ortiz, J. Electroanal. Chem. 515 (2000) 123.

102 D. Gonçalves, R.C. Faria, M. Yonashiro, L.O.S. Bulhoes, J. Electroanal. Chem. 487 (2000) 90.

103 M.A. Del Valle, E.T. Silva, R.R. Díaz, M.E. Bodini, L. Gargallo, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 38 (2000) 1698.

104 M.D. Purol, P.A. Zielinski, D.L. Kerr, Eur. Pat. Appl. EP 565,459,1993.

105 H. Moeller, D. Oberkobush, H. Hoeffkes, Eur. Pat. Appl. EP 1,300,132,2003.

106 H. Moeller, D. Oberkobush, H. Hoeffkes, Eur. Pat. Appl. EP 1,300,134,2003.

107 D. Rose, H. Hoeffkes, B. Meinigke, US Patent 20,030,037,386 (2003).

108 D. Rose, H. Hoeffkes, B. Meinigke, US Patent 20,030,041,393 (2003).

109 D. Rose, H. Hoeffkes, B. Meinigke, US Patent 20,030,106,167 (2003).

110 Y. Wei, R. Hariharan, S.A. Pate1, Macromolecules 23 (1990) 758.

111 S.S. Pandey, S. Annapoorni, B.D. Malhotra, Macromolecules 26 (1993) 3190.

112 X.H. Wang, J. Li, L.X. Wang, X.B. Jing, F.S. Wang, Synth. Met. 69 (1995) 145.

113 H.S.O. Chan, S.C. Ng, W.S. Sim, S.H. Seow, K.L. Tan, B.T.G. Tan, Macromolecules 26 (1993) 144.

114 S. Mu, Synth. Met. 143 (2004) 259.

115 P. Mokreva, D. Tsocheva, G. Ivanova, L. Terlemezyan, Journal of Applied Polymer Science 98 (2005) 1822.

116 J.Y. Lee, C.Q. Cui, X.H. Su, M.S. Zhou, *J. Electroanal. Chem.* 360 (1993) 177.

117 A.A. Karyakin, A.K. Strakhova, A.K. Yatsimirsky, *J. Electroanal. Chem.* 371 (1994) 259.

118 M.T. Nguyen, P. Kasai, J.L. Miller, A.F. Díaz, Macromolecules 27 (1994) 3625.

119 V. Prevost, A. Petit, F. Pla, Synth. Met. 104 (1999) 79.

120 H.S.O. Chan, S.C. Ng, W.S. Sim, *Thermochim. Acta* 197 (1992) 349.

121 H.S.O.Chan, S.C.Ng, W.S.Sim, K.L.Tan, B.T.G.Tan, Macromolecules 25 (1992) 6029.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

122 H.J. Salavagione, D.F. Acevedo, M.C. Miras, A.J. Motheo, C.A. Barbero, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 42 (2004) 5587.

123 M. Sato, S. Yamanaka, J. Nakaya, K. Hyodo, Electrochim. Acta 39 (1994) 2159.

124 A.A. Shah, R. Holze, Synth. Met. 156 (2006) 566.

125 J. Zhang, D. Shan, S. Mu, Electrochim. Acta 51 (2006) 4262.

126 S. Mu, Synth. Met. 143 (2004) 269.

127 X. Pan, S. Zhou, C. Chen, J. Kan, Sensors and Actuators B 113 (2006) 329.

128 S. Mu, Biosensors and Bioelectronics 21 (2006) 1237.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 2:

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Universidad de Alicante

ÍNDICE DE CONTENIDOS

2.1 Voltametría cíclica 39
2.2 Espectroscopía FTIR 42
2.3 Espectroscopía Raman 48
2.4 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-visible) 53
2.5 Fluorescencia de emisión 57
2.6 Deflectometría por gradiente de concentración (Probe beam deflection (PBD)) 61
2.7 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) 64
2.8 Análisis elemental 68
2.9 Análisis térmico 69
2.10 Microbalanza electroquímica de cuarzo (EQCM) 72
2.11 Métodos experimentales 77
2.11.1 Pretratamiento para la limpieza de los electrodos de platino 77
2.11.2 Procedimiento de limpieza de las células empleadas 77
2.11.3 Medida de conductividad en sólidos 78
2.11.4 Solubilidad 80
2.12 Disoluciones, reactivos y electrodos utilizados 80
2.13 Referencias 81

Universidad de Alicante

En este capítulo se hace un resumen de las técnicas utilizadas, durante el desarrollo de la Parte I. Se ha utilizado un buen número de ellas, lo que ha permitido realizar una profunda caracterización estructural de los materiales obtenidos mediante espectroscopías FTIR, RAMAN, fotoelectrónica de Rayos X o Ultravioleta-Visible, y también de algunas propiedades de éstos, como solubilidad, intercambio iónico, estabilidad térmica, etc.

En los apartados siguientes se describen brevemente los fundamentos de cada una de estas técnicas instrumentales.

2.1 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es una de las técnicas de caracterización electroquímica que puede aportar más información con un dispositivo experimental relativamente sencillo. Consiste en realizar la variación del potencial del electrodo de trabajo con el tiempo, entre dos límites, superior e inferior, a la vez que se registra la corriente que circula a través de este electrodo. Normalmente, esta variación del potencial con el tiempo es lineal y se consigue introduciendo una señal triangular cuya pendiente en valor absoluto es la velocidad de barrido.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Existen dos tipos de dispositivo experimental[1] para llevar a cabo las experiencias de voltametría: la configuración de célula con dos electrodos, denominados en este caso trabajo y referencia, y la configuración de tres electrodos denominados trabajo, referencia y contraelectrodo. En cualquier caso, el montaje experimental más conveniente para el control del potencial del electrodo de trabajo es el que emplea tres electrodos, ya que se evita el paso de corriente a través del electrodo de referencia y por tanto, la polarización del mismo, lo que provocaría la modificación del potencial del electrodo de referencia con el paso de corriente.

Las experiencias de voltametría cíclica requieren el empleo de un potenciostato, un generador de señales y un registrador, como se puede ver en la Figura 2.1. En este trabajo se ha empleado en la mayoría de los casos un potenciostato modelo 101 fabricado por la casa HQ Instruments, un generador de señales analógico, modelo 175

EG&G Princeton Applied Research y un registrador X-Y Philips PM 8133, aunque también en algunas ocasiones se ha utilizado un potenciostato-generador electrónico modelo 263A del fabricante EG&G Princeton Applied Research conectado a un ordenador con el programa M270, mediante una tarjeta de adquisición GPIB IEEE-488, para realizar el registro de los datos.

Uno de los aspectos más interesantes de la voltametría cíclica es que permite distinguir entre los procesos relacionados con especies adsorbidas en la superficie[2-6] del electrodo de trabajo y los debidos a las especies en disolución, proporcionando además información acerca de la reversibilidad o irreversibilidad de los procesos de transferencia electrónica, número de electrones transferidos en una reacción de oxidación o reducción, constantes de velocidad, constantes de formación y coeficientes de difusión, entre otros parámetros.

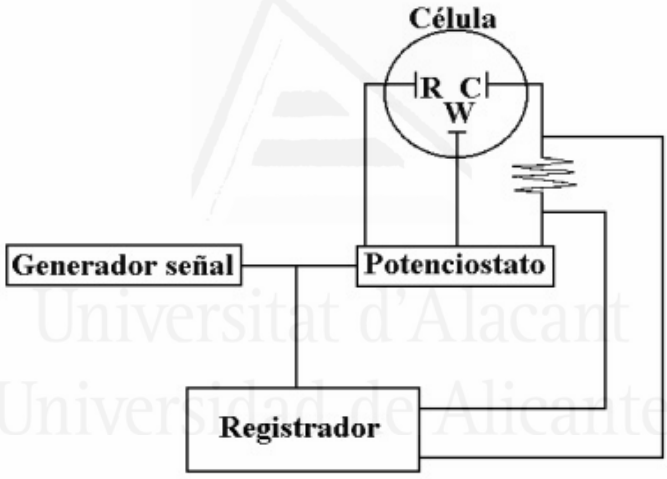


Figura 2.1: Diagrama de bloques de la instrumentación necesaria para realizar experiencias de voltametría cíclica.

Las curvas de intensidad o densidad de corriente frente al potencial que se obtienen en las experiencias de voltametría se llaman voltagramas. Los voltagramas se caracterizan por la existencia de máximos de corriente en un proceso farádico, o picos, definidos por los correspondientes valores de máximo de densidad de corriente de pico y potencial de pico. Hay otra contribución a la curva voltamétrica que es de origen capacitativo producida por la introducción continua de carga sobre la superficie del electrodo que debe ser compensada por cargas de signo opuesto procedentes del electrolito (doble capa eléctrica). En la Figura 2.2 se muestra el voltagrama típico del

electrodo policristalino de Pt en ácido sulfúrico 0,5 M, donde se puede observar la adsorción-desorción de hidrógeno, de aniones y la formación del óxido superficial. Estos procesos son los utilizados en la identificación de sitios superficiales[7,8] o para la determinación del área superficial de platino.

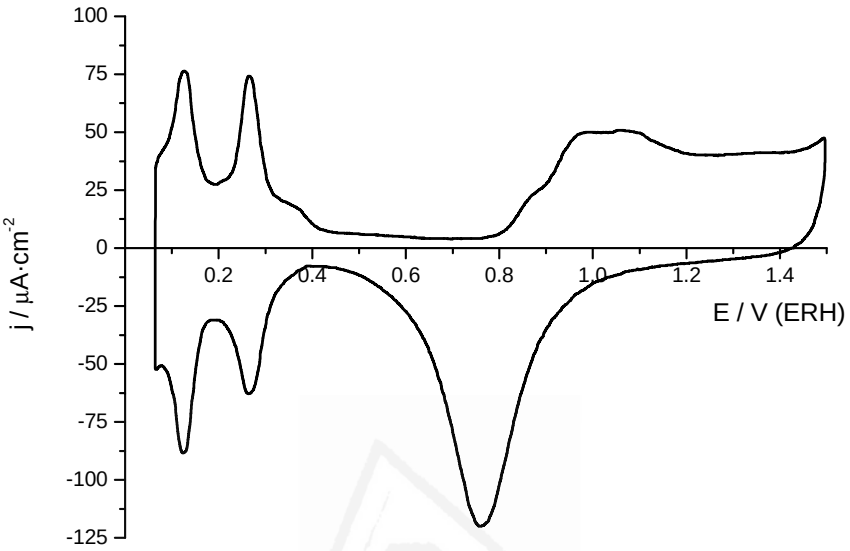


Figura 2.2: Voltagrama cíclico del Pt policristalino en disolución 0,5 M H_2SO_4, con una velocidad de barrido de 50 $mV \cdot s^{-1}$.

La densidad de carga eléctrica registrada durante la oxidación o reducción es un parámetro cuantitativo muy utilizado en la caracterización voltamétrica. A partir de la carga voltamétrica puede obtenerse datos estructurales importantes como son la fracción de superficie bloqueada para un proceso característico de adsorción-desorción (hidrógeno, especies oxigenadas, ...), el número de electrones intercambiados por sitio de adsorción o el espesor de la capa formada de polímero sobre el electrodo. El cálculo de la carga implica la integración de la curva voltamétrica según la siguiente expresión:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} j(t)dt \qquad \textbf{Ec. 2.1}$$

donde *t* es el tiempo e j la densidad de corriente. La densidad de carga (Q) suele expresarse en mC cm^{-2}.

A pesar de que la voltametría cíclica proporciona una gran cantidad de información, también hay que indicar que es una técnica muy limitada para la identificación de las especies presentes en la interfase electrodo/disolución. Esto se debe al hecho de que los métodos electroquímicos se basan en general en la medida de

propiedades macroscópicas cuya respuesta es proporcional al número de especies implicadas. Así, la densidad de corriente, la impedancia o la capacidad de la doble capa no son características que puedan proporcionar la información necesaria para conocer desde qué molécula situada en la interfase se está produciendo el flujo de electrones y a qué especie química dará lugar la transferencia de carga, sobre todo si el mecanismo es complejo. Para intentar solventar esta limitación y obtener más información, se suele acoplar al sistema electroquímico otras técnicas espectroscópicas como espectroscopía infrarroja (IR), ultravioleta-visible (UV-Vis) o Raman, técnicas microscópicas como microscopia de barrido de efecto túnel (STM) y microscopia de fuerza (AFM) o gravimétricas como la microbalanza de cuarzo (EQCM).

Las células empleadas en las experiencias de voltametría están construidas en vidrio Pyrex. Se han utilizado dos células diferentes, de dos o tres compartimentos, en función de la presencia o no de monómero en la disolución. En ambos casos el compartimento principal de las células posee entradas para el electrodo de trabajo, una entrada de conexión mediante un capilar Luggin para el compartimento donde se ubica el electrodo de referencia y otra entrada para el sistema de desoxigenación con nitrógeno, diseñado para permitir el paso de gas a través de la disolución y sobre la misma durante las experiencias. La diferencia entre los dos tipos de células estriba en la situación del contraelectrodo, que en ambos casos ha sido una espiral de hilo de platino de la pureza 99,99%, y que en presencia de monómero se coloca en un capilar Luggin (tres compartimentos) y en ausencia de monómero se coloca en el compartimento principal (dos compartimentos). El electrodo de referencia utilizado en la mayor parte de los casos, ha sido un electrodo reversible de hidrógeno (ERH) o también un electrodo de ClAg/Ag en una disolución KCl 3,5 M (E^o = 0,2223 V/ENH) o un electrodo de calomelanos en una disolución saturada de KCl (E^o = 0,2412 V/ENH).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.2 Espectroscopía FTIR

La espectroscopía infrarroja[9] es una de las técnicas espectroscópicas más eficaces aplicadas a problemas de caracterización estructural. Se basa en el análisis de la información vibracional contenida en un haz de luz infrarroja tras incidir sobre la

muestra. El principal inconveniente a su utilización en fase líquida es la absorción de radiación por parte del disolvente[10].

Existen diferentes configuraciones para la obtención de espectros infrarrojos, de entre las que destacan la transmisión, la reflectancia difusa (DRIFT), la reflexión-absorción (IRRAS) y la reflectancia total atenuada (ATR). Cada una de estas configuraciones se basa en los diferentes modos de interacción del haz de luz con la muestra, como se muestra en la Figura 2.3.

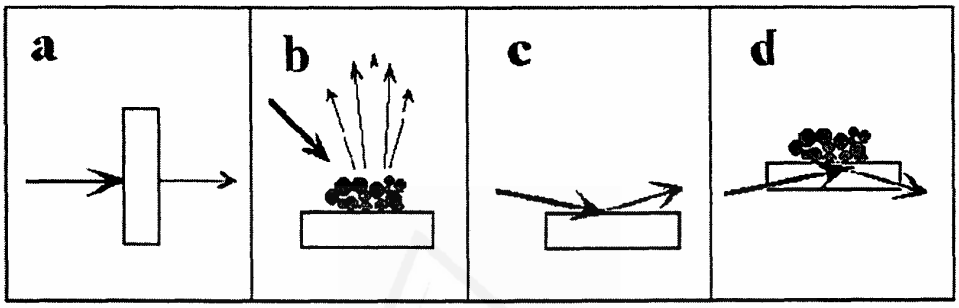


Figura 2.3: Distintas configuraciones posibles de obtención de un espectro de infrarrojo. a) Transmisión, b) Reflectancia difusa, c) Reflexión-absorción y d) Refletancia total atenuada.

El método de obtención principal de los espectros de este trabajo ha sido la reflexión externa[11] (configuración de reflexión-absorción) aunque también se han obtenido espectros por transmisión y ATR. En la Figura 2.4 se puede observar el esquema de la célula empleada. Como se puede observar la célula carece de fondo. La estanqueidad se consigue cerrando la célula con una ventana prismática de CaF_2 biselada a 60º y una junta de teflón. Sobre esta ventana prismática se presiona el electrodo de trabajo formando una capa fina de electrolito, con un espesor de pocas micras, adecuada para minimizar las pérdidas de intensidad de la radiación infrarroja (Figura 2.5). Con esta ventana prismática se obtiene una mejora sensible en la relación señal/ruido en comparación con las ventanas planas tradicionales[12]. A la hora de elegir el material de la ventana prismática, hay que tener en cuenta las propiedades corrosivas de la mayor parte de los electrolitos usados (ácidos fuertes, bases, etc.) y sus propiedades de transmisión[13]. Entre los posibles materiales se encuentran el ZnSe con rango de utilización entre 20.000 y 500 cm^{-1}, BaF_2 con un rango entre 66.666 y 770 cm^{-1}, Si con un rango entre 10.000 y 1540 y discontinuo y el elegido CaF_2 con un rango

utilizable entre 77.000 y 900 cm^{-1}, como se puede observar en los espectros de absorción de la Figura 2.6.

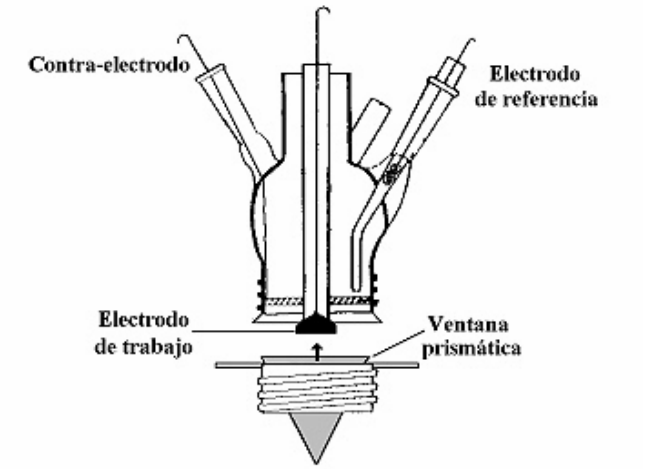


Figura 2.4: Célula electroquímica utilizada en los experimentos de espectroscopía FTIR-IRRAS.

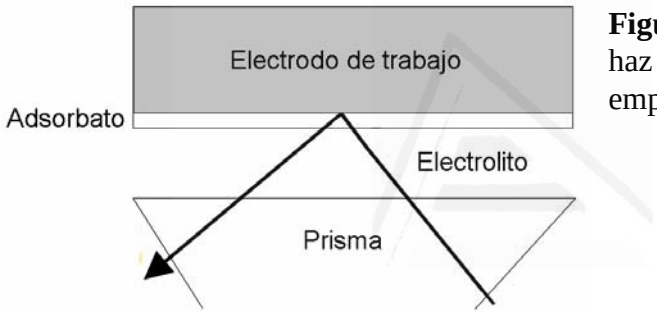
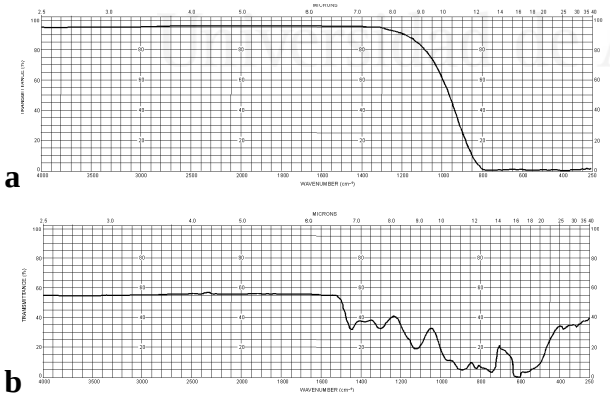


Figura 2.5: Esquema reflexión haz infrarrojo en la configuración empleada.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



a

b

Figura 2.6: Espectros de transmisión del CaF_2 **(a)** y Si **(b)**.

El espectrofotómetro utilizado es un *Nicolet Magna 850* equipado con un detector de telururo de cadmio y mercurio (MCT) enfriado con nitrógeno líquido. En la cámara de muestras del espectrofotómetro se coloca en un soporte de reflectancia especular modelo Veemax de la casa Spectra-Tech (ver Figura 2.7) y se purga de forma continua

mediante un equipo Balston que suministra aire comprimido sin dióxido de carbono ni vapor de agua para evitar interferencias con la señal proveniente de la muestra.

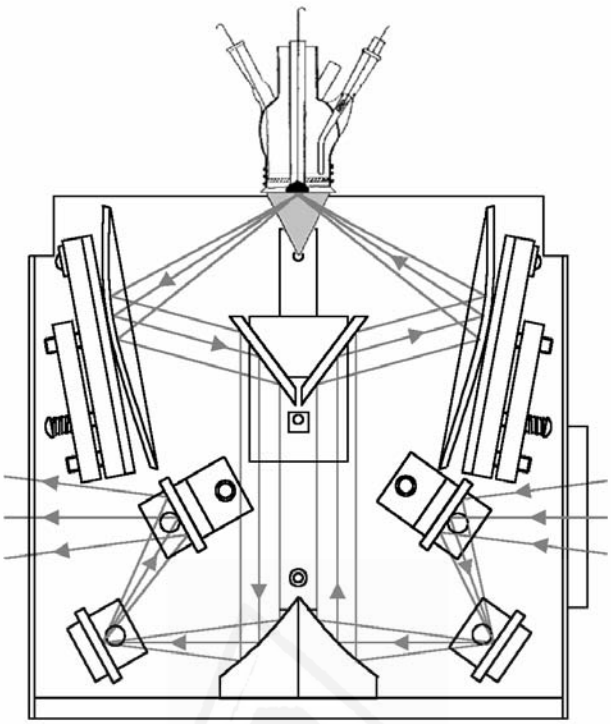


Figura 2.7: Esquema óptico y de disposición del soporte Veemax junto con la célula espectroelectroquímica en el compartimento del espectrofotómetro.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

La configuración de capa fina de electrolito es muy utilizada en espectroscopía infrarroja in-situ, aunque presenta dos inconvenientes. El primero de ellos es que esta capa presionada por la superficie del electrodo, se encuentra desacoplada difusionalmente del resto de la célula. Es decir, las especies que reaccionan y se forman en la superficie del electrodo no pueden ser fácilmente remplazadas por especies del seno de la disolución, por ello, los espectros adquiridos muestran la variación de concentración de especies electroactivas, variaciones de pH de la disolución o procesos de migración iónicos. El segundo inconveniente es que esta capa fina presenta una resistencia eléctrica elevada debido a la situación de los electrodos, imposibilitando su uso para algunos estudios cinéticos.

En el fenómeno de la reflexión electromagnética sobre superficies metálicas pulidas ocurre que el campo eléctrico complejo de la radiación reflejada es función del estado de polarización de la luz y del ángulo de incidencia[14](Figura 2.8). Esto es una

consecuencia de la dependencia del cambio de fase que experimenta la radiación reflejada con el estado de polarización de la luz. El cambio de fase para la radiación perpendicular al plano de incidencia (luz polarizada s) es aproximadamente 180º para todos los ángulos de incidencia, mientras que para la polarización paralela al plano de incidencia (luz polarizada p), el cambio de fase es dependiente del ángulo de incidencia y varía drásticamente entre 60º y 90º (Figura 2.9)

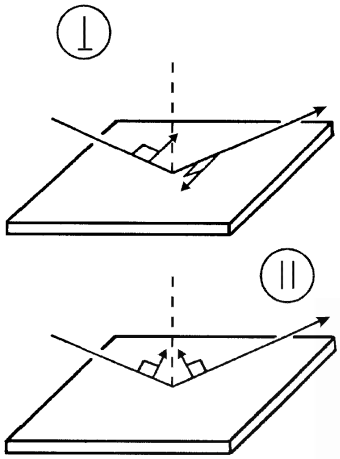


Figura 2.8: Reflexión óptica de un haz de luz electromagnética polarizada perpendicular (s) y paralelamente (p) al plano de incidencia sobre una superficie conductora.

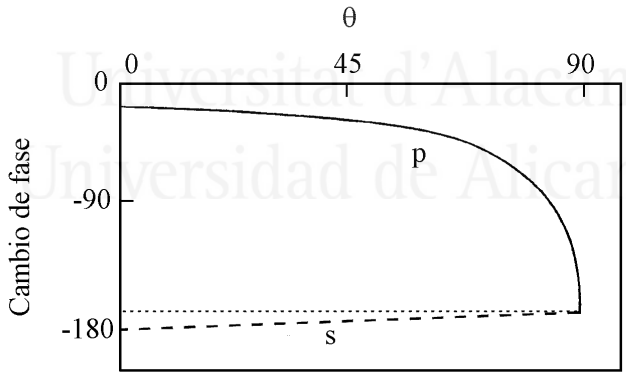


Figura 2.9: Cambio de fase de las componentes del campo eléctrico paralela (p) y perpendicular (s), al plano de incidencia en función del ángulo de incidencia.

Estos hechos suponen que la intensidad de las bandas obtenidas en los espectros varían con el ángulo de incidencia y añaden una regla de selección superficial[11] adicional a las reglas de selección que determinan si un modo de vibración molecular es activo o inactivo. Cuando un haz de radiación electromagnética se refleja sobre un metal se produce un fuerte apantallamiento del campo eléctrico paralelo a la superficie. Si se

utiliza un haz polarizado s sólo se obtendrá información para aquellas especies en disolución, mientras que con un haz polarizado p se obtendrá información de las especies tanto en disolución como adsorbidas en la superficie del electrodo.

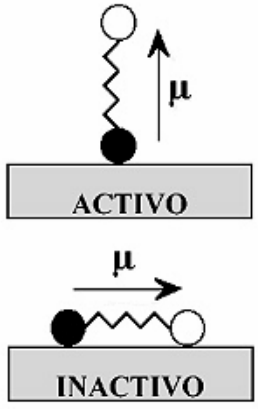


Figura 2.10: Esquema de los modos vibraciones activos e inactivos en una molécula de adsorbato.

Por tanto, la regla de selección superficial para la espectroscopía infrarroja es la siguiente: "Sólo aquellos modos vibracionales que tengan una componente del momento dipolar perpendicular a la superficie del metal, pueden interactuar con el campo eléctrico de la radiación infrarroja", como se puede ver en la Figura 2.10. Existen varios tipos fundamentales de vibración para las moléculas, según presenten una estructura lineal o angular. Entre estos modos fundamentales cabe destacar las vibraciones de tensión (cambian las longitudes de enlaces), las vibraciones de flexión en el plano (cambian los ángulos de enlace) y las vibraciones de flexión fuera del plano (un átomo oscila a través del plano definido por, al menos, tres átomos vecinos).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tras procesar la señal recogida en el detector se obtiene un espectro que representa la fracción de radiación infrarroja absorbida o transmitida en función de la energía de vibración (expresada en términos de frecuencia o número de onda). Esta energía de vibración es característica de cada enlace químico, con lo que se facilita la identificación de las especies que tengan modos de vibración activos en el rango del infrarrojo. Aún utilizando la configuración de capa fina, los espectros de haz simple o absolutos no son útiles para obtener información de las especies adsorbidas puesto que su concentración es mucho menor que la del disolvente, normalmente agua, por lo que hay que utilizar espectros relativos. Se toma un espectro absoluto de referencia (R_o) a un determinado potencial y posteriormente se toma el espectro absoluto al potencial de

muestra (R). El espectro relativo se obtiene como diferencia normalizada entre los dos anteriores como $\frac{\Delta R}{R_o} = \frac{R - R_o}{R_o}$.

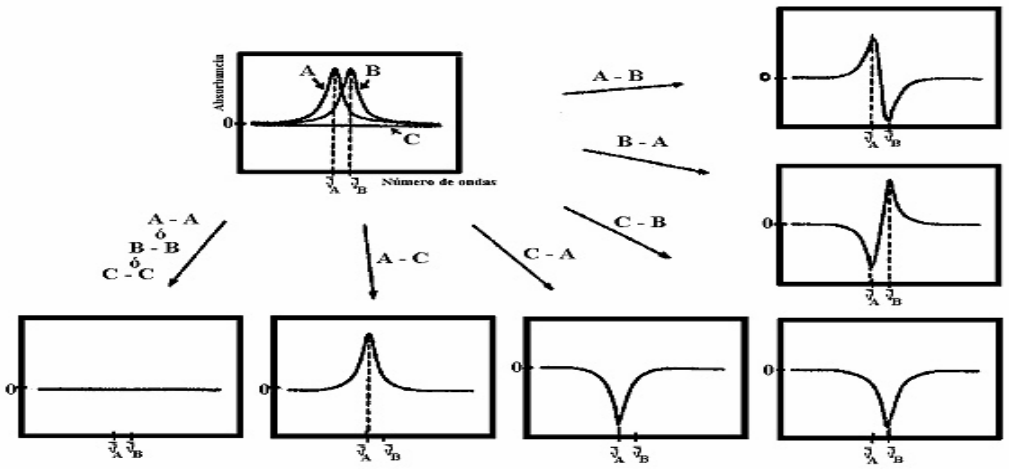


Figura 2.11: Distintas posibilidades de los espectros relativos a partir de tres señales absolutas (A, B y C).

En los espectros relativos obtenidos aparecerán bandas, positivas (hacia arriba) o negativas (hacia abajo). En nuestro caso una banda positiva supone la disminución de la concentración de una especie al potencial de muestra, y al contrario, una banda negativa indica el aumento de concentración de una especie al potencial de muestra, de esta forma se trata de eliminar la información correspondiente al agua cuya concentración no varía entre los dos espectros. La Figura 2.11 muestra un análisis más detallado de los espectros relativos en función de las diferentes combinaciones de señales.

En las experiencias se ha utilizado tanto agua ultrapura como agua deuterada como disolvente. Esto se ha realizado para tratar de evitar la pérdida de información que se produce en ciertas zonas del espectro debida a las bandas propias de estos disolventes, en concreto, la flexión δ(O-H) del agua aparece a 1640 cm^{-1} y la flexión δ(O-D) del agua deuterada aparece alrededor de 1200 cm^{-1}.

2.3 Espectroscopía Raman

Cuando la luz incide sobre una molécula, el campo eléctrico oscilante de la radiación incidente provoca una oscilación de la densidad electrónica de la molécula,

efecto que viene representado por la aparición de un momento dipolar eléctrico oscilante inducido que actúa, a su vez, como fuente de radiación, originando las dispersiones Rayleigh y Raman[15]. La dispersión está dirigida en todas las direcciones, excepto en la de la propia dirección del dipolo, con un valor máximo de intensidad a 90º con respecto al eje del dipolo y tomando para el resto de ángulos un valor $I(\theta) = I_{max} \cdot sen^2 \theta$, como se representa en la Figura 2.12. El dipolo eléctrico oscilante no es la única fuente de radiación, también emiten el dipolo magnético oscilante y los cuadrupolos eléctricos existentes, pero es el que provoca la mayor contribución por lo que se considera como el único responsable de las dispersiones.

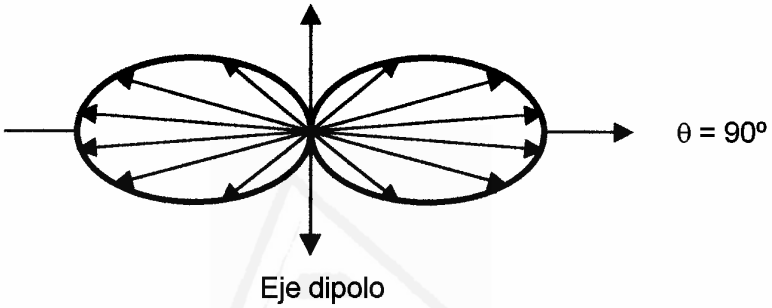


Figura 2.12: Esquema de la intensidad de la dispersión originada por el momento dipolar eléctrico oscilante.

La mayor parte de la luz es elásticamente dispersada, dando lugar a la dispersión Rayleigh, sin cambio en la energía de los fotones, pero algunos fotones intercambian energía con la muestra y son dispersados inelásticamente, con un cambio en su longitud de onda, indicando la pérdida o ganancia de energía. Este es el llamado efecto Raman, descubierto por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en 1928, que proporciona una gran cantidad de información cualitativa de la muestra a partir de estos cambios característicos en la energía de los fotones dispersados.

El proceso de dispersión se describe en la Figura 2.13. Un fotón incidente hace pasar a la molécula a un estado virtual no estacionario. La reemisión inmediata sin pérdida de energía produce la dispersión Rayleigh, y la reemisión a un estado final diferente al inicial proporciona la dispersión Raman. El efecto Raman produce luz con diferencias discretas de energía frente a luz incidente. Normalmente se utiliza la dispersión Raman Stokes con una menor energía (menor longitud de onda) que la energía de excitación debido a que es de mayor intensidad que la dispersión Raman

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

anti-Stokes, que presenta una mayor energía procedente de un sistema con cierta activación vibracional inicial.

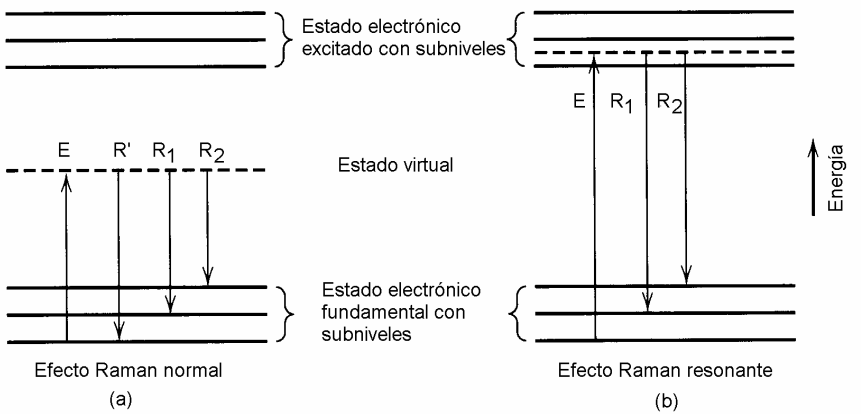


Figura 2.13: Esquema energético de la dispersión Raman. La excitación (E) a un estado virtual no estacionario es seguido por dispersión Rayleigh (R') sin cambio en la energía o dispersión Raman (R_1 y R_2) con cambios de energía cuantizados. (a) El efecto Raman normal implica excitación a una región no absorbente. (b) El efecto Raman resonante implica excitación a una transición muy cercana a la absorción.

La probabilidad de la dispersión Raman depende de ciertas reglas de selección, pero en la mayor parte de los casos es muy pequeña, por lo que hay que utilizar fuentes de luz intensas y gran concentración de las muestras. Para predecir si un determinado modo de vibración será activo o no en Raman es necesario conocer el grupo puntual de simetría al que pertenece la molécula y los diferentes modos normales de vibración, con eso se puede buscar la correspondiente tabla de caracteres. Para que una de las frecuencias fundamentales sea activa es necesario que el momento de transición inducido tenga un valor diferente de cero. La magnitud del momento inducido despreciando las hiperpolarizabilidades viene dada por:

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zx} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \qquad \textbf{Ec. 2.2}$$

en donde α_{ij} son las componentes del tensor de polarizabilidad que al ser simétrico cumple que $\alpha_{ij}=\alpha_{ji}$ y sus valores dependerán del sistema de ejes que se tome como referencia, mientras que E_i son las componentes del campo eléctrico. Aunque el valor de α_{ij} depende del sistema de ejes existen los llamados invariantes que no cambian con el sistema:

1) **Valor medio de la polarizabilidad**

$$\alpha = \frac{1}{3}\left(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}\right) \qquad \textbf{Ec. 2.3}$$

2) **Invariante de la anisotropía:** Este invariante es una medida de la anisotropía.

$$\gamma = \sqrt{\frac{1}{2}\left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 - \alpha_{yz}^2 - \alpha_{zx}^2)\right]} \qquad \textbf{Ec. 2.4}$$

Operando se puede demostrar que si las derivadas de α y γ son simultáneamente nulas, la dispersión Raman es nula, y por lo tanto el efecto Raman está prohibido.

La espectroscopía Raman proporciona información vibracional molecular complementaria a la de la espectroscopía infrarroja, de ahí el interés de la utilización en este trabajo. Existe la llamada regla de exclusión mutua que dice que en una molécula que posea un centro de simetría, aquellas vibraciones activas en el Raman serán inactivas en infrarrojo, y viceversa. La espectroscopía Raman se lleva a cabo con excitación y detección en la región visible del espectro, por lo que se puede emplear en células electroquímicas de vidrio (en nuestro caso de Pyrex) y disolución acuosa, que absorbe mucho en la región del infrarrojo, como ya se ha indicado. Puesto que las experiencias de Raman implican la medida de pequeños desplazamientos de energía en el orden de 100 a 3000 cm^{-1} a partir de la energía de excitación, es imprescindible una fuente de energía monocromática y de alta intensidad, por lo que son muy utilizados los láseres. También es necesario un sistema monocromador que separe la dispersión Raman de la intensa dispersión Rayleigh. En las experiencias electroquímicas, es posible estudiar tanto las especies en disolución como las adsorbidas sobre la superficie del electrodo.

El equipo empleado es un espectrómetro Labram de la casa Jobin-Ivon Horiba. Este sistema utiliza configuración de backscattering[16] para recoger la señal Raman a través de un microscopio vertical Olympus BX40, con un objetivo de larga distancia, por lo que el objetivo no tiene que estar sumergido en el electrolito. En la Figura 2.14 se muestra un esquema de la configuración del equipo. Este sistema posee una alta sensibilidad de detección, utilizando un filtro holográfico notch para eliminar la dispersión Rayleigh de la luz recogida y cuenta con dos redes holográficas de difracción

de 1800 y 600 lineas·mm^{-1}. Como detector se utiliza un CCD de 1024 x 256 píxeles enfriado hasta alrededor de –60 ºC. El equipo cuenta con una plataforma de movimiento x-y, con la que se puede realizar imagen superficial Raman. El sistema de visión consiste en una cámara de televisión de color acoplada al microscopio. Actualmente, se dispone de 2 líneas de excitación, una de ellas de longitud de onda 632,8 nm de un láser He-Ne enfriado por aire y la otra de 514,4 nm de un láser de Argón. Se puede ajustar la potencia del láser y el tamaño del haz oscila entre 1 y 2 μm. Tanto el tamaño de la rendija del orificio pueden ser ajustados según las necesidades de cada experimento.

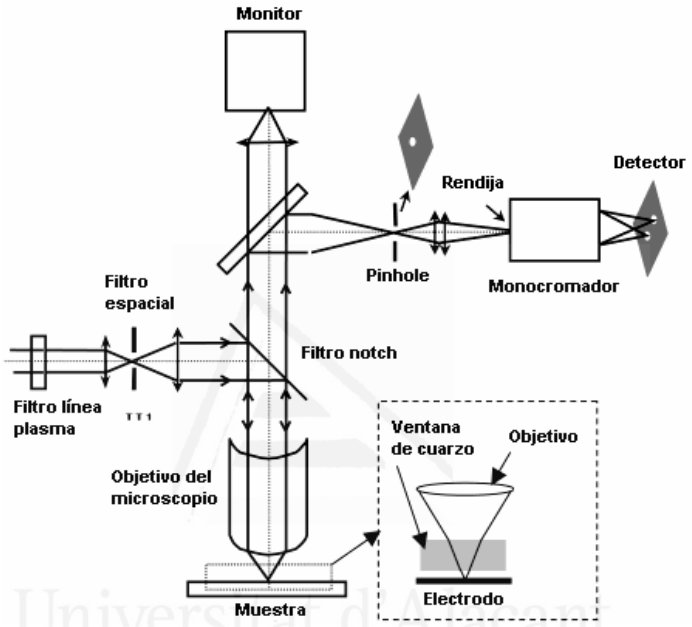


Figura 2.14: Esquema de un sistema Raman confocal. En la ampliación se muestra la configuración experimental entre el objetivo del microscopio y la superficie del electrodo.

La célula empleada para las experiencias de Raman-in situ se muestra en la Figura 2.15. Este diseño cumple dos necesidades básicas, produce la menor pérdida de señal posible y no impide que se produzca el proceso electroquímico que se quiere estudiar, permitiendo también realizar el purgado de la disolución al principio de cada experiencia. Como se puede observar el electrodo de trabajo está situado hacia arriba, imprescindible debido a la configuración de backscattering del equipo. También debido a esta configuración hay que utilizar una ventana de cuarzo para evitar que el objetivo del microscopio pueda ser contaminado con productos generados durante el proceso o evaporación del electrolito. Esta contaminación podría provocar el ataque de las lentes y una reducción en el rendimiento del equipo. En nuestras experiencias in-situ se ha

utilizado un electrodo de trabajo de Au embutido en teflón, con un contraelectrodo de hilo de Pt y un electrodo de referencia de calomelanos colocado en un capilar Luggin. Debido a la naturaleza de las muestras empleadas, no ha sido necesario realizar ningún tipo de tratamiento superficial al electrodo de oro, para lograr efecto SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy).

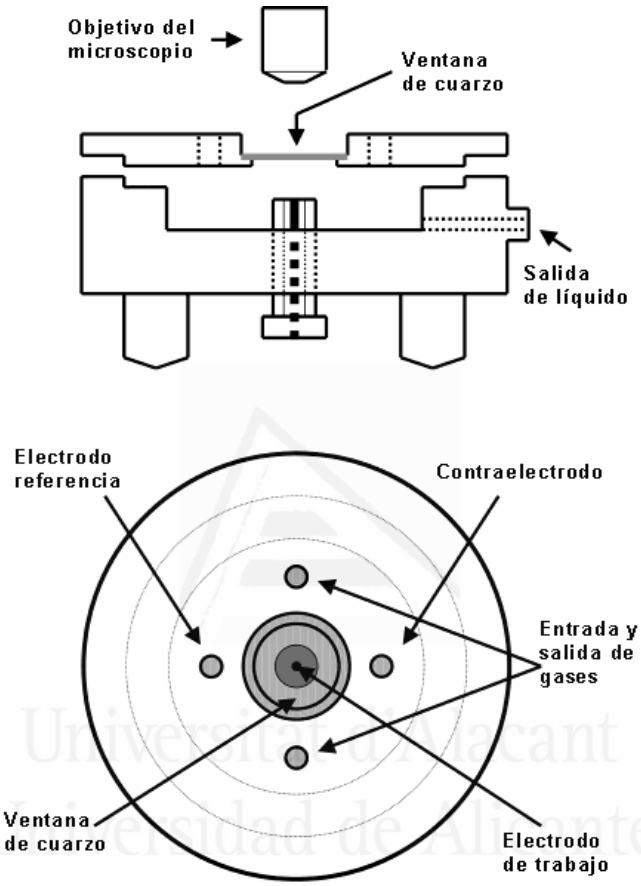


Figura 2.15: Célula espectroelectroquímica utilizada para realizar las experiencias con el equipo Raman confocal.

2.4 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-visible)

Mientras que las espectroscopías Infrarroja y Raman, proporcionan información sobre las transiciones vibracionales y rotacionales de las sustancias bajo estudio, la espectroscopía UV-visible brinda información sobre las transiciones electrónicas[17].

Las energías asociadas con las transiciones electrónicas son muy altas, mayores incluso que la energía necesaria para producir la disociación de algunas moléculas. Esta

alta energía hace que además de cambios en la energía electrónica, también se produzcan cambios vibracionales y de rotación, lo que hace que el espectro ultravioleta de una molécula sea más complicado que el de infrarrojo por ejemplo. El espectro ultravioleta de una molécula poliatómica estará compuesto de un número muy grande de subniveles próximos, y, aun en estado gaseoso, sólo se observarían bandas de absorción anchas, o una banda envolvente. En los espectros de líquidos y en disolución, es muy apreciable la pérdida de las estructuras vibracional y rotacional, debido a la solvatación y a las interacciones con las moléculas vecinas, aunque es en estas condiciones en las que se han realizado las medidas en este trabajo. En general, los disolventes polares producen cambios mayores en las bandas de absorción que los disolventes no polares.

Después de la absorción electrónica, la molécula excitada puede volver a su estado fundamental devolviendo el exceso de energía en forma de calor, o como radiación fluorescente de longitudes de onda más alta, como luego veremos.

En general, hay tres de tipos de electrones en la banda de valencia:

1) Electrones σ: Aquellos que forman enlaces sencillos. Las funciones características y las densidades de carga tienen simetría de rotación con respecto al eje de valencia.

2) Electrones π: Aquellos electrones que forman enlaces dobles, con funciones características y densidades de carga con un plano nodal de oscilación en su eje de valencia. En sistemas no saturados, estos electrones determinan, fundamentalmente, los estados de energía de los recubrimientos electrónicos, excitables por la absorción de la luz visible o ultravioleta.

3) Electrones n: Aquellos electrones no compartidos o no enlazantes en moléculas que contienen átomos como N, O, etc. Estos electrones en el caso de los elementos de las dos primeras filas de la tabla periódica, son electrones p.

Mientras que la interacción de los electrones σ con los π se puede despreciar, la existente entre los n y π o los π y π es considerable. Los electrones no enlazantes están unidos más débilmente que los electrones de enlace. Entre los electrones de enlace, los

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

σ están unidos más fuertemente que los π, mientras que en los niveles antienlazantes el nivel σ* tiene una energía superior al nivel π*. Estos diferentes tipos de electrones dan lugar a diferentes transiciones que se observan en los espectros UV-visible.

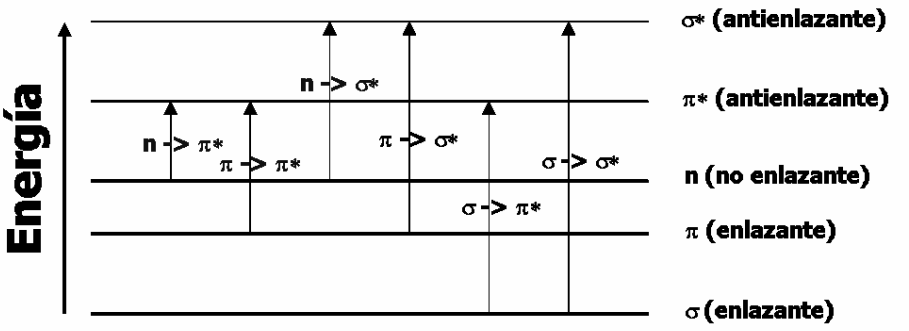


Figura 2.16: Niveles electrónicos de energía en la molécula y transiciones posibles entre ellos.

Como se puede ver en la Figura 2.16, existen seis transiciones posibles en moléculas orgánicas. Un primer tipo de transiciones son aquellas en las que un electrón pasa de un estado fundamental a un orbital antienlazante, en este tipo se encuentran las transiciones σ → σ* y π → π*. Las σ → σ* sólo se observan en la región del ultravioleta lejano, mientras que las π → π* en su mayor parte se observan en el ultravioleta cercano, desplazándose hacia longitudes de onda mayores, por una sustitución apropiada en la molécula. El segundo tipo de transición supone el paso del electrón desde un orbital deslocalizado antienlazante hasta un orbital antienlazante, siendo este segundo tipo más débiles que las anteriores. Las transiciones de este tipo son la n →σ*, que se encuentran normalmente en la región del ultravioleta lejano o cercano, y las n →π*, que aparecen siempre a longitudes de onda ligeramente superiores, en el ultravioleta cercano o visible. Finalmente, el tercer tipo de transiciones son aquellas que ocurren en el paso desde un estado fundamental hasta otro de energía muy alta próximo o incluso superior al de ionización de la molécula, que ocurren en el ultravioleta de vacío, y que reciben el nombre de transiciones Rydberg, y que no se muestran en la Figura 2.16, porque están fuera de nuestro interés[18].

Los grupos responsables del fenómeno de absorción son denominados cromóforos, y suelen ser a menudo grupos con dobles enlaces aislados. La sustitución o los cambios estructurales en los compuestos orgánicos producen cambios en la

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

intensidad y en la longitud de onda de las bandas de absorción. Los cambios hacia longitudes de onda superiores se denominan batocrómicos, mientras que en el sentido opuesto se conocen como hipsocrómicos. El incremento de intensidad de una banda se denomina efecto hipercrómico, mientras que la disminución se denomina efecto hipocrómico. También existen los grupos auxóforos que son aquellos que no absorben por si mismos, pero que conjugados con grupos cromóforos producen un desplazamiento batocrómico y un efecto hipercrómico debido a efectos inductivos o resonantes. Ejemplos de estos grupos son –OH, –Br y $–NH_2$. De forma general, tienen al menos un par de electrones n que interaccionan para reducir la energía del orbital π* del cromóforo.

El carácter estructural y la posición de las bandas de absorción dependen de la naturaleza del disolvente. En general, los disolventes polares tienden a desviar la posición de las bandas y disminuir su estructura vibratoria, y en los disolventes hidroxílicos esta estructura desaparece completamente. Los disolventes apolares sólo producen pequeños cambios en las bandas, en relación con el espectro en fase gaseosa.

Las bandas de absorción de casi todas las moléculas orgánicas, en el visible o el ultravioleta cercana, son transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ o $n \rightarrow \pi^*$. Las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ pueden ser muy intensas (permitidas) o débiles (prohibidas), pero las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ están generalmente prohibidas, y, por tanto, su intensidad será débil. Siempre que sea posible, se deben usar disoluciones apolares en el estudio de los espectros en disolución, ya que en los disolventes altamente polares las bandas $n \rightarrow \pi^*$ pueden llegar a desaparecer. Trabajando con muestras de polímeros conductores el espectro UV-visible nos indica la naturaleza de los portadores de carga y el número de portadores presentes.

Los equipos utilizados en los trabajos recogidos en esta Tesis han sido dos. El primero de ellos un Shimadzu UV 2401 de monocromador simple en el Departamento de Química de la Universidad de Río Cuarto, Argentina y el segundo de ellos un espectrómetro Avantes 2000 equipado con una fuente Avantes DH-2000 con lámparas de halógeno y deuterio, un detector AvaSpec 2048-2 y las diferentes conexiones se realizan mediante fibra óptica. El primero de ellos es un espectrómetro de detector y haz

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

simple (Figura 2.17.a). En este tipo de equipo de detector y haz simple, el monocromador selecciona una radiación de longitud de onda determinada para incidir en la muestra. La radiación transmitida se detecta con un fotodiodo[19]. El segundo es un espectrómetro multicanal de haz simple (Figura 2.17.b). En este caso toda la radiación incide directamente sobre la muestra, y la radiación transmitida se dirige hacia un espectrógrafo donde la radiación se dispersa sobre un detector multicanal (CCD) en el plano focal. Tras un determinado tiempo de integración, la señal acumulada por los elementos individuales es tratada y procesada para obtener el espectro de absorción. Las conexiones entre la fuente de radiación, la muestra y el espectrógrafo se realizan mediante fibra de vidrio lo que hace que no se puedan ver bandas por debajo de 250 nm debido a las características de las fibras.

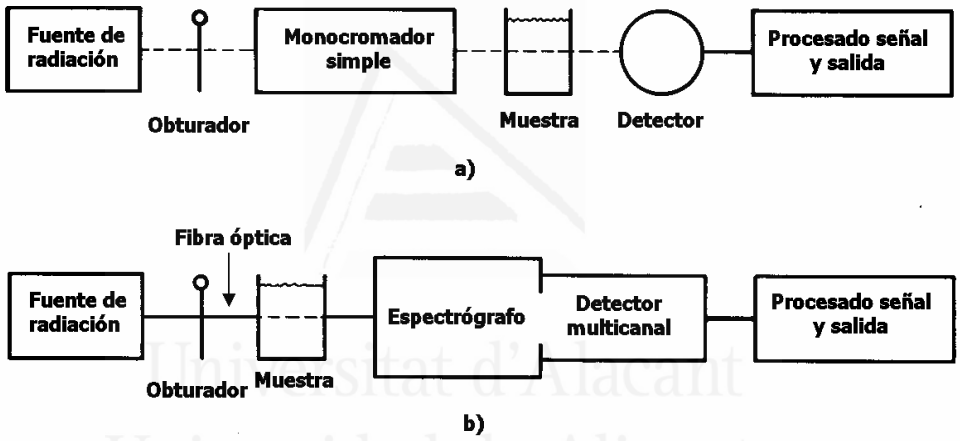


Figura 2.17: Diagrama de bloques de diferentes tipos de espectrofotómetros de absorción de UV-visible. a) Espectrómetro de detector y haz simple. B)Espectrómetro multicanal y haz simple.

2.5 Fluorescencia de emisión

Como ya se comentó anteriormente tras la absorción de radiación UV (absorción electrónica), la molécula excitada puede volver a su estado fundamental devolviendo el exceso de energía como fotones o en forma de calor. Al emitir fotones se pueden estar produciendo dos procesos, fluorescencia o fosforescencia. La diferencia entre ellos está en que las transiciones electrónicas responsables de la fluorescencia no implican un cambio en el espín del electrón, mientras que sí que ocurre este cambio en la

fosforescencia. La consecuencia de lo anterior es que mientras que la emisión fluorescente ocurre en 10^{-5} s o menos, la emisión fosforescente se produce a menudo durante varios segundos o más[20].

La fluorescencia es el resultado de un proceso de tres etapas que ocurre en ciertas moléculas (generalmente hidrocarburos poliaromáticos o heterociclos) llamados fluoróforos. Estas etapas son las siguientes[21]:

1) **Excitación**

   Un fotón de energía $h \cdot \nu_{ex}$ es suministrado por una fuente externa y absorbido por el fluoróforo, creando un estado electrónico excitado singulete (S_1 o S_2).

2) **Tiempo de vida del estado excitado**

   El estado excitado existe durante un tiempo de vida finito (normalmente de 1 a 10 nanosegundos). Durante este tiempo, la molécula sufre cambios conformacionales y es objeto de una multitud de posibles interacciones en su entorno molecular. Estos procesos tienen dos importantes consecuencias. La primera es que la energía del estado excitado es parcialmente dispersada, produciendo un estado excitado singulete relajado desde el que se origina la emisión fluorescente. La segunda es que no todas las moléculas excitadas por absorción vuelven al estado fundamental (S_0) por emisión fluorescente. Además de la fluorescencia, pueden ocurrir otros procesos como se representan en la Figura 2.18, como son la relajación vibracional, conversión interna, conversión externa o cruzamiento entre sistemas. La relajación vibracional se produce cuando el exceso de energía vibracional se pierde inmediatamente como consecuencia de colisiones entre las moléculas de las especies excitadas y las del disolvente, ocurriendo una transferencia de energía y un aumento minúsculo de la temperatura del disolvente. La conversión interna describe procesos intermoleculares por los que la molécula pasa a un estado electrónico de más baja energía sin emisión de radiación. Esta es muy eficaz cuando dos niveles de energía electrónicos están suficientemente próximos para que haya un solapamiento de niveles de energía vibracional. La conversión externa se produce cuando la desactivación del estado electrónico excitado implica la interacción y transferencia de energía entre la molécula

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

excitada y el disolvente u otros solutos. El cruzamiento entre sistemas es un proceso en el que el espín de un electrón excitado se invierte y da lugar a un cambio en la multiciplidad de la molécula. Es más usual en moléculas que contienen átomos pesados y la presencia de especies paramagnéticas como es el oxígeno molecular en disolución también favorece el cruzamiento entre sistemas y consecuentemente disminuye la fluorescencia. Una forma de medir la importancia relativa de los procesos descritos es calcular el rendimiento cuántico de fluorescencia, el cociente entre el número de fotones emitidos por fluorescencia y el número de fotones absorbidos.

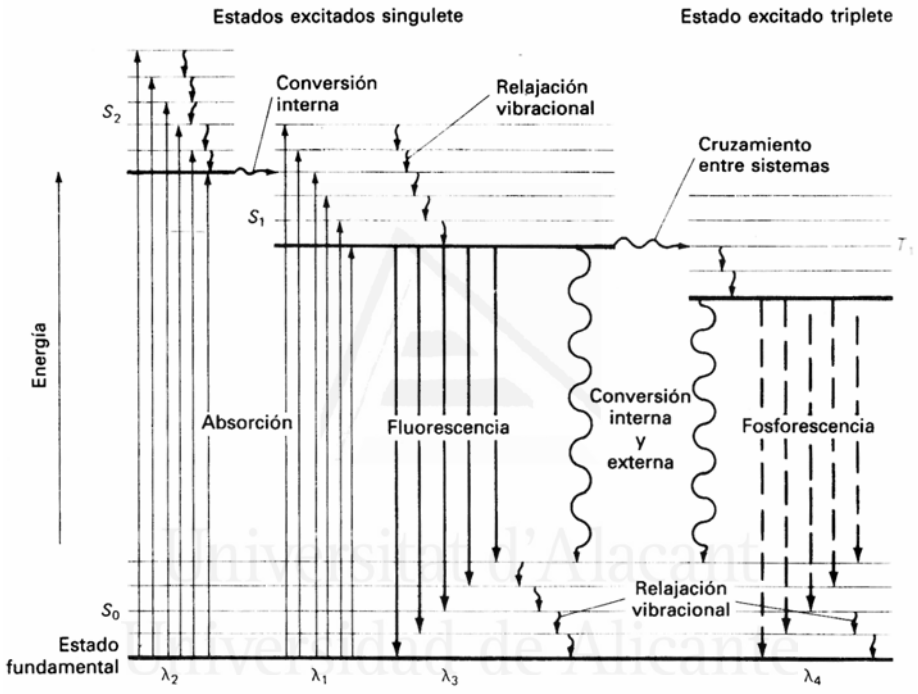


Figura 2.18: Diagrama parcial de energía para un sistema fotoluminiscente (Diagrama de Jablonski).

3) Emisión de fluorescencia

Un fotón de energía $h \cdot \nu_{em}$ es emitido, devolviendo al fluoróforo a su estado fundamental (S_0). Debido a la disipación de energía durante el tiempo de vida del estado excitado, la energía de este fotón es menor, y por lo tanto mayor la longitud de onda, que la del fotón de excitación. La diferencia de energía o longitud de onda es denominada desplazamiento de Stokes. El desplazamiento de Stokes es fundamental para la sensibilidad de las técnicas de fluorescencia

porque permite detectar a los fotones de emisión frente a un fondo débil, aislado de los fotones de excitación.

La fluorescencia rara vez es el resultado de la absorción de radiación ultravioleta de longitudes de onda menores que 250 nm, puesto que esa radiación es suficientemente energética como para producir desactivación de los estados excitados por predisociación o disociación, por ello, no se suele observar fluorescencia debida a transiciones $\sigma^* \rightarrow \sigma$, y este tipo de emisión se limita a procesos menos energéticos $\pi^* \rightarrow \pi$ y $\pi^* \rightarrow$ n, siendo la transición $\pi^* \rightarrow \pi$ la más frecuente ya que presenta un tiempo de vida promedio más corto y porque los procesos de desactivación que compiten con la fluorescencia tienen menos probabilidad de ocurrir.

Hay diferentes factores que afectan a la fluorescencia entre ellos destacan la estructura, la rigidez estructural, la temperatura, el disolvente y el pH, además del efecto del oxígeno disuelto que es un atenuador muy importante. En cuanto a la estructura, la fluorescencia más intensa la presentan los compuestos que contienen grupos funcionales aromáticos con transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de baja energía. Los compuestos que contienen estructuras alifáticas y alicíclicas de carbonilo o estructuras con dobles enlaces muy conjugados pueden presentar también fluorescencia, pero el número de estos es pequeño comparado con el número de sistemas aromáticos. La sustitución en el anillo bencénico provoca desplazamientos en la longitud de onda de los máximos de absorción y los correspondientes cambios en los picos fluorescentes. Empíricamente se ha demostrado que la fluorescencia está particularmente favorecida en moléculas que poseen estructuras rígidas, puesto que la falta de rigidez produce probablemente un aumento de la velocidad de conversión interna, con un aumento en la probabilidad de desactivación sin radiación. El aumento de la temperatura hace aumentar la probabilidad de desactivación por conversión externa, al aumentar la frecuencia de colisiones con las moléculas del disolvente, y una disminución en la viscosidad del disolvente también aumenta la probabilidad de conversión externa y produce el mismo resultado. Finalmente, la fluorescencia de un compuesto aromático con sustituyentes ácidos o básicos en el anillo depende normalmente del pH, ocurriendo que tanto la longitud de onda como la intensidad de emisión son probablemente diferentes para la forma ionizada y no ionizada del compuesto.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

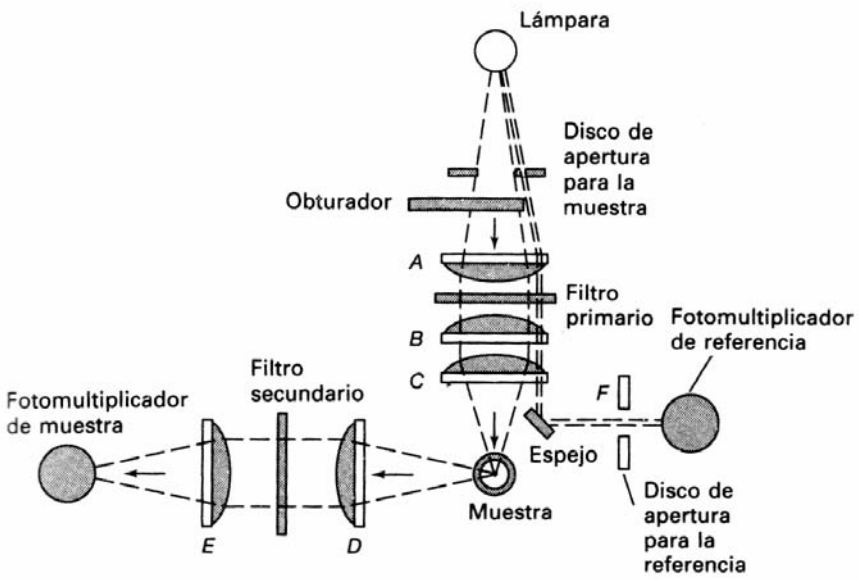


Figura 2.19: Esquema de funcionamiento del fluorómetro.

El equipo utilizado en las mediciones realizadas en esta Tesis es un fluorómetro Horiba Spex Fluoromax en el Departamento de Química de la Universidad de Río Cuarto, Argentina. La Figura 2.19 muestra el esquema de funcionamiento de un fluorómetro de este tipo. La fluorescencia se mide excitando la muestra con radiación de la longitud de onda a la que se produce la absorción (longitud de onda de excitación) y midiendo la emisión a longitud de onda superior, denominada longitud de onda de emisión o fluorescencia. Usualmente, la emisión de fluorescencia se mide en ángulo recto al rayo incidente, para evitar la medida de la radiación incidente.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.6 Deflectometría por gradiente de concentración (Probe beam deflection (PBD))

Esta técnica permite detectar la inserción o expulsión de iones de la superficie del electrodo[22]. Se basa en la desviación de un haz de luz, que pasa muy cercano al electrodo, producida por el cambio en el índice de refracción de la disolución en las proximidades del mismo. El gradiente del índice de refracción puede ser debido a cambios en la concentración o en la temperatura.

En condiciones de deflexión pequeña se puede usar la aproximación de óptica geométrica[23] y la deflexión (θ) dependerá del gradiente de concentración según:

$$\theta(x,t) = \left(\frac{l}{n}\frac{\partial n}{\partial C}\right)\left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}\right) \qquad \textbf{Ec. 2.5}$$

donde l es la anchura del electrodo, n es el índice de refracción del electrolito y C la concentración de la especie que difunde.

Nuestro caso se puede representar por un sistema electroquímico con un electrodo plano en contacto con un fluido semi-infinito en el cual ocurre difusión, siendo la capa de difusión más pequeña que la anchura del electrodo. Podemos obtener la variación de la concentración en función de la distancia desde la superficie del electrodo (x) y del tiempo (t) a partir de la ecuación de transporte de masa con las condiciones de contorno adecuadas. Puesto que las reacciones electroquímicas ocurren en la superficie del electrodo (x = 0), correspondiendo al límite del dominio semi-infinito considerando (x > 0), la expresión de la ecuación para la difusión de una especie despreciando la convección, es:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{D}\frac{\partial C}{\partial t} \qquad \textbf{Ec. 2.6}$$

donde D es el coeficiente de difusión de la especie, y tomando las siguientes condiciones de contorno:

$C(x,0) = C_o$ para todo x y $\lim_{x\to\infty}[C(x,t)] = C_o$ para todo t **Ec. 2.7**

es posible obtener el gradiente de concentración, y con él, la deflexión. En electroquímica, se calcula el valor del gradiente de concentración en la superficie del electrodo, cuando x = 0, relacionándolo con la corriente según:

$$i = nFA\left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}\right]_{x\to 0} \qquad \textbf{Ec. 2.8}$$

donde n es el número de electrones intercambiados durante el proceso faradaico, A es el área del electrodo y F es la constante de Faraday, 96485 C/mol. Para poder simular la deflexión será necesario calcular el flujo a la distancia x a la que pasa el haz de prueba del electrodo.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Como ya se ha indicado, con esta técnica se puede conocer qué especies están saliendo o entrando de la superficie del electrodo en función del potencial aplicado, según el signo de la corriente y de la deflexión, de acuerdo con la Tabla 2.1.

		Corriente	
		+	**-**
Deflexión	**+**	Entrada aniones	Entrada Cationes
	-	Salida cationes	Salida Aniones

Tabla 2.1: Descripción de la entrada y salida de especies según el signo de la corriente y de la deflexión del rayo láser en los experimentos de deflectometría por gradiente de concentración.

La Figura 2.20 muestra, los componentes básicos del sistema utilizado que son un láser de He-Ne de 5 *m*W de la casa Melles Griot y un detector de posición de dos celdas (UDT PIN SPOT/2D). El haz del láser se enfoca a un diámetro mínimo de 30 µm frente al electrodo plano, por medio de un lente de 50 mm. La celda electroquímica[24] consiste en una cubeta de cuarzo de 2 cm de paso óptico, se monta en un posicionador micrométrico X-Y-Z de la casa Newport el cual permite ubicar la celda con respecto al haz del láser en intervalos escalonados de 10 µm. El detector de posición se sitúa a 25 cm de la celda electroquímica y tiene una sensibilidad de 3 *m*V/µm, la cual resulta en 1 *m*rad/V. Todas las partes del sistema se montan sobre un riel óptico y todo el equipo (incluido el riel) se montan sobre una mesa óptica para evitar fluctuaciones en el haz del láser incidente y el que llega al detector. La señal de deflexión se procesa usando un monitor de posición (UDT 201 DIV). Las señales de los dos fotodiodos que forman parte del detector son restadas y normalizadas a la señal global para eliminar las fluctuaciones del láser.

Para registrar la señal de PBD y de los voltagramas se usa un sistema de adquisición de datos compuesto por ordenador con una tarjeta LabPC D/A, de la casa National Instruments y un software de control y adquisición realizado en LabView. El electrodo de trabajo del sistema es una placa rectangular de carbón vítreo cuyos lados y parte posterior están cubiertos con una capa de pintura epoxi, con un área expuesta de

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

0.5 cm^2. La cara activa se pule con alúmina (tamaño de grano de 0.3 µm) y se coloca en un baño de ultrasonidos con agua desionizada. Para controlar la celda electroquímica se utiliza el potenciostato Amel 2049. La configuración de la celda utiliza tres electrodos, donde un alambre de platino enrollado se utiliza como contraelectrodo y un electrodo de calomelanos se utiliza como electrodo de referencia, que se encuentran situados frente al electrodo de trabajo pero fuera del camino del rayo láser.

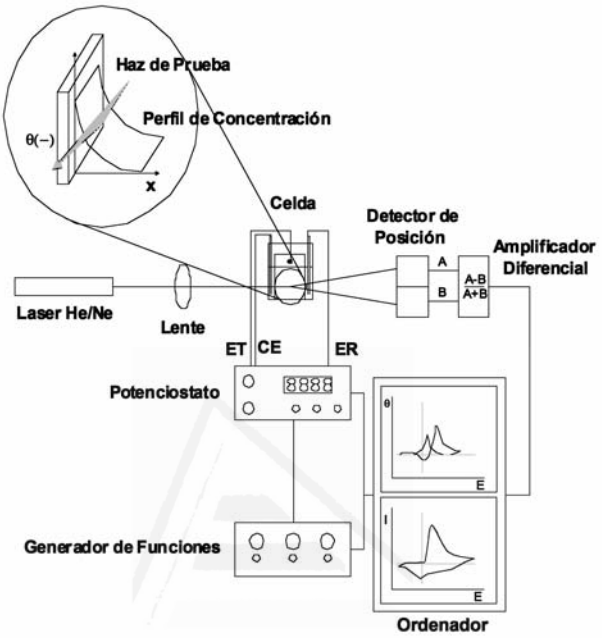


Figura 2.20: Esquema del montaje para los experimentos de deflectometría por gradiente de concentración y en la ampliación esquema de la deflexión del rayo láser al pasar por las proximidades del electrodo.

2.7 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Es una técnica que se sitúa dentro de la familia de técnicas de espectroscopía fotoelectrónica, en ella se mide la energía cinética de los electrones que son fotoemitidos desde el material cuando es irradiado con un haz ionizante de rayos X suaves. Es muy utilizada en la caracterización superficial ya que tiene un bajo poder de penetración, típicamente de 1 a 3 nm.

Esta técnica fue desarrollada por Kai Siegbhan y colaboradores en los años 50 y 60. Ellos desarrollaron la instrumentación y teoría necesaria para su utilización. En 1981 se le concedió el premio Nobel en Física por este desarrollo. Desde entonces se ha utilizado en el estudio y caracterización de muchos sistemas electroquímicos diferentes, como electrodos modificados, oxidación de metales nobles, procesos de corrosión, etc.

Cuando una muestra sólida es irradiada con un haz monoenergético de rayos X pueden tener lugar varios procesos[25]. El más sencillo de ellos es la ionización de un electrón de una capa de valencia o de una capa interna. Sólo una fracción de esos electrones excitados abandona la muestra y pasan al vacío. La energía cinética de los electrones fotoemitidos elásticamente es:

$$E_c = E_{h\nu} - E_{ee} - \Phi \qquad \textbf{Ec. 2.9}$$

donde E_c es la energía cinética del electrón emitido, $E_{h\nu}$ es la energía de la fuente de rayos X utilizada, E_{ee} es la energía de ligadura del electrón excitado relativo al nivel de Fermi y Φ es la función de trabajo combinación de dos factores, el espectrómetro y la muestra.

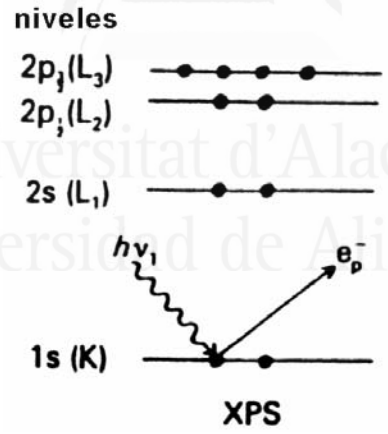


Figura 2.21: Fotoexcitación y emisión del electrón en XPS.

Para un determinado átomo se pueden encontrar distintas energías para los diferentes electrones en capas internas o en capas de valencia. Las energías de ligadura dependen tanto del átomo de procedencia como del estado de valencia del átomo en cuestión, por lo que, mediante esta técnica podemos obtener tanto información de la composición elemental como del estado químico de la superficie. Como norma general

cabe indicar que la energía de ligadura aumenta al aumentar el estado de oxidación del átomo.

El ancho de pico de energía está determinado por el tiempo de vida del hueco en el nivel interno del cual se expulsó el electrón (ΔE_n), la fuente de rayos X utilizada (ΔE_p) y la resolución del analizador (ΔE_a). El ancho para la altura media del pico ("full width half maxima-FWHM") se expresa de la siguiente manera:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2)} \qquad \textbf{Ec. 2.10}$$

La vida del hueco generado por el proceso de fotoexcitación puede determinarse usando el principio de incertidumbre de Heisenberg, obteniendo que el valor para el factor ΔE_n, puede llegar a ser para el C1s de 0,1 eV. Aunque este ancho aumenta, conforme lo hace la energía de enlace o el número atómico de elemento. La forma del pico debido a este factor es del tipo curva Lorentziana. El factor instrumental por su parte le confiere al pico un carácter Gaussiano, por lo que se suele decir que los picos de XPS son una combinación de curva Lorentziana y Gaussiana.

Los electrones no son emitidos únicamente de forma elástica, también se puede producir pérdida de energía en el proceso, por ejemplo por choques inelásticos con átomos antes de abandonar la muestra. Este efecto puede producir que el pico principal tenga una cola en la región de baja energía cinética.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El sistema experimental está formado además de por la fuente de rayos X y un analizador de energía de electrones, por una cámara donde hacer alto vacío y su correspondiente sistema de bombeo, un sistema de introducción y manipulación de muestras, un sistema de detección de electrones y un sistema informático que se encarga de controlar el espectrómetro y de procesar los datos adquiridos.

Es necesario trabajar en alto vacío para facilitar que los electrones alcancen el analizador sin que colisionen con moléculas gaseosas residuales, en nuestro caso se ha trabajado a una presión de $5 \cdot 10^{-7}$ $N \cdot m^{-2}$. La cámara de trabajo se suele construir en acero inoxidable, y puesto que es importante apantallar las trayectorias de los electrones del

campo magnético de la tierra, es necesario revestir o fabricar la cámara del analizador con un material con alta permeabilidad magnética.

Los espectros XPS han sido obtenidos con un espectrómetro de electrones VG-Microtech Multilab 3000, equipado con una fuente de rayos X de Mg $K\alpha_{1,2}$ de 1253,6 eV. Los rayos X son generados bombardeando un ánodo con electrones de alta energía procedentes de un filamento calentado. La emisión generada está compuesta por diferentes líneas, resultado de las diferentes transiciones electrónicas que pueden sufrir los niveles electrónicos, aunque la más intensa es la $K\alpha_{1,2}$, aunque también existen otras como la $K\alpha_3$ y $K\alpha_4$ de menor energía. Normalmente sólo se emplean dos materiales como ánodo, Al y Mg, debido a que cumplen los siguientes criterios:

- Mínima anchura de banda para minimizar la contribución a la anchura de los picos posteriormente obtenidos, y que así estén mejor definidos.
- Energía suficiente para excitar la fotoemisión de al menos un nivel electrónico de todos los elementos, excepto el H, debido a que el electrón 1s siempre se encuentra en orbitales enlazantes y el He.
- Fabricación sencilla del ánodo.
- Alta conductividad térmica para una disipación de calor eficiente. Hay que tener en cuenta que la diferencia de potencial entre el ánodo y el filamento puede situarse alrededor de 15 kV, estando el filamento conectado a tierra.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El analizador de energía de electrones mide la distribución de los electrones emitidos desde la muestra. El equipo utilizado cuenta con un analizador semiesférico que consta de dos hemisferios concéntricos cada una de ellos con un potencial negativo diferente, con una superficie equipotencial media entre ellas. De forma que según la energía de los electrones, éstos sufren una mayor o menor deflexión a lo largo de la trayectoria entre los dos hemisferios. Los electrones de alta energía moviéndose a velocidades relativamente altas chocan con el hemisferio externo, mientras que los electrones de baja energía son desviados y chocan con el hemisferio interno. Esto permite la cuantificación de los electrones de una determinada energía mediante los detectores de electrones situados a tal efecto en la zona de impacto. El equipo utilizado cuenta con

nueve detectores multiplicadores de señal "channeltron", lo que permite realizar la adquisición de datos de forma paralela para varias energías de enlace.

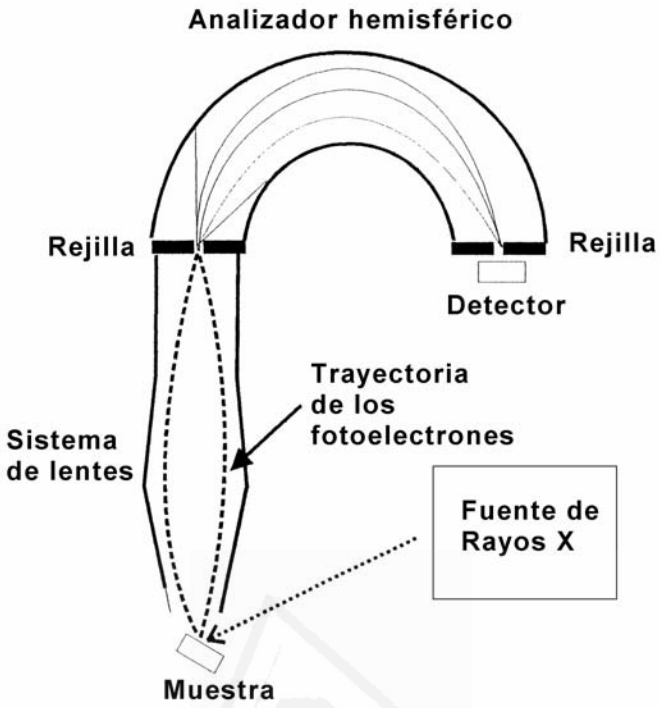


Figura 2.22: Funcionamiento esquemático de un sistema de XPS, con sus partes fundamentales.

A la hora de analizar los espectros se tomó como patrón la energía de ligadura del pico de carbono 1s a 284,6 eV. La precisión de los valores de energía de ligadura es de ±0,2 eV. Los valores de energía de ligadura se obtuvieron mediante un ajuste de los datos experimentales, donde los picos se deconvolucionaron con funciones mixtas lorentziana-gaussiana[26] (pseudo-Voigt) en una proporción 30-70% respectivamente, después de haber eliminado la línea base en forma de S.

2.8 Análisis elemental

Esta técnica se ha empleado para la determinación cuantitativa de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los materiales sintetizados en esta Tesis. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura entre 950 y 1100ºC. La presión, temperatura y volumen son parámetros que se controlan a lo largo de todo el proceso.

Los diferentes productos de combustión CO_2, H_2O y N_2, son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

A la hora de preparar muestras para esta técnica, es muy importante asegurarse de que no queden restos de disolventes e impurezas, por lo que las muestras se analizan tras haberlas tenido 24 horas en vacío. La muestras deben ser homogéneas, por ello es preferible en el caso de muestras sólidas que se encuentren molidas o trituradas para facilitar su combustión. No es necesaria una gran cantidad de muestra, siendo suficiente sólo 6 mg.

El equipo empleado se encuentra en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante. Se trata de un equipo modelo EA 1108-Elemental Analyser de la marca Carlo Erba Instruments.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.9 Análisis térmico

El análisis térmico agrupa una serie de técnicas en las cuales se sigue una propiedad de la muestra, en una determinada atmósfera, en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra es sometida a un programa de temperatura controlado. El programa de temperatura puede ser calentar o enfriar a una determinada velocidad, o mantener la temperatura constante, o una combinación de ambas. Al aplicar dicho programa de temperatura, la muestra puede sufrir cambios en su estructura y composición química como fusión, solidificación, cristalización, oxidación, descomposición, transición, expansión o sinterización, entre otros.

Mediante el análisis térmico se pueden determinar una gran cantidad de características de la muestra estudiada, entre otras, su estabilidad térmica, la cantidad de agua libre o agua ligada (de cristalización), la posible retención de disolventes, su

pureza, el punto de ebullición y de fusión, el calor de transición y específico, su inflamabilidad, transiciones vítreas, cambio de color con la temperatura, y en el caso de polímeros su control de calidad.

En esta Tesis sólo se han utilizado algunas de las técnicas dentro del campo del análisis térmico, estas han sido la Termogravimetría (TG), Termogravimetría Diferencial (DTG) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), que se pasan a describir sucintamente.

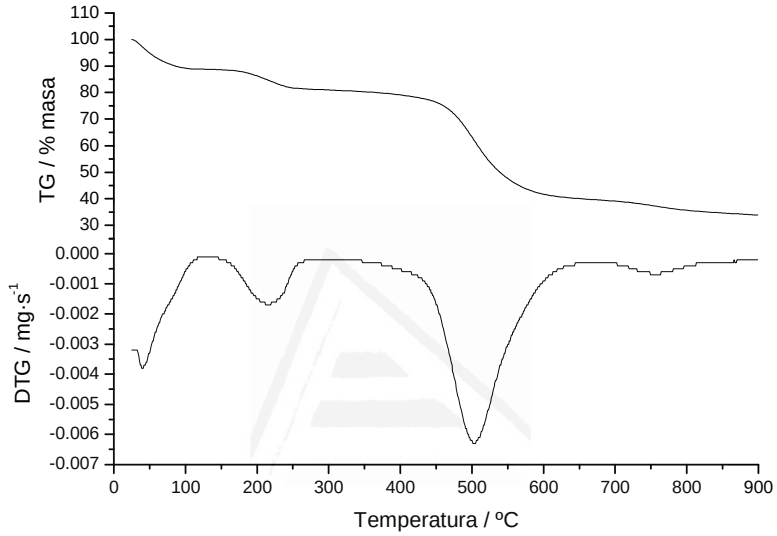


Figura 2.23: Forma típica de las curvas obtenidas mediante Termogravimetría y Termogravimetría Diferencial.

La Termogravimetría está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se le aplica un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La variación puede ser tanto una pérdida de masa como una ganancia, mientras que en la Termogravimetría Diferencial se mide la velocidad de variación de masa (dm/dt) en función de la temperatura. La ventaja de la Termogravimetría Diferencial es que permite observar más claramente donde se produce un proceso de pérdida o ganancia de masa, como se puede observar en la Figura 2.23 donde se muestra la forma típica de las curvas obtenidas. En ella se puede observar como cada pérdida de masa observada mediante la termogravimetría corresponde a un pico en Termogravimetría Diferencial, con el máximo situado en el punto de inflexión (de máxima pendiente) de la curva de la Termogravimetría.

La Calorimetría Diferencial de Barrido puede ser de flujo de calor o de potencia compensada. En el primer caso, se mide la variación en el flujo de calor entre la muestra y la referencia cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. En el segundo caso se mide la potencia que hay que aportar o retirar del sistema para que muestra y referencia se mantengan a la misma temperatura cuando la muestra se somete a un programa de temperatura en atmósfera controlada. Esta técnica cuantitativa permite obtener información de la temperatura a la cual tiene lugar un cambio energético y del calor involucrado en ese proceso, a partir de las curvas del flujo de calor en función de la temperatura registradas. Según el criterio utilizado en esta Tesis, los procesos endotérmicos aparecerán como picos hacia abajo mientras los procesos exotérmicos aparecerán como picos hacia arriba, como se puede observar en la Figura 2.24.

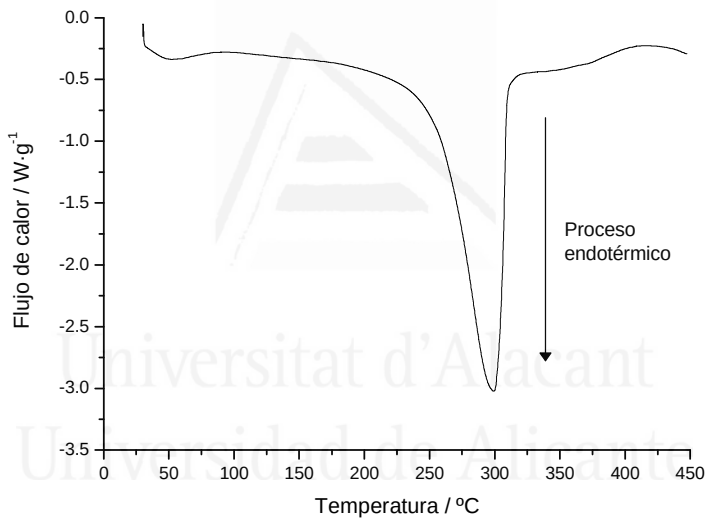


Figura 2.24: Forma típica de las curvas obtenidas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido.

Los equipos utilizados se encuentran en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante. Los estudios de termogravimetría y termogravimetría diferencial se han llevado a cabo en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e/LF/1600 en atmósfera de helio y con un programa de temperatura desde 25ºC a 900ºC con una velocidad de calentamiento de 10ºC/min, mientras que los ensayos de calorimentría diferencial de barrido se han realizado en un equipo TA Instruments Q100 con un programa de temperatura desde 30ºC a 450ºC con una velocidad de calentamentamiento de 10ºC/min, en atmósfera de nitrógeno.

2.10 Microbalanza electroquímica de cuarzo (EQCM)

El fundamento de la microbalanza electroquímica de cuarzo es la excitación mediante corriente alterna de un elemento piezoeléctrico, en este caso, un cristal de cuarzo, produciéndose una onda acústica que interacciona con el medio en contacto con ese cristal. El tipo de interacción, generalmente caracterizada a través de desplazamientos de fase y amplitud (dependiente de la frecuencia), es función de la composición y propiedades del medio en contacto. La onda acústica sólo se propaga durante una pequeña distancia en el medio en contacto, por lo que la respuesta está determinada predominantemente por las propiedades interfaciales, lo que resulta ideal para sistemas electroquímicos.

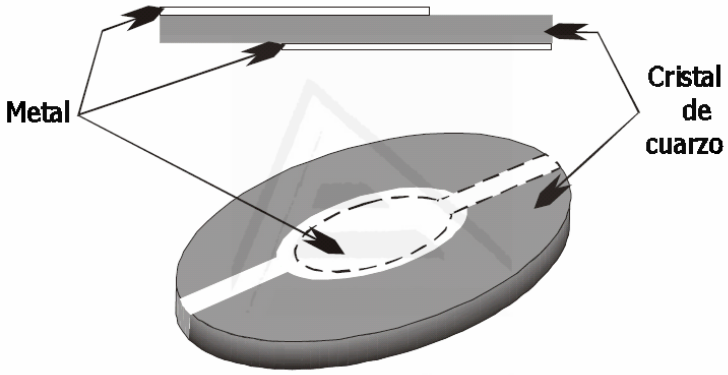


Figura 2.25: Esquema del electrodo utilizado en la microbalanza de cuarzo, formado por un cristal de cuarzo y dos depósitos metálicos en su caras.

Se pueden encontrar en forma muy detallada los principios de operación de este dispositivo en la bibliografía, pero aquí se presentarán de forma resumida para entender sus capacidades y limitaciones en sistemas electroquímicos. La microbalanza se dice que tiene dos tipos de funcionamiento según la rigidez y/o espesor del depósito sobre el cristal de cuarzo. El primero de ellos, el modo gravimétrico, en el que la microbalanza proporciona la masa de la película acústicamente delgada depositada sobre el cristal. Una película acústicamente delgada es aquella en que la combinación de espesor y rigidez del módulo de cizalla del material es tal, que la película se mueve de forma sincrónica con el resonador sin deformarse. El segundo modo de trabajo, modo viscoelástico, ocurre cuando sobre el resonador se deposita una capa gruesa o el material no es rígido, en este caso se obtienen las propiedades reológicas del material

depositado. La onda acústica deforma significativamente a la película, de manera que, el desplazamiento de las zonas externas presenta un desfase con respecto al del resonador (cristal de cuarzo). Este puede ser el modo en el que se comportan los adsorbatos en multicapa si son "suaves" o presentan propiedades plásticas debido a la presencia de algún tipo de disolvente o moléculas pequeñas.

En el modo gravimétrico, por las características de la película, se admite que la masa añadida por esta se puede considerar como un aumento de la masa del cuarzo. Esto es estrictamente cierto sólo cuando la capa es delgada, elástica y tiene la misma impedancia acústica que el cuarzo. En la práctica, la diferencia de impedancia acústica en general no es importante, en el caso de películas rígidas con una masa menor del 1% de la masa del cristal, lo que permite utilizar este modo en el estudio de la mayor parte de estudios interfaciales de películas rígidas o por ejemplo como sensor para controlar el espesor de las capas de metal depositadas mediante evaporación o sputtering. El cambio de masa en un sistema mecánico oscilatorio se puede detectar mediante el cambio en la frecuencia de resonancia del cristal, que viene dado por la ecuación de Sauerbrey:

$$\Delta f_s = \frac{-2nf_s^2}{\sqrt{\mu_Q \rho_Q}} \frac{\Delta m}{A} \qquad \textbf{Ec. 2.11}$$

donde Δf_s es el cambio en la frecuencia de resonancia (Hz), n es el número de armónico en el que se está utilizando al cristal, f_s es la frecuencia de resonancia del cristal (Hz) antes del depósito, μ_Q es el módulo de rigidez efectivo del cuarzo de valor $2{,}947 \cdot 10^{10}$ $N \cdot m^{-2}$, ρ_Q es la densidad del cuarzo de 2651 $Kg \cdot m^{-3}$, Δm es el aumento de masa y A es el área del electrodo.

En el caso de capas uniformes se puede calcular el espesor a partir de la masa por unidad de área obtenida de la expresión de Sauerbrey, dividiendo por la densidad de la película:

$$Espesor = \frac{\Delta m}{\rho_f} \qquad \textbf{Ec. 2.12}$$

En el modo gravimétrico, la adición de una mayor cantidad del mismo material o de una segunda capa de material rígido, se puede tratar de forma linealmente aditiva.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En la obtención de la ecuación de Sauerbrey se está realizando implícitamente la asunción de que el medio en el que se propaga la onda acústica no disipa energía. Durante mucho tiempo se pensó que la utilización de un cristal de cuarzo en un medio líquido produciría una disipación de energía tan grande que atenuaría la onda de cizalla y por tanto amortiguaría completamente la oscilación del cristal, impidiendo su uso. Pero se demostró que esto no era cierto, que aunque la amortiguación provocada por el líquido era importante no impedía su uso en líquidos. Este descubrimiento, supuso la posibilidad de la aplicación de la microbalanza a medios viscoelásticos para obtener información reológica, aunque el modelo matemático en este caso es bastante más complejo.

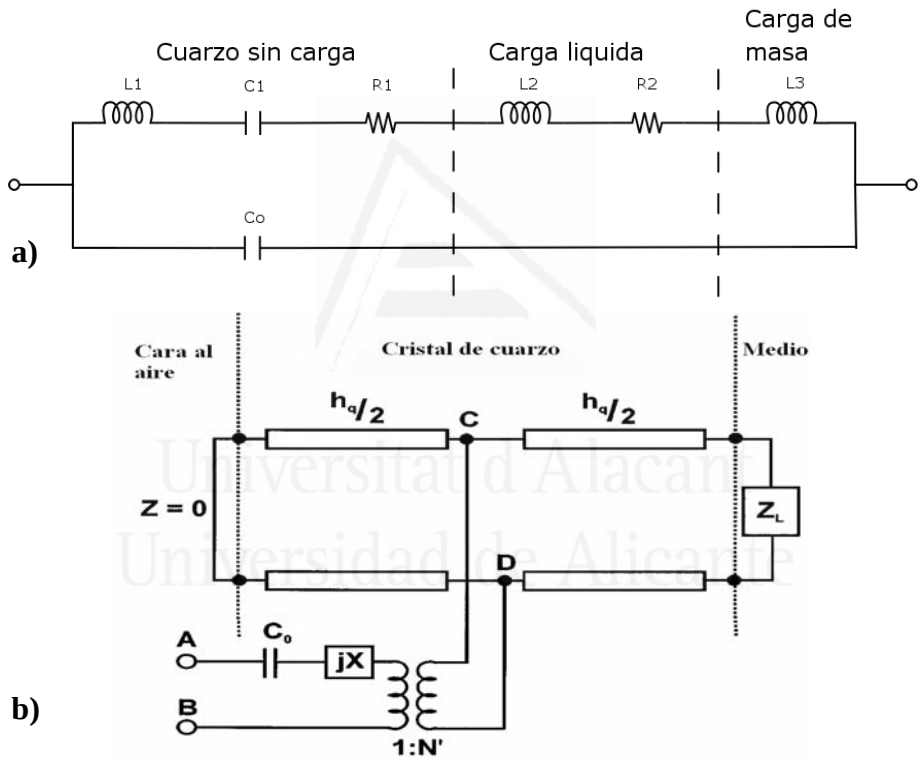


Figura 2.26: Circuitos eléctricos equivalentes para un cristal de cuarzo cargado. a) Modelo de elementos concentrados (LEM) y b) Modelo de líneas de transmisión (TLM).

Si antes se indicó que la presencia de varias capas en el modo gravimétrico se podía tratar de forma linealmente aditiva, en el modo viscoelástico, esto no es posible, puesto que el material directamente unido al resonador sufre deformación a través de su espesor, y el otro material sobre él, no sufrirá el mismo desplazamiento. Además la onda acústica que llegue a esa capa externa habrá sufrido un desplazamiento en la fase e importante atenuación, con respecto a la inicialmente generada en el resonador.

Una forma común para tratar este caso es utilizar métodos de impedancia, que no es mas que el cociente del potencial aplicado y la corriente respuesta del sistema a ese estímulo. En este caso, se mide la impedancia eléctrica, que se puede relacionar con la impedancia mecánica mediante el factor de acoplamiento electromecánico. Lo que se realiza es representar el sistema bajo estudio mediante un circuito eléctrico equivalente, en el que la combinación de resistencias, condensadores e inductores representan los componentes físicos del sistema. Estos componentes eléctricos tienen significado mecánico, esto es, las resistencias representan la pérdida de energía, los condensadores representan el almacenamiento de energía y los inductores representan la masa inercial. La estrategia general por tanto, es modelizar la respuesta eléctrica como un circuito eléctrico equivalente, para transformar esos componentes en sus equivalente mecánicamente. Se han utilizado comúnmente dos circuitos eléctricos equivalentes, el modelo de elementos concentrados (LEM), que incluye el modelo Butterworth-Van Dyke (BVD) para el cristal de cuarzo y el modelo de líneas de transmisión (TLM), cuyos esquemas se pueden ver en la Figura 2.26.

En el modelo TLM, hay dos puertos acústicos que representan las dos caras del cristal, una expuesta al aire (sin carga) y la otra con carga mecánica (esto es, la película y disolución electrolítica, que se representan a partir de ahora como Z_s). Los puertos acústicos están conectados mediante una línea de transmisión, que se encuentra conectada al circuito eléctrico por un transformador que representa el acoplamiento piezoeléctrico. Las expresiones matemáticas de este modelo presentan una cierta complejidad y puesto que no se ha llegado a utilizar este modelo en este trabajo no se entrará en más detalle, aunque se pueden encontrar en bibliografía[27].

El equipo utilizado en este trabajo ha sido una microbalanza de cuarzo SEIKO EG&G 917, conectada a un generador-potenciostato electrónico PAR 263, para una mayor precisión en los datos. Pero hubo que solventar un inconveniente electrónico, puesto que la microbalanza de cuarzo trabaja con sistema de tierra real y aplicando una corriente alterna, mientras que el generador-potenciostato lo hace mediante tierra virtual, aplicando un potencial al mismo electrodo que la microbalanza coloca a tierra. Para solucionar este problema y proteger el sistema del resonador de la microbalanza, se ha colocado un condensador que impide que la corriente continua del generador-potenciostato circule a través del circuito del resonador, pero que no evita la circulación

de la corriente alterna de la microbalanza, como se puede observar en el esquema de conexiones que se muestra en la Figura 2.27.

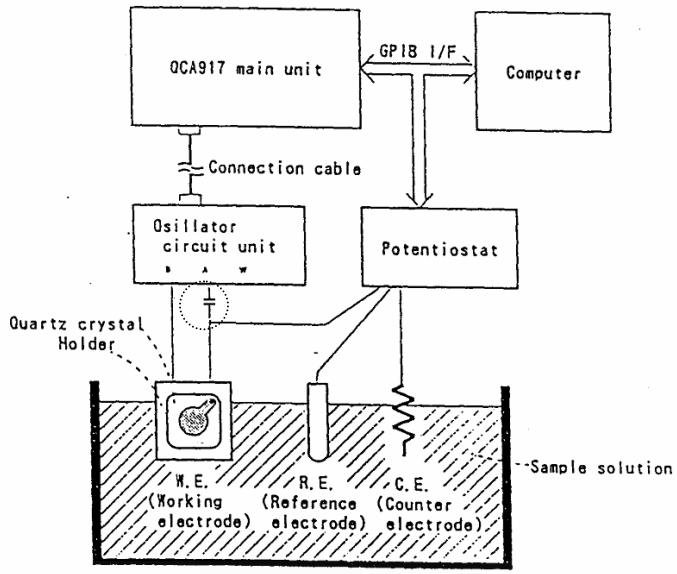


Figura 2.27: Esquema de conexión del generador-potenciostato y la microbalanza de cuarzo. El círculo de puntos indica la posición del condensador de desacoplamiento.

La microbalanza de cuarzo utilizada proporciona, por un lado el cambio de frecuencia producido que es proporcional a la pérdida/ganancia de masa por parte del electrodo, y también proporciona el valor de admitancia[28]. La admitancia es una magnitud relacionada con el cambio de viscosidad, por lo que un cambio importante en la admitancia nos indica que podemos estar pasando al régimen viscoelástico durante el experimento que estemos desarrollando. La admitancia se puede relacionar con el valor de resistencia de los circuitos equivalentes según la ecuación 2.13 y la Tabla 2.2:

$$R = \frac{10^6 A}{\textbf{Admitancia}} + B \qquad \textbf{Ec. 2.13}$$

Escala ganancia	A	B
Alta	1,09	162
Media	0,62	107
Baja	0,372	36,3

Tabla 2.2: Valor de las constantes empleadas en la ecuación 2.13 según la escala de ganancia empleada.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.11 Métodos experimentales

A continuación se describe de forma breve el procedimiento experimental seguido para realizar el pretratamiento de los electrodos, limpieza de las diferentes células empleadas, cálculos de cargas voltamétricas, medidas de conductividad y solubilidad.

2.11.1 Pretratamiento para la limpieza de los electrodos de platino

Tanto en las experiencias de voltametría cíclica como de IR-in situ, se realizó un tratamiento térmico al electrodo de trabajo con el fin de obtener una superficie limpia y ordenada. Este tratamiento térmico, propuesto por J. Clavilier[29,30] y col. para monocristales de platino consiste en calentar el electrodo de platino en una llama de propano/aire durante unos segundos a una temperatura cercana a los 1300ºC, dejándolo enfriar luego hasta unos 300ºC al aire para luego protegerlo de la contaminación atmosférica con una gota de agua ultrapura. Esta temperatura de 300ºC es lo suficientemente baja como para que al contacto con la gota de agua a temperatura ambiente no provoque tensiones que puedan dañar el cristal, pero lo suficientemente alta como para conseguir la oxidación catalítica de cualquier impureza presente sobre la superficie del electrodo.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.11.2 Procedimiento de limpieza de las células empleadas

Para la realización correcta de las experiencias tanto en voltametría, como en IR-in situ y Raman-in situ es necesario un alto nivel de limpieza, para ello se sigue el siguiente procedimiento:

- Se introduce todo el material de vidrio o teflón en una disolución ácida de permanganato potásico concentrado, durante 10-12 horas. En el caso de la ventana prismática de CaF_2 utilizada en los experimentos de IR-in situ se utiliza disolución básica de permanganato potásico para no dañarla.
- Transcurrido ese tiempo, se lava el material con una disolución ácida de agua oxigenada, a fin de eliminar el dióxido de manganeso, que puede haber precipitado, al oxidar el permanganato la posible materia orgánica presente.

- Finalmente se lava y hierve el material con agua ultrapura varias veces.

En el caso de que aún realizado el procedimiento anterior se observe la presencia de alguna impureza, se ha limpiado el material de vidrio hirviéndolo con ácido sulfúrico concentrado durante varias horas, lavando e hirviendo repetidamente con agua ultrapura.

2.11.3 Medida de conductividad en sólidos

Para medir la conductividad en sólidos se pueden emplear diferentes métodos, entre ellos medidas de 2 y 4 puntas. El método más sencillo es de las 2 puntas, en este se introduce un voltaje entre las dos puntas de medición y se obtiene la resistencia, pero este método adolece de varios problemas entre otros, que se debe conocer la geometría de la pieza, además al aplicar el voltaje entre las puntas de medición se produce polarización en la zona de contacto y también la alta resistencia que suelen tener los contactos de las puntas puede provocar errores importantes en los valores medidos. Por todo lo anterior el método elegido para realizar las medidas de conductividad ha sido el método de las cuatro puntas o de Van der Pauw[31]. La muestra debe ser uniforme y delgada, puede tener una forma arbitraria pero no debe tener agujeros, islas no conductoras o inclusiones, situando los contactos en la periferia de la muestra. Otros factores a tener en cuenta a la hora de realizar las medidas es que el diámetro medio de los contactos (D) y el espesor de la muestra (d) tiene que ser mucho menor que la distancia entre las puntas (L), siendo el error relativo introducido por el hecho de que D no sea nulo del orden de D/L. Las muestras utilizadas en las mediciones realizadas fueron pastillas de material puro preparadas con prensa hidráulica y una presión de 10 $Tn \cdot cm^{-2}$, de un diámetro de 1 cm y espesor de nunca menor de 0.5 mm.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En este método, las puntas se pueden disponer en línea, en cuadrado como en la Figura 2.28 o cualquier otra disposición. En este caso se pasa una corriente entre dos de los contactos, mientras que se mide simultáneamente la diferencia de potencial entre los otros dos.

De esta manera se pueden obtener hasta ocho valores de voltaje si pasamos la intensidad cada vez en los dos sentidos entre cada dos puntas. Estas dos medidas nos

permiten comprobar que la muestra es uniforme y que no existe ningún problema en los contactos. De esta manera se obtienen por tanto también ocho valores de resistencia para cada muestra estudiada:

$$R_{21,34} = V_{34}/I_{21} \qquad \textbf{Ec. 2.14}$$

$$R_{12,43} = V_{43}/I_{12} \qquad \textbf{Ec. 2.15}$$

$$R_{32,41} = V_{41}/I_{32} \qquad \textbf{Ec. 2.16}$$

$$R_{23,14} = V_{14}/I_{23} \qquad \textbf{Ec. 2.17}$$

$$R_{43,12} = V_{12}/I_{43} \qquad \textbf{Ec. 2.18}$$

$$R_{34,21} = V_{21}/I_{34} \qquad \textbf{Ec. 2.19}$$

$$R_{14,23} = V_{23}/I_{14} \qquad \textbf{Ec. 2.20}$$

$$R_{41,32} = V_{32}/I_{41} \qquad \textbf{Ec. 2.21}$$

A partir de estos ocho valores de resistencia se obtienen las llamadas resistencias características de la muestra[32]:

$$R_A = (R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21})/4 \qquad \textbf{Ec. 2.22}$$

$$R_B = (R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32})/4 \qquad \textbf{Ec. 2.23}$$

A partir de las resistencias características y mediante la ecuación de Van der Pauw se puede calcular la resistividad (que no es más que la inversa de la conductividad), conociendo el espesor de la muestra (d), mediante algún sistema iterativo de cálculo.

$$\exp\left(\frac{-\pi \cdot d \cdot R_A}{R_S}\right) + \exp\left(\frac{-\pi \cdot d \cdot R_B}{R_S}\right) = 1 \qquad \textbf{Ec. 2.24}$$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

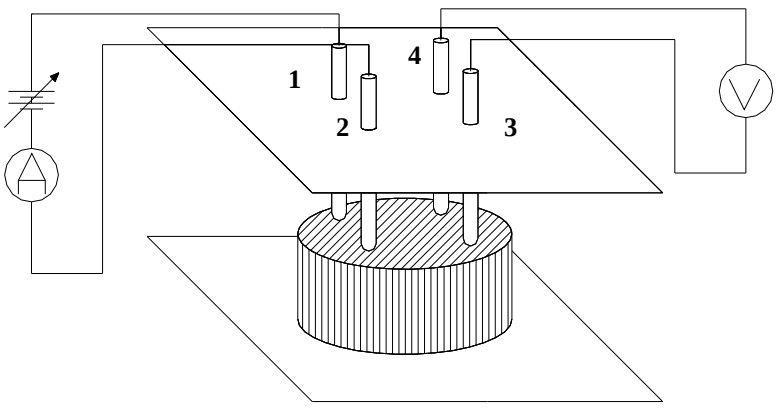


Figura 2.28: Esquema del sistema utilizado para realizar las mediciones de conductividad.

En el caso de que las puntas se encuentren igualmente distanciadas y que el valor de las resistencias características sea el mismo, la ecuación anterior se puede simplificar, obteniendo una expresión directa para obtener la resistividad y por tanto la conductividad.

$$\frac{\pi \cdot d \cdot R_{AB}}{\ln(2)} = R_S \qquad \textbf{Ec. 2.25}$$

2.11.4 Solubilidad

La determinación de la solubilidad de los materiales sintetizados en este trabajo se ha realizado, siguiendo el siguiente procedimiento. Se pulverizó la muestra mediante mortero, y se añadió a una cantidad medida con precisión del disolvente a utilizar. Tras agitar y utilizar ultrasonidos durante una hora para conseguir la concentración de saturación en el disolvente, se filtra la muestra mediante un papel de filtro previamente pesado. Se seca el filtro colocándolo en vacío durante al menos 24 horas, y se vuelve a pesar, para así obtener la masa de muestra que no se ha disuelto.

2.12 Disoluciones, reactivos y electrodos utilizados

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El agua utilizada para la preparación de las disoluciones se obtuvo de un sistema Elga Labwater Purelab Ultra de la compañía Veolia Water con una resistividad de 18,2 MΩ·cm, aunque en algunas experiencias de IR-in situ también se ha empleado agua deuterada Uvasol® con un grado de pureza superior a 99,9% de la casa Merck. Como electrolitos soporte se emplearon disoluciones de $HClO_4$, preparadas a partir del ácido concentrado de calidad suprapur, suministrado, también, por la casa Merck.

Las disoluciones de trabajo se desoxigenaron antes del comienzo de las experiencias burbujeando, durante unos 20 minutos, gas argón o nitrógeno suministrado por Air Líquide. Los reactivos utilizados han sido anilina, orto-, meta- y para-aminofenol, 2,3-, 2,4- y 2,5-diaminofenol y ácido 2-aminotereftálico de calidad para síntesis.

Se han utilizado diferentes materiales metálicos como platino y oro y carbonosos como carbón vítreo y grafito. Los electrodos metálicos son policristalinos elaborados

según el procedimiento desarrollado por Clavilier[7], utilizando para su fabricación hilo de pureza (99.95%) de la casa Platecxis y diámetro de 0.5 mm. Por su parte los electrodos carbonosos se han preparado a partir de varillas de 0,3 cm de diámetro de carbón vítreo CV25 y grafito Ellor+35 de la casa Carbone Lorraine, mediante pulido mediante distintos papeles de lija de grano cada vez más fino (nº 600 y 1200), y posteriormente pulidos con suspensiones de diamante con tamaño de partícula 1 y 0,25 μm, lavando con abundante agua ultrapura en cada cambio de papel de lija o suspensión de diamante. Finalmente se realiza un lavado en ultrasonidos con agua ultrapura durante al menos 5 minutos, para eliminar cualquier resto de carbón o diamante incrustado que pueda quedar sobre la superficie, sin realizar ningún otro tipo de procedimiento electroquímico de activación.

2.13 Referencias

1 A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Nueva York, 2001.

2 G.G. Will, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 451.

3 J. Clavilier, en Electrochemical Surface Science, Ed. American Chemical Society, Washington, DC. 1988.

4 E. Morallón, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 1993.

5 C. Quijada, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 1997.

6 F. Huerta, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 1999.

7 J. Clavilier, Tesis Doctoral. Universidad de Paris, 1968.

8 A. Rodes, Tesis Doctoral. Universidad de Alicante, 1991.

9 B.C. Smith, Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, CRC Press, Boca Raton, 1996.

10 R.J. Nichols, IR Spectroscopy of Molecules at the Solid-Solution Interface en Adsorption of Molecules at Metal Electrodes, VCH Publishers Inc., Nueva York, 1992.

11 T. Iwasita, F.C. Nart, Progress in Surface Science 55 (1997) 271.

12 T. Iwasita, F.C. Nart, W. Vielstich, Ber. Bunsenges Phys. Chem., 94 (1990) 1030.

13 http://infrared.als.lbl.gov/IRwindows.html

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

14 R.G.J. Greenler, J. Chem. Phys., 44 (1966) 310.

15 J.M. Pérez, Apuntes asignatura Curso de Doctorado "Espectroscopía Raman confocal", curso 2002-2003.

16 Z. Tian, B. Ren, D. Wu. J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 9463.

17 C.N. Rao, Espectroscopía ultravioleta y visible, Editorial Alambra, 1970, Madrid.

18 http://www.cem.msu.edu/%7Ereusch/VirtualText/Spectrpy/spectro.htm

19 J.D. Ingle, S.R. Crouch, Spectrochemical Analysis, Prentice Hall, 1988, Englewood Cliffs (USA).

20 D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, Fundamentals of analytical chemistry 8th ed., Thomson-Brooks/Cole, 2004, Australia.

21 http://probes.invitrogen.com/handbook/

22 H.J. Salavagione, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Río Cuarto (Argentina), 2003.

23 R.H. Muller en Advances in electrochemistry and electrochemical engineering, vol. 9, John Wiley & Sons, New York, 1973.

24 R. Kötz, C. Barbero, O. Haas, J. Electroanal. Chem., 296 (1990) 37.

25 E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, Advances in Polymer Science, 106 (1993) 135.

26 D. Briggs, Surface análisis of polymers by XPS and static SIMS, Cambridge University Press, 1998, Cambridge.

27 R. Lucklum, D. Soares, K. Kanazawa en Piezoelectric Transducers and Applications, Ed. A. Arnau, Springer-Verlag, Berlin (2004).

28 J. Charlier, C. Bureau, G. Lecayon, J. Electroanal. Chem. 465 (1999) 200.

29 J. Clavilier, J. Electroanal. Chem., 107 (1980) 211.

30 J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, J. Electroanal. Chem., 107 (1980) 205.

31 L. J. Van der Pauw, *Philips Research Report*, 13 (1) (1958) 1.

32 http://www.eeel.nist.gov/812/effe.htm#vand

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 3:

OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ISÓMEROS DEL AMINOFENOL Y DI-AMINOFENOL EN MEDIO ÁCIDO. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS FORMADOS.

Universidad de Alicante

ÍNDICE DE CONTENIDOS

3.1 Oxidación electroquímica de los isómeros del aminofenol..... 85
3.1.1 Oxidación del isómero p-aminofenol 85
3.1.2 Oxidación del isómero m-aminofenol 89
3.1.3 Oxidación del isómero o-aminofenol 92
3.2 Oxidación electroquímica de los isómeros del di-aminofenol. 97
3.2.1 Oxidación del isómero 2,3-diaminofenol 97
3.2.2 Oxidación del isómero 2,4-diaminofenol. 102
3.2.3 Oxidación del isómero 2,5-diaminofenol. 106
3.3 Caracterización de los polímeros obtenidos. 111
3.3.1 Caracterización del poli(o-aminofenol) (POAP). 111
3.3.1.1 Estudio de la estructura del POAP. 111
3.3.1.2 Estudio de los procesos redox del POAP. 115
3.3.1.3 Estudio gravimétrico de la polimerización e intercambio iónico del POAP. 125
3.3.1.3.1 Estudio gravimétrico de la polimerización del POAP. 125
3.3.1.3.2 Estudio gravimétrico del intercambio iónico del POAP. 131
3.3.2 Caracterización del poli(m-aminofenol) (PMAP). 135
3.3.2.1 Caracterización estructural. 135
3.3.2.2 Estudio gravimétrico del depósito de PMAP. 136
3.3.3 Caracterización del poli(2,3-diaminofenol) (P23DAP). 138
3.3.3.1 Estudio gravimétrico de la polimerización del P23DAP. 138
3.4 Conclusiones..... 140
3.5 Referencias 142

3.1 Oxidación electroquímica de los isómeros del aminofenol

El estudio de la oxidación electroquímica de los 3 isómeros del aminofenol se realizó en idénticas condiciones, utilizando como medio una disolución acuosa 1 M en $HClO_4$ y con una concentración del monómero de $5 \cdot 10^{-3}$ M. Para la caracterización se han utilizado principalmente dos técnicas: la voltametría cíclica y la espectroscopía FTIR in situ.

3.1.1 Oxidación del isómero p-aminofenol

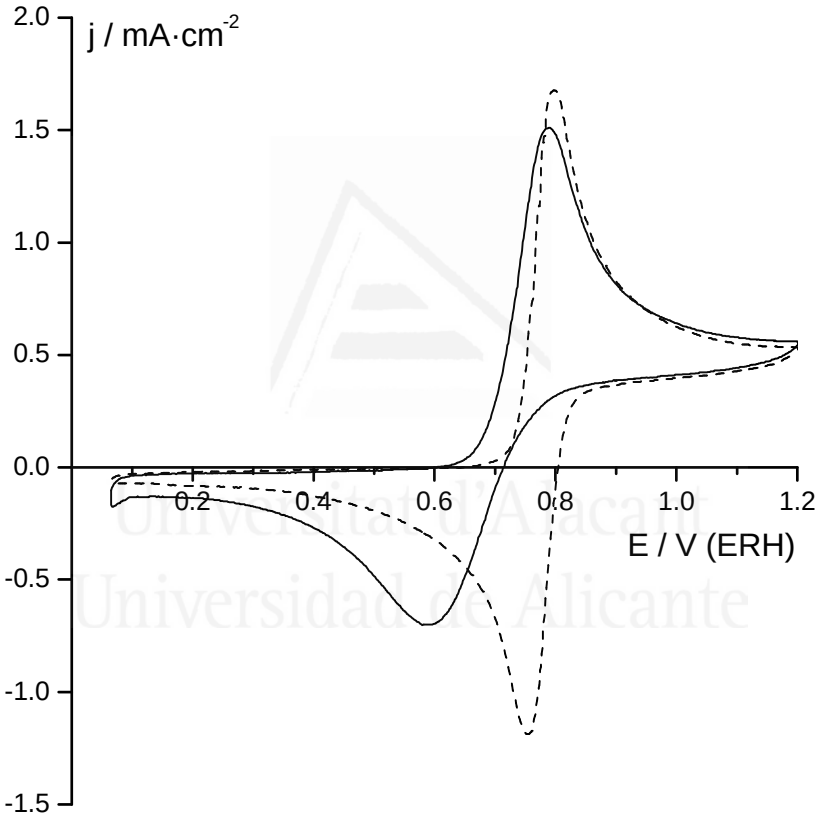


Figura 3.1: Voltagrama tras 15 ciclos para un electrodo de Pt sumergido en una disolución de 1 M $HClO_4$ + $5 \cdot 10^{-3}$ M p-aminofenol (línea discontinua) y en una disolución de 1 M $HClO_4$ + $5 \cdot 10^{-3}$ M hidroquinona (línea continua) a una velocidad de 50 $mV \cdot s^{-1}$.

En la Figura 3.1 en línea discontinua, se puede observar el voltagrama obtenido con un electrodo de Pt policristalino en una disolución de p-aminofenol en las condiciones indicadas anteriormente. En estas experiencias, siempre se introduce el electrodo a potencial controlado, en este caso 0,20 V vs. ERH y luego se comienza el

ciclado hacia valores de potencial más positivos. El voltagrama obtenido en el primer ciclo presenta un pico prácticamente reversible aproximadamente en 0,80 V con su correspondiente pico de reducción en 0,75 V. Al continuar ciclando el potencial entre 0,06 y 1,20 V no se modifica la forma del voltagrama obtenido. Este comportamiento sugiere que se está produciendo una reacción electroquímica reversible en disolución sin la formación de polímero sobre la superficie del electrodo.

El par redox que aparece en el voltagrama es muy similar al obtenido con un electrodo de Pt en la oxidación de la hidroquinona en las mismas condiciones, como se puede observar en la Figura 3.1 en línea continua. La oxidación de la hidroquinona a p-benzoquinona ocurre en un potencial 10 mV inferior a la oxidación del p-aminofenol, mientras que la reducción aparece desplazada 150 mV a valores de potencial menos positivos. Por ello, aún teniendo en cuenta estas diferencias, la posibilidad de obtener el par hidroquinona/benzoquinona como el producto de hidrólisis del p-aminofenol no se puede descartar como ya se ha propuesto anteriormente por otros autores.[1-3]

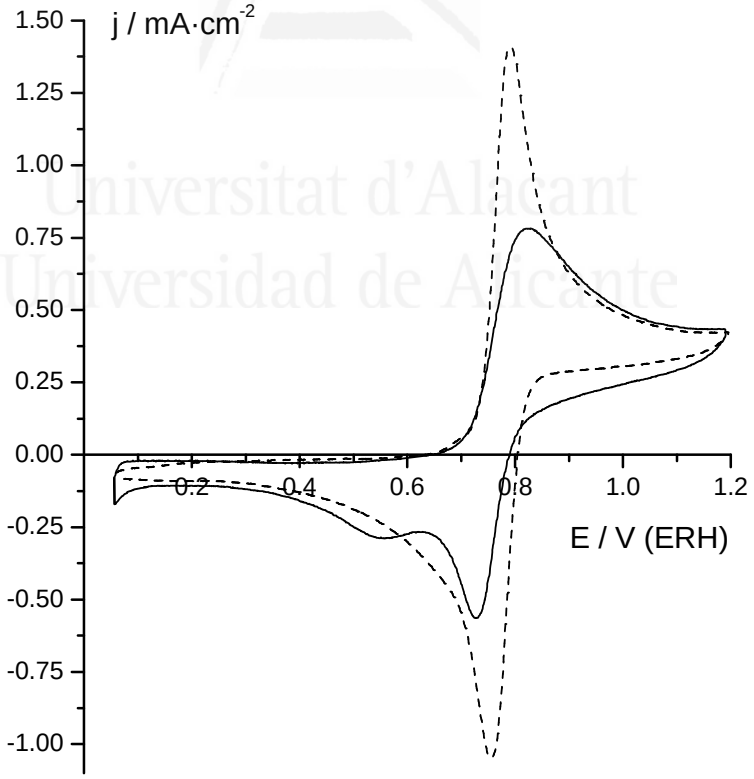


Figura 3.2: Voltagramas para un electrodo de Pt sumergido en una disolución 1 M $HClO_4$ + $5 \cdot 10^{-3}$ M p-aminofenol (línea discontinua) y tras 6,5 h de oxidación a potencial constate a 1,20 V (línea continua).

Para comprobar esta posibilidad se realizó la oxidación masiva de la disolución anterior manteniendo el electrodo de Pt, a potencial constante de 1,2 V durante 6,5 h tomando voltagramas cada cierto tiempo para comprobar los posibles cambios en el perfil voltamétrico. La Figura 3.2 muestra los voltagramas inicial (línea punteada) y tras 6,5 h a potencial de 1,20 V (línea continua). Se puede observar que al transcurrir 6,5 h, desciende la intensidad de los picos de oxidación/reducción correspondientes al p-aminofenol, la cantidad de productos formados es lo suficientemente elevada como para observar un claro pico de reducción alrededor de 0,55 V. En esta zona de potencial es donde aparece el pico de reducción del par hidroquinona/benzoquinona (Fig. 3.1 línea continua), además, el pico de oxidación aumenta de anchura probablemente debido a que se solapa la respuesta de ambas especies.

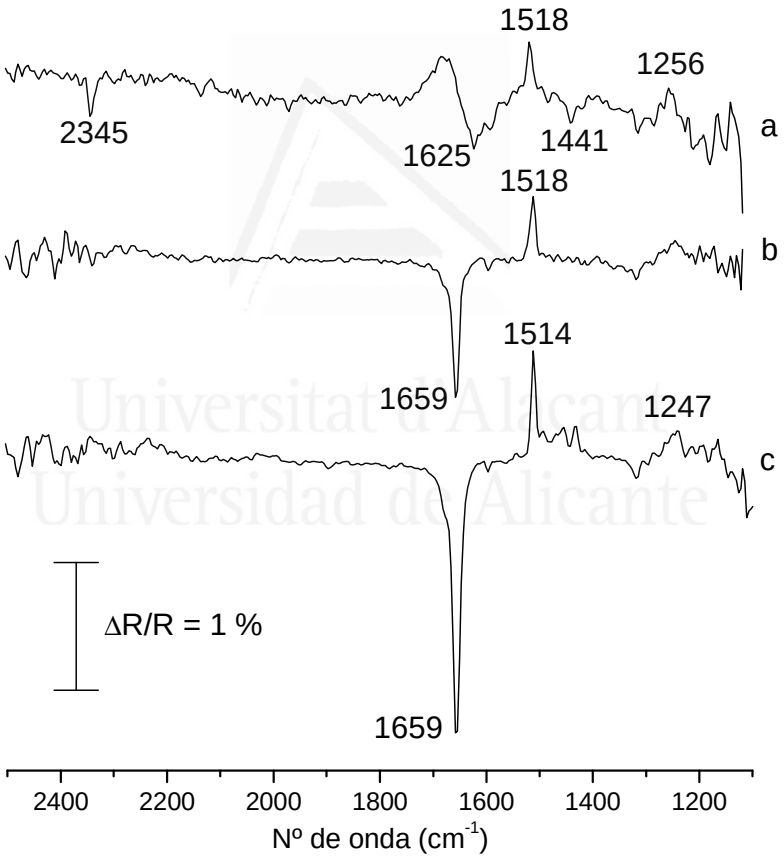


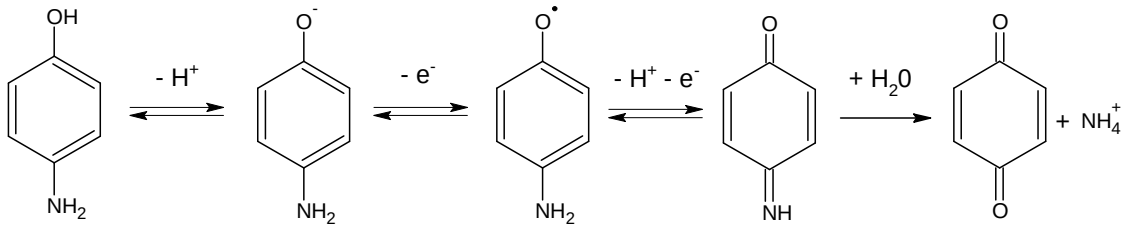
Figura 3.3: Espectros FTIR para un electrodo de platino en una disolución 1 M $HClO_4$ y $5 \cdot 10^{-3}$ M p-aminofenol (a) agua y (b) agua deuterada. (c) Espectro obtenido en una disolución 1 M $HClO_4$ y $5 \cdot 10^{-3}$ M hidroquinona en agua deuterada. Espectros obtenidos con luz polarizada p, tomando 100 interferogramas, con potencial referencia de 0,40 V y potencial de muestra de 1,00 V vs. ERH.

La Figura 3.3 muestra los espectros de FTIR in situ obtenidos para un electrodo de platino en las mismas condiciones empleadas anteriormente en voltametría, 1 M $HClO_4$ y $5 \cdot 10^{-3}$ M p-aminofenol, utilizando tanto agua como agua deuterada. En este caso el electrodo se introduce a un potencial controlado de 0,40 V vs. ERH, y es presionado contra el prisma de CaF_2 obteniéndose el espectro referencia a dicho potencial. Es entonces cuando se aumenta el potencial hasta llegar a un 1,00 V y se toma el espectro muestra. De esta forma el espectro obtenido contiene la información de la reacción redox que sufre el p-aminofenol en disolución.

La Figura 3.3.a corresponde al espectro obtenido en agua, observándose claramente dos bandas positivas en 1518 y 1256 cm^{-1}. La banda en 1518 cm^{-1} puede ser asignada a la tensión C=C de los anillos aromáticos y la banda en 1256 cm^{-1} a la deformación O-H y tensión C-O de los fenoles[4]. El carácter positivo de estas bandas supone que están desapareciendo estas especies al potencial de 1,00 V. También se puede observar una banda negativa en 2345 cm^{-1}, correspondiente a la formación de CO_2 en la disolución como consecuencia de la oxidación del p-aminofenol en este medio. Además se observa una banda negativa en 1625 cm^{-1}, pero esta zona del espectro cercana a 1640 cm^{-1} se encuentra interferida por la banda de absorción del agua. De ahí que se halla realizado la misma experiencia en agua deuterada. Finalmente se puede observar una banda negativa en 1441 cm^{-1}, cuya asignación no está clara.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

La Figura 3.3.b es el resultado de realizar el mismo experimento pero utilizando agua deuterada, observándose una banda negativa muy clara en 1659 cm^{-1}. Esta banda se puede asignar tanto a la tensión C=O de las quinonas pero también a la tensión C=N de las iminas[4], en cualquier caso, estos grupos aparecen como consecuencia de la oxidación del p-aminofenol. Por tanto el mecanismo propuesto para la oxidación del p-aminofenol hacia quinonaimina se muestra en el Esquema 3.1.



Esquema 3.1: Etapas de la oxidación del p-aminofenol a p-benzoquinona y amoniaco en medio ácido.

Distintos autores[1-3] han propuesto que la oxidación electroquímica del p-aminofenol en medio ácido está acoplada con una reacción química lenta de hidrólisis, proporcionando la p-benzoquinona como producto final (Esquema 3.1). Para comprobar si las bandas observadas en los espectros FTIR son debidas a este producto de hidrólisis, también se obtuvo el espectro de la hidroquinona en idénticas condiciones de concentración y potencial, mostrado en la Figura 3.3.c.

El espectro de la Figura 3.3.c es muy similar al obtenido en el caso del p-aminofenol, mostrando una banda positiva en 1514 cm^{-1} correspondiente a la desaparición del enlace C=C del anillo aromático y una banda negativa en 1659 cm^{-1} que indica la formación del grupo carbonilo de la p-benzoquinona. En estas condiciones es posible asignar la banda en 1441 cm^{-1} que aparece en el espectro de la Figura 3.3.a a la formación ión amonio en la disolución ácida como se muestra en el Esquema 3.1.

Por tanto, se puede concluir que los productos finales de la oxidación del p-aminofenol en medio ácido son p-benzoquinona, CO_2 e ión amonio. No se observa ningún tipo de polímero sobre la superficie del electrodo. Esto, nos indica que el catión radical producido mediante oxidación electroquímica del p-aminofenol, no puede acoplarse con un monómero libre, mediante sustitución electrofílica cabeza-cola, porque la posición "para" del anillo está bloqueada. Por ello, la ruta preferida es la formación de p-quinonaimina que está estabilizada por la conjugación extendida.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3.1.2 Oxidación del isómero m-aminofenol

La Figura 3.4 muestra la respuesta voltamétrica de un electrodo de platino en una disolución 1 M $HClO_4$ y $5 \cdot 10^{-3}$ M m-aminofenol. En el primer ciclo se observa un pico de oxidación en 1,1 V vs. ERH sin su correspondiente pico de reducción en el barrido hacia potenciales menos positivos. En el segundo ciclo se observa que la corriente de oxidación ha disminuido drásticamente con respecto al primer barrido y que inhibe la posterior oxidación del m-aminofenol, indicando la formación de una película sobre la superficie del electrodo. Al seguir ciclando, se observa como cada vez desciende más la corriente de oxidación. En el ciclo quincuagésimo se extrae el electrodo de la disolución, se lava con abundante de agua para eliminar cualquier resto de monómero de la superficie y se registra su respuesta voltamétrica en una célula con electrolito soporte. El voltagrama así obtenido se muestra en la Figura 3.5 (línea continua).

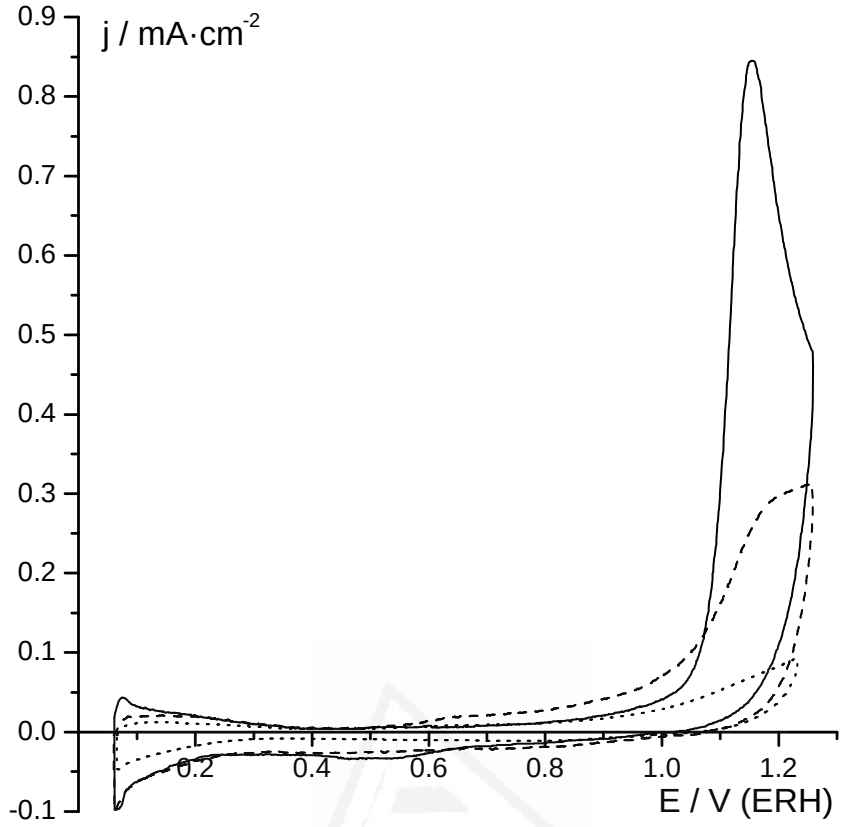


Figura 3.4: Voltagramas cíclicos obtenidos para una electrodo de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$ y $5 \cdot 10^{-3}$ M m-aminofenol a una velocidad de 50 $mV \cdot s^{-1}$. El primer ciclo se presenta en línea continua, el segundo en línea discontinua y el ciclo quincuagésimo en línea punteada.

Universidad de Alicante

En dicha Figura 3.5 se presenta además la respuesta voltamétrica del electrodo de Pt "limpio" tras el tratamiento térmico (línea discontinua). La principal diferencia entre ambos perfiles voltamétricos se encuentra en el bloqueo de la zona de adsorción-desorción que ocurre entre 0,06 y 0,50 V y también la disminución de la carga de la oxidación superficial que se produce en el electrodo limpio. Ambas diferencias confirman la formación de una película polimérica de carácter no electroactiva.

Para analizar las especies producidas durante la oxidación de m-aminofenol se realizó el espectro FTIR, que se muestra en la Figura 3.6. Al igual que en el caso del p-aminofenol tras el tratamiento de limpieza del electrodo de Pt, se introduce en la célula a potencial controlado de 0,20 V y se tomaron 100 interferogramas, aumentando de forma escalonada el potencial y tomando los espectros muestra a cada potencial.

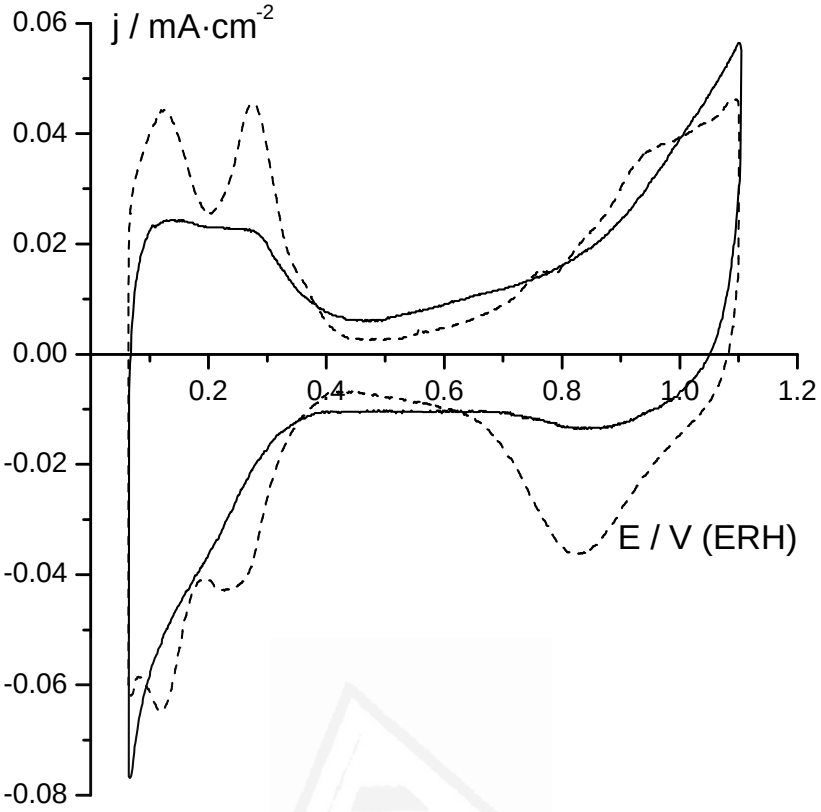


Figura 3.5: En línea continua se muestra el voltagrama estacionario para un electrodo de Pt cubierto por la película polimérica creada tras 50 ciclos. En línea discontinua voltagrama estacionario para un electrodo de Pt limpio, ambos en 1 M $HClO_4$ y 50 $mV \cdot s^{-1}$.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En la Figura 3.6 se muestran los espectros obtenidos para 1,00 y 1,20 V como potenciales de muestra. Cuando el potencial es 1,00 V (Figura 3.6.a) no se observan bandas claras en el espectro, mientras que a 1,20 V (Figura 3.6.b) si que se observan dos bandas positivas en 1498 y 1295 cm^{-1}. La banda en 1498 cm^{-1} se puede asignar a la tensión C=C de anillos aromáticos mientras que la banda en 1295 cm^{-1} se asocia a la tensión C-O del grupo alcohol[4]. El carácter positivo de estas bandas indica la desaparición de estas especies a este potencial. También se observa una clara banda negativa en 2345 cm^{-1} correspondiente a la formación de CO_2 en disolución producida durante la oxidación de m-aminofenol. En la zona de 1630 cm^{-1} hay una banda pequeña y mal definida debida a la interferencia producida por la absorción del agua, por lo que se repitió el experimento utilizando agua deuterada (Figura 3.6.c), observándose las mismas bandas antes indicadas, es decir, dos bandas positivas en 1496 cm^{-1} correspondiente al C=C del anillo aromático y 1226 cm^{-1} correspondiente al grupo

alcohol, pero se observa la aparición de dos nuevas bandas en la zona entre 1700 y 1600 cm^{-1}. Estas son, una banda negativa en 1659 cm^{-1} que puede ser asociada a la tensión C=O de las quinonas que se producen en la oxidación del m-aminofenol, y una banda positiva en 1615 cm^{-1} que puede ser asignada a la deformación N-H de las aminas aromáticas, y que, por tanto, están desapareciendo durante la oxidación.

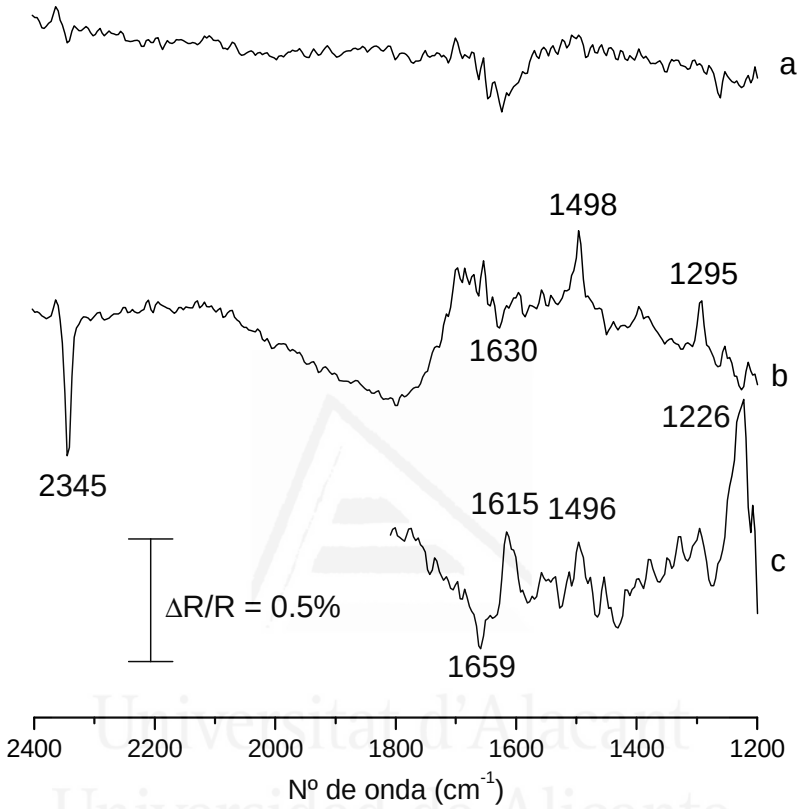


Figura 3.6: Espectros FTIR de un electrodo de platino en una disolución 1 M $HClO_4$ y $5 \cdot 10^{-3}$ M m-aminofenol. (a) Potencial de muestra 1,00 V (b) Potencial de muestra 1,20 V (c) Potencial de muestra 1,20 V y agua deuterada. Espectros obtenidos con luz polarizada p, tomando 100 interferogramas y el potencial referencia es 0,20 V vs. ERH.

En vista de lo anterior se puede afirmar que durante la oxidación del m-aminofenol, los principales productos solubles son quinonas y CO_2.

3.1.3 Oxidación del isómero o-aminofenol

La Figura 3.7 muestra los voltagramas para un electrodo de platino en una disolución 1 M $HClO_4$ y $5 \cdot 10^{-3}$ M de o-aminofenol. Como se puede observar, durante el primer barrido hacia potenciales más positivos, aparece un pico de oxidación en 0,86 V

con un pico de reducción a 0,55 V cuando realizamos el barrido hacia potenciales menos positivos. En el segundo barrido, aparece un nuevo pico de oxidación situado en 0,53 V que está relacionado con el pico de reducción situado en 0,55 V. Este par redox (0,55-0,53 V) se ha asignado por otros autores[5] al dímero formado por acoplamiento cabeza-cola, 4-amino,2',3-dihidroxifenilamina como consecuencia de la oxidación del o-aminofenol. Este par redox desaparece al agitar la disolución en las cercanías del electrodo, confirmando su asignación a una especie en disolución. Además, dicho par redox desaparece con el número de ciclos.

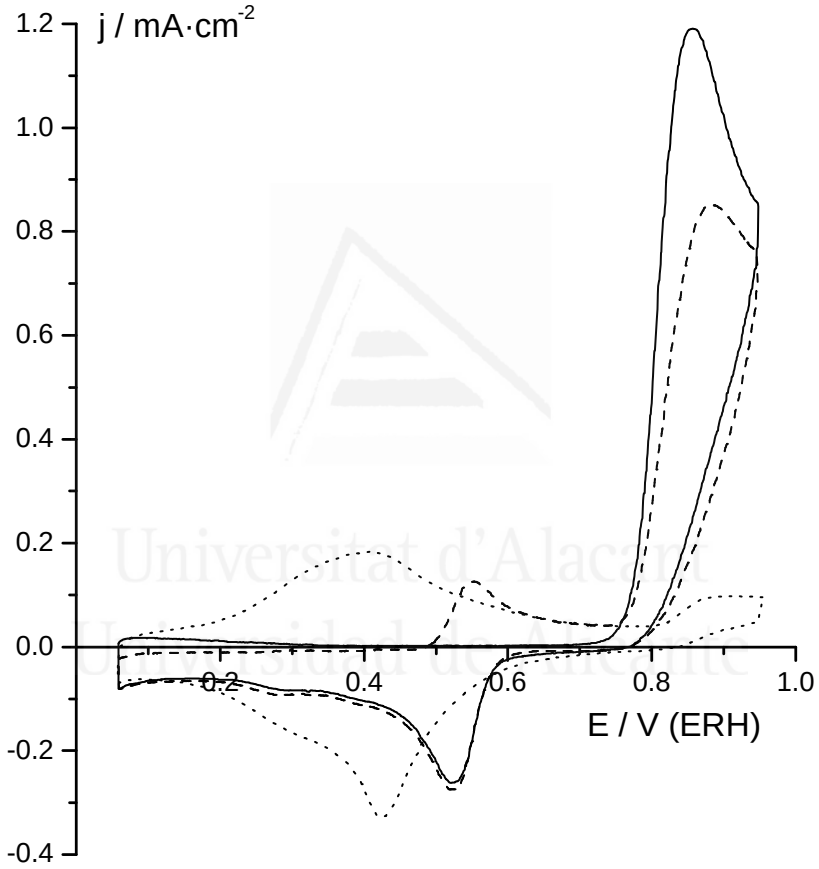


Figura 3.7: Voltagramas cíclicos obtenidos para una electrodo de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$ y $5 \cdot 10^{-3}$ M o-aminofenol a una velocidad de 50 $mV \cdot s^{-1}$. El primer ciclo se presenta en línea continua, el segundo en línea discontinua y el ciclo centésimo en línea punteada.

Al seguir realizando ciclos de potencial, el pico de oxidación del o-aminofenol situado en 0,86 V decrece, indicando un bloqueo parcial de la superficie, y aparece un nuevo sistema redox entre 0,15 y 0,60 V asignado al dímero cíclico 3-aminofenaxocin-

2-ona (línea punteada en la Figura 3.7) y/o al polímero electroactivo poli(o-aminofenol). La caracterización de este sistema redox que aparece sobre el electrodo, se realizará en el apartado 3.3.1.2.

También se estudió la oxidación del o-aminofenol mediante espectroscopía FTIR, trabajando en las mismas condiciones de medio y concentración que en voltametría, y se obtuvieron los espectros presentados en la Figura 3.8. En este caso el electrodo de Pt se introdujo a potencial controlado de 0,40 V, presionado contra el prisma de CaF_2 tomando el espectro referencia. Posteriormente se aumentó el potencial a potenciales a valores más positivos 0,80 y 1,00 V.

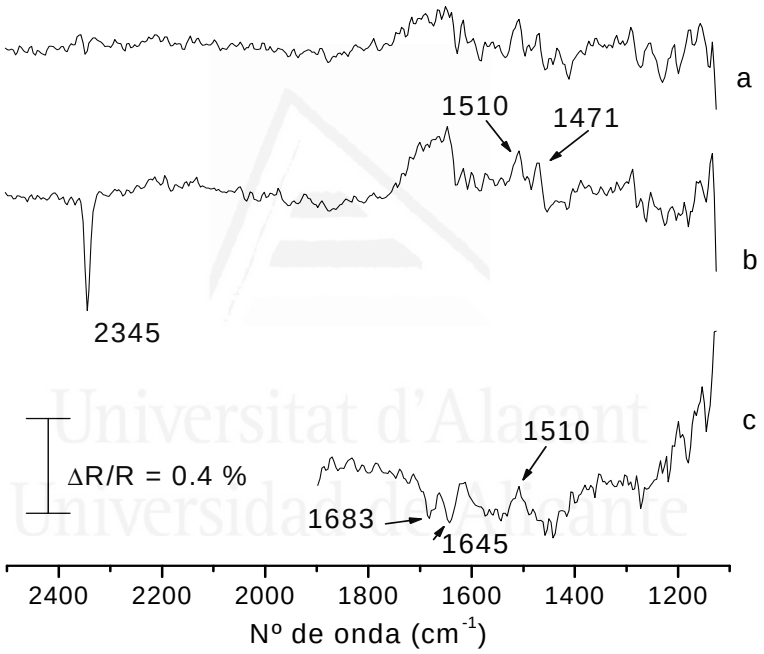
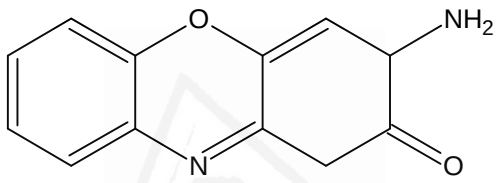


Figura 3.8: Espectros FTIR para una electrodo de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$ y $5 \cdot 10^{-3}$ M o-aminofenol. (a) Potencial de muestra 0,80 V, (b) Potencial de muestra 1,00 V, (c) espectro obtenido en agua deuterada y potencial de muestra 0,90 V. Espectros obtenidos con luz polarizada p, tomando 100 interferogramas, con potencial referencia de 0,40 V.

En el espectro a 0,80 V (Figura 3.8.a) se observan dos bandas positivas en 1510 y 1471 cm^{-1}. Estas dos bandas se pueden asignar a la tensión C=C de anillo aromático y a la tensión de C=C de bencenos disustituidos, respectivamente[4]. Como antes, el carácter positivo de estas bandas significa que estas especies están desapareciendo al potencial

de muestra. En el espectro realizado a 1,00 V, esas bandas se vuelven a observar, pero también aparece una clara banda negativa en 2345 cm^{-1}, correspondiente a la formación de CO_2 en la disolución. En los espectros tomados a potenciales menores de 0,80 V no se observan bandas. Tratando de evitar la interferencia producida por la absorción de agua alrededor de 1640 cm^{-1}, se repitió la experiencia con agua deuterada. En el espectro (c) de la Figura 3.8, se observa como aparecen dos bandas negativas en 1683 y 1645 cm^{-1}, junto con la ya comentada en 1510 cm^{-1} positiva. Las dos bandas negativas se pueden asignar a las tensiones C=O y C=N, respectivamente[4].

Por lo tanto, los productos de la oxidación del o-aminofenol son el dímero soluble 3-aminofenoxacin-2-ona y CO_2.

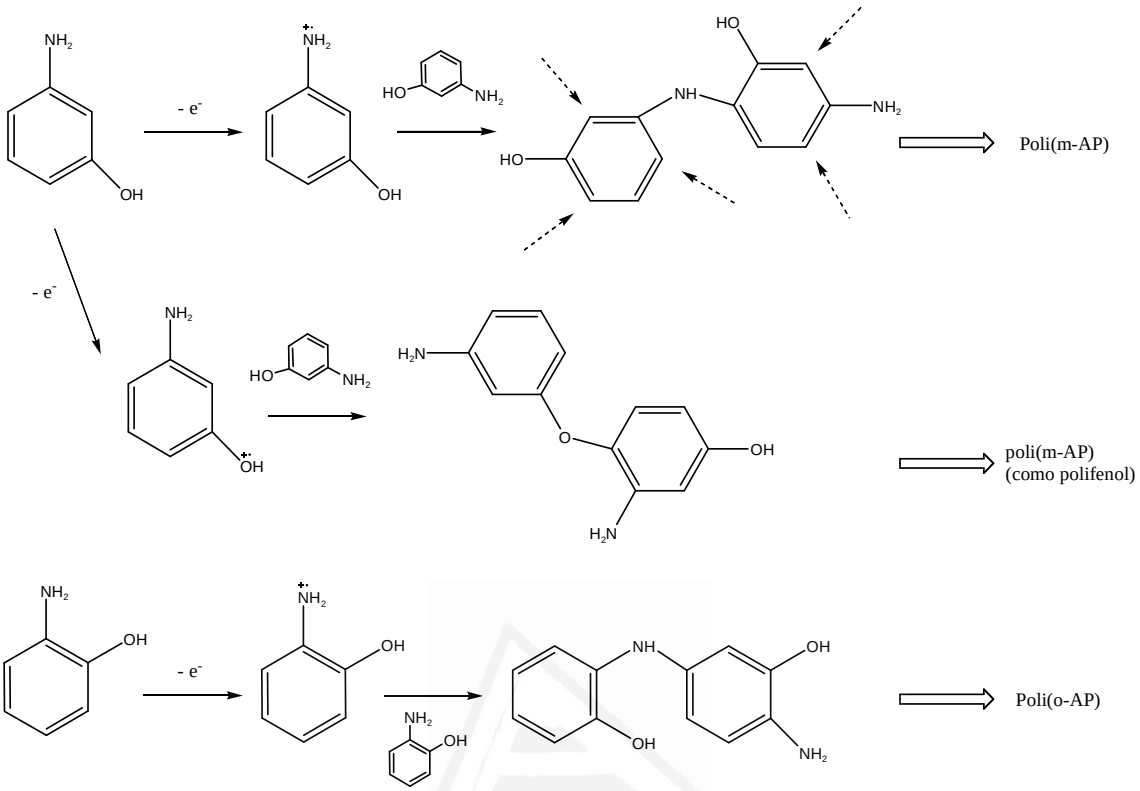


Esquema 3.2: Estructura del dímero 3-aminofenaxocin-2-ona.

El Esquema 3.3 muestra el mecanismo propuesto para la oxidación y/o polimerización de los isómeros orto y meta del aminofenol. El mecanismo de reacción depende de la posición del grupo amino en el aminofenol. El catión radical del p-aminofenol, producido por oxidación electroquímica, no puede acoplarse con el monómero libre en disolución a través de la sustitución electrofílica cabeza-cola debido a que la posición “para” está bloqueada. Por el contrario, tanto el o-aminofenol como el m-aminofenol tienen una alta densidad electrónica en la posición para con respecto al grupo amino según los cálculos de densidad electrónica de los monómeros y los dímeros formados usando el programa Hyperchem 7 (Figura 3.9). Por lo tanto, los dímeros se pueden formar mediante el ataque del catión radical a esa posición. La diferencia aparece en la densidad electrónica de los dímeros formados. Los dímeros del o-aminofenol tienen una mayor densidad electrónica en la posición “para” con respecto al grupo –OH, permitiendo el cierre del anillo con la formación de una estructura tipo fenoxacina. El polímero resultante tendrá una estructura tipo escalera con unidades fenoxacina. Por otro lado, los dímeros formados en el caso del m-aminofenol tienen varias posiciones con densidades electrónicas similares (Figura 3.9), favoreciendo la

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

adición múltiple de radicales catiónicos al dímero, obteniéndose un polímero con estructura muy ramificada y entrecruzada, con tendencia a tener una baja conductividad.



Esquema 3.3: Posibles mecanismos de la polimerización del m-aminofenol y o-aminofenol.

Otra alternativa sería la dimerización del m-aminofenol mediante acoplamiento cabeza-cola a través del grupo hidroxilo, como se muestra en el Esquema 3.3. La sucesiva adición de radicales catiónicos, produciría un poliéter lineal, parecido al polifenol, que es un polímero aislante. Es poco probable que se forme un polímero lineal de polianilina con grupos –OH pendientes, puesto que esta estructura daría lugar a un polímero electroactivo y esto no se observa.

Antes de pasar a caracterizar los polímeros obtenidos mediante la oxidación del m-aminofenol y o-aminofenol se estudiará la oxidación de los isómeros del diaminofenol.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

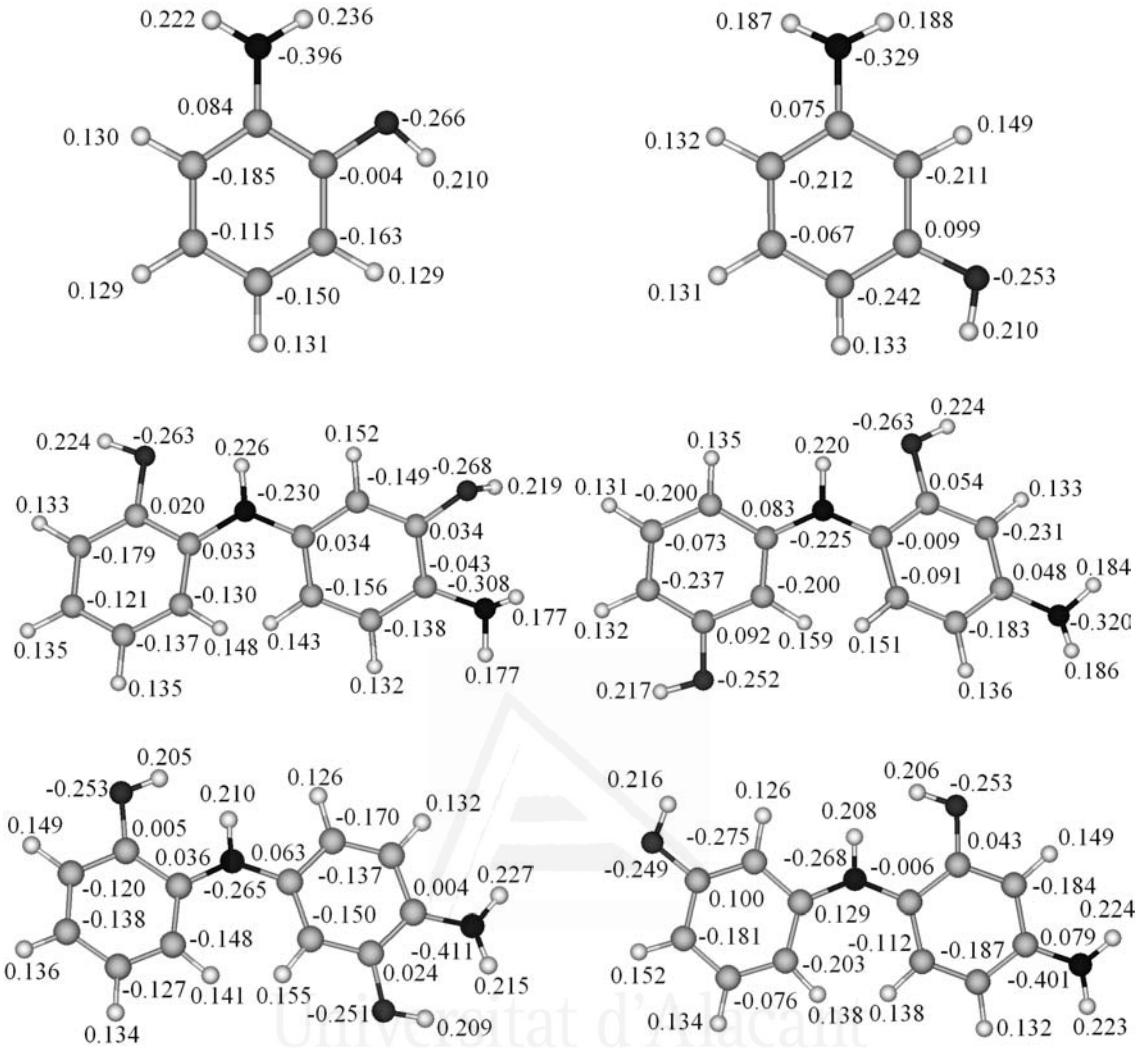


Figura 3.9: Cálculos de densidad electrónica para el o-aminofenol y m-aminofenol y los posibles dímeros formados por acoplamiento cabeza-cola a través del grupo amino, utilizando el método semiempírico de campo autoconsistente AM1, implementado en el programa Hyperchem 7.

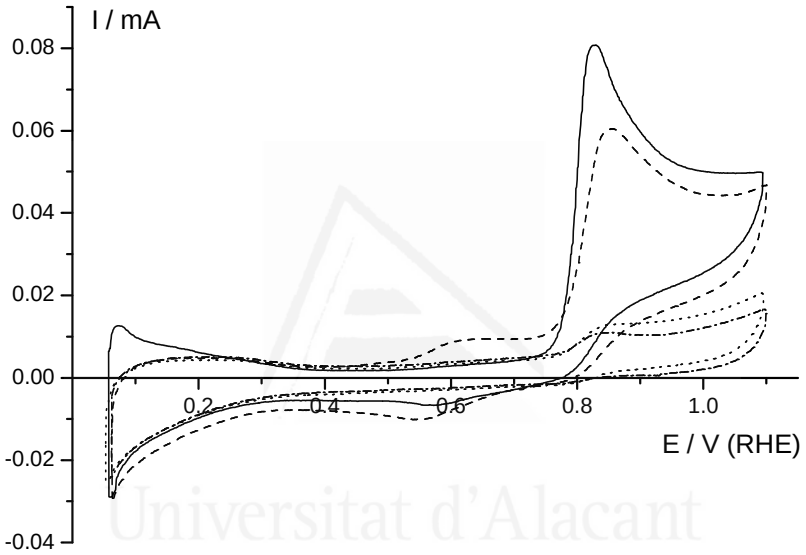
3.2 Oxidación electroquímica de los isómeros del di-aminofenol.

También se ha realizado el estudio de la oxidación electroquímica de los tres isómeros del di-aminofenol sobre platino como antes en disolución acuosa 1 M en $HClO_4$ utilizando la voltametría cíclica y la espectroscopía FTIR.

3.2.1 Oxidación del isómero 2,3-diaminofenol

En la Figura 3.10 se muestra los voltagramas para un electrodo de platino en una disolución 1 M $HClO_4$ y $5 \cdot 10^{-4}$ M de 2,3-diaminofenol. La concentración utilizada

estuvo limitada por la baja solubilidad de este isómero. En el primer ciclo se observa un pico de oxidación en 0,83 V vs. ERH sin su correspondiente pico de reducción en el barrido hacia potenciales menos positivos. En los siguientes ciclos se observa que la corriente de oxidación disminuye con el número de ciclos, indicando la formación de una película sobre la superficie del electrodo, que inhibe la posterior oxidación del 2,3-diaminofenol. En el ciclo centésimo se extrae el electrodo de la disolución, se lava con abundante de agua para eliminar cualquier resto de monómero de la superficie y se registra su respuesta voltamétrica en una célula con electrolito soporte. El voltagrama así obtenido se muestra en la Figura 3.11 (línea continua).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura 3.10: Voltagramas cíclicos obtenidos para una electrodo de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$ y $5 \cdot 10^{-4}$ M 2,3-diaminofenol a una velocidad de 50 $mV \cdot s^{-1}$. El primer ciclo se presenta en línea continua, el décimoquinto en línea discontinua, el ciclo quincuagénsimo en línea punteada y el ciclo centésimo con linea discontinua alternada con puntos.

En la Figura 3.11 se presenta además la respuesta voltamétrica del electrodo de Pt "limpio" tras el tratamiento térmico (línea discontinua). La principal diferencia entre ambos perfiles voltamétricos se encuentra, como ocurrió antes en el caso del m-aminofenol, en el bloqueo de la zona de adsorción-desorción que ocurre entre 0,06 y 0,50 V y también la disminución de la carga de la oxidación superficial que se produce en el electrodo limpio. Ambas diferencias confirman la formación de una película polimérica u oligomérica de carácter no electroactivo. Además, la respuesta

electroquímica obtenida para el 2,3-diaminofenol es parecida a la obtenida en el caso del m-aminofenol[6] en las mismas condiciones, sugiriendo que la oxidación del 2,3-diaminofenol también produce un material entrecruzado o del tipo del polifenol (Esquema 3.4). Sin embargo, el 2,3-diaminofenol podría considerarse como un derivado de la o-fenilendiamina y el poli(o-fenilendiamina) podría ser un polímero con una estructura cíclica[7] como el poli(o-aminofenol)[8,5]. De hecho Del Valle y col. propusieron para el poli(2,3-diaminofenol) generado en acetonitrilo anhidro, una estructura tipo escalera similar al poli(o-fenilendiamina) con el grupo hidroxilo unido a la estructura del polímero[9].

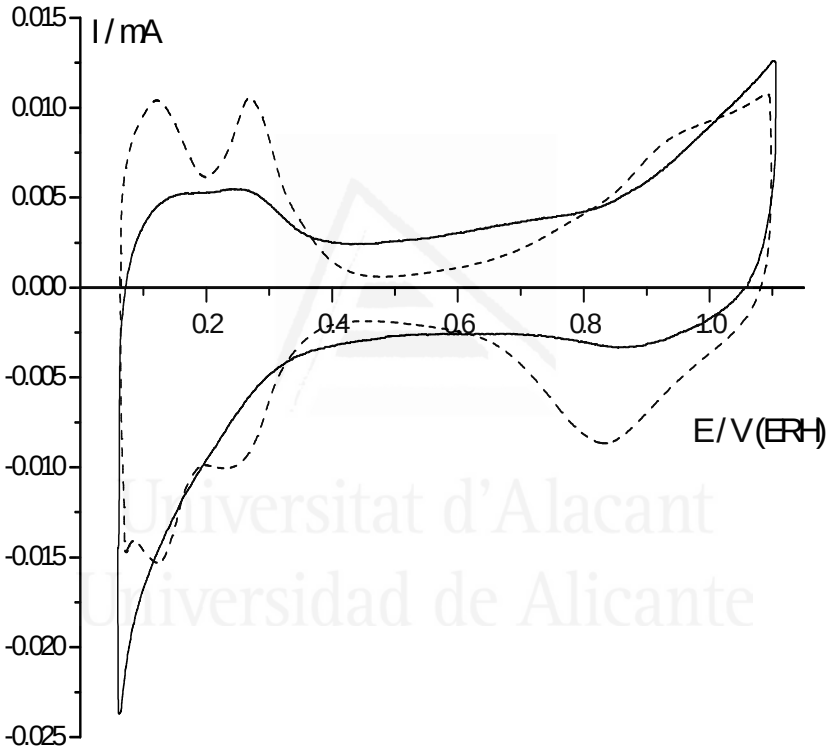
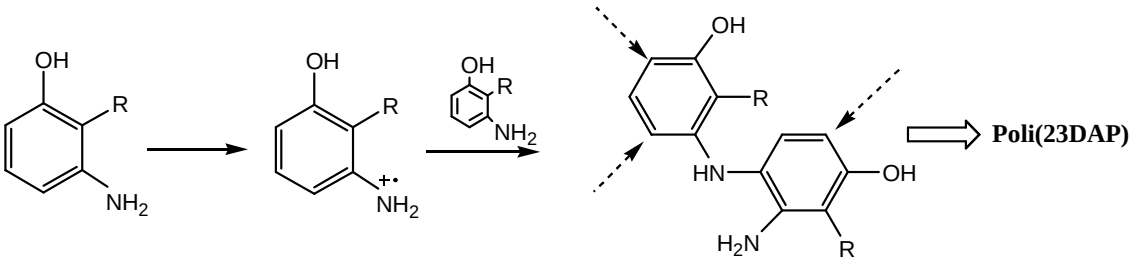


Figura 3.11: En línea continua se muestra el voltagrama estacionario para un electrodo de Pt cubierto por la película polimérica creada tras 100 ciclos. En línea discontinua voltagrama estacionario para un electrodo de Pt limpio, ambos en 1 M $HClO_4$ y 50 $mV \cdot s^{-1}$.

Con el fin de analizar las especies que se producen en la oxidación del 2,3-diaminofenol, se estudió dicha oxidación mediante espectroscopía FTIR, trabajando en las mismas condiciones de medio y concentración que en voltametría. La Figura 3.12 muestra los espectros obtenidos. En este caso el electrodo de Pt se introdujo a potencial

controlado de 0,20 V, presionado contra el prisma de CaF_2 tomando el espectro referencia. Posteriormente se aumentó el potencial en escalones de 100 mV hasta llegar a 1,00 V.



Esquema 3.4: Mecanismo propuesto de oxidación y dimerización del 2,3-diaminofenol.

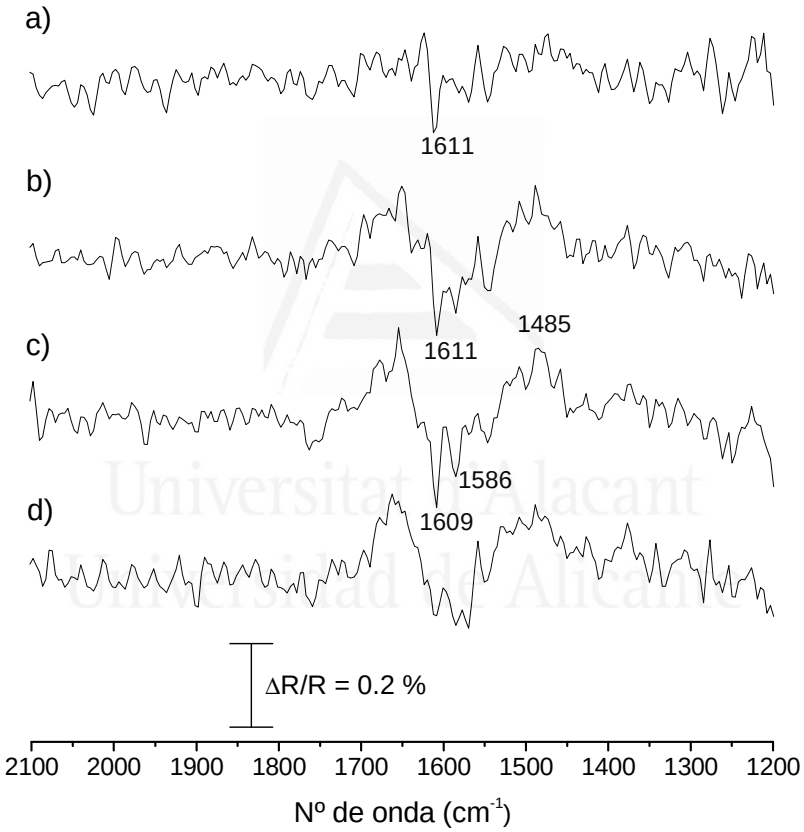


Figura 3.12: Espectros FTIR para una electrodo de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$ y $1 \cdot 10^{-4}$ M 2,3-diaminofenol. (a) Potencial de muestra 0,40 V, (b) 0,80 V, (c) 0,90 V, (d) 1,00 V. Espectros obtenidos con luz polarizada p, tomando 100 interferogramas, con potencial referencia de 0,20 V.

Cuando se aumenta el potencial, aparece una banda en 1485 cm^{-1} en el espectro, que puede ser asignada a la tensión C=C de anillo aromático. El carácter positivo de esta banda sugiere que el anillo aromático está desapareciendo conforme el 2,3-diaminofenol se oxida. También se observan dos bandas negativas en 1586 y 1609 cm^{-1} cuando se aumenta el potencial. Estas bandas se pueden asignar a la tensión C=N. En este caso se ha intentado varias veces repetir este experimento utilizando agua deuterada como solvente pero no se obtuvo unos espectros mejores.

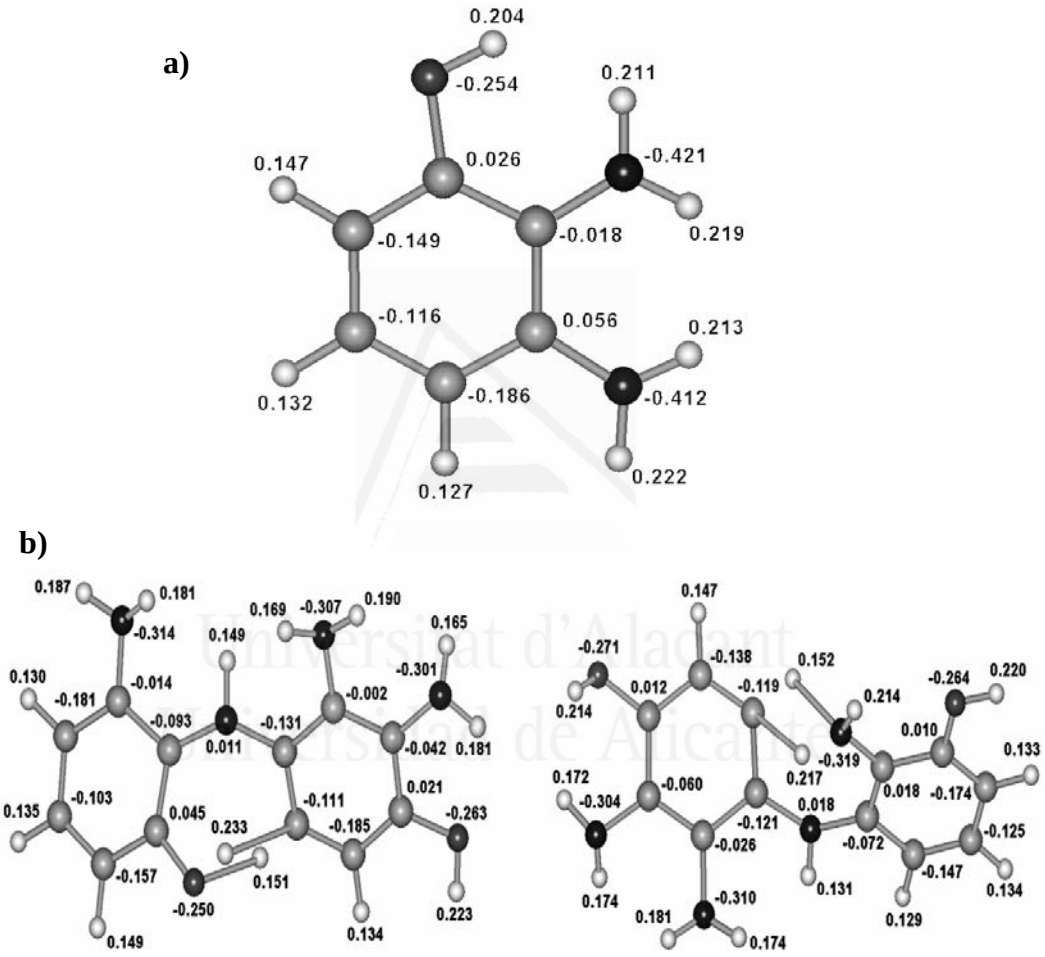


Figura 3.13: Cálculos de densidad electrónica del a) dímero 2,3-DAP y b) los posibles dímeros cabeza-cola formados durante su oxidación, obtenidos mediante el método AM1.

La Figura 3.13 muestra los cálculos de densidad electrónica del monómero 2,3-DAP y los dímeros formados durante su oxidación, obtenidos mediante el método de campo autoconsistente AM1, implementado en el programa Hyperchem 7. Como se puede observar en la Figura 3.13.a, el monómero 2,3-DAP tiene un alta densidad

electrónica en la posición para con respecto al grupo –OH. Debido a esto, los dímeros se pueden producir a través del ataque del catión radical en esa posición, según lo propuesto en el Esquema 3.4. Ambos átomos de nitrógeno en el monómero tienen mayor densidad electrónica que el átomo de oxígeno. En consecuencia, en más fácil retirar un electrón de los átomos de nitrógeno, permitiendo la formación de un dímero unido a través de uno de estos átomos de nitrógeno, como se puede observar en la Figura 3.13.b. Los dímeros obtenidos tienen tres posiciones con densidades electrónicas similares, lo que favorece la adición en múltiples posiciones de cationes radicales dando lugar a un polímero ramificado como en el caso del m-aminofenol.

3.2.2 Oxidación del isómero 2,4-diaminofenol.

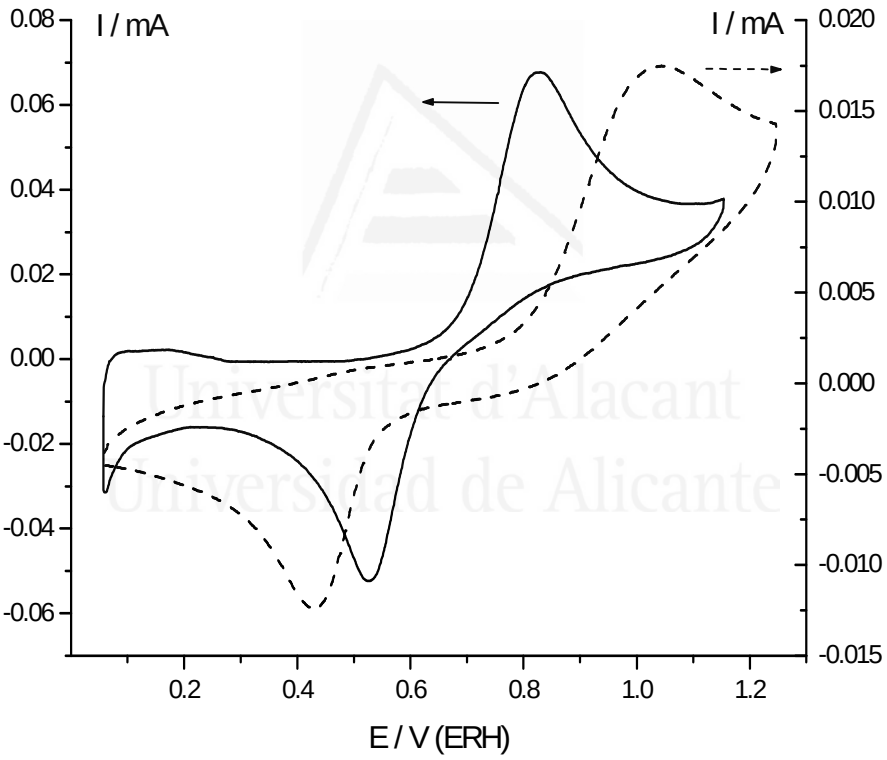
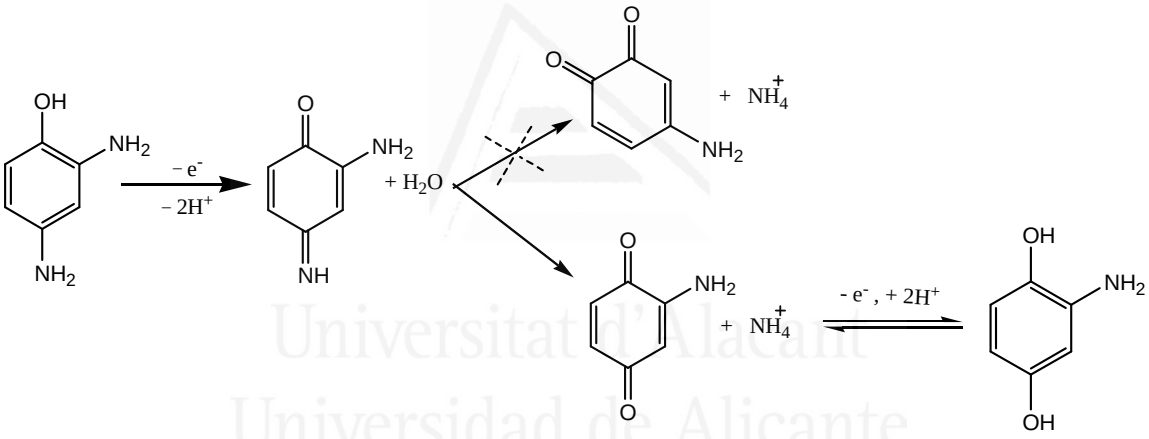


Figura 3.14: Voltagrama en estado estacionario para un electrodo de Pt (línea continua) y carbón vítreo (línea discontinua) sumergido en 1 M $HClO_4$ + $1 \cdot 10^{-3}$ M 2,4-diaminofenol, a una velocidad de barrido de 50 $mV \cdot s^{-1}$.

La Figura 3.14 muestra el voltagrama en estado estacionario obtenido para una electrodo policristalino de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$ y $1 \cdot 10^{-3}$ M 2,4-diaminofenol. El voltagrama muestra un pico anódico en 0,85 V con su correspondiente

pico de reducción en 0,52 V. Este perfil voltamétrico se mantiene cuando se cicla el potencial entre 0,06 y 1,20 V desde el primer ciclo, sugiriendo una reacción electroquímica quasi-reversible en disolución. Este comportamiento es parecido al observado para el p-aminofenol e hidroquinona en las mismas condiciones, aunque en el caso del 2,4-diaminofenol el proceso es menos reversible. Así, este perfil indica que el 2,4-diaminofenol sufre una reacción de hidrólisis produciendo el par hidroquinona sustituida/p-benzoquinona sustituida en disolución (ver Esquema 3.5) como ocurría en el caso de la oxidación del p-aminofenol[3,6]. Además se obtiene una respuesta electroquímica similar con un electrodo de carbón vítreo (Figura 3.14, línea punteada), aunque el voltagrama presenta un comportamiento más irreversible que el obtenido con platino, con el pico anódico en 1,04 V y el correspondiente pico de reducción en 0,43 V, y una diferencia de potencial entre picos de 0,62 V frente al 0,33 V que se obtiene con el Pt.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Esquema 3.5: Mecanismo propuesto de oxidación del 2,4-diaminofenol.

Se realizó espectroscopía FTIR-in situ para tratar de identificar las especies producidas durante la oxidación del isómero 2,4-diaminofenol. En la Figura 3.15.A se muestra los espectros obtenidos para un electrodo policristalino de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$ + $1 \cdot 10^{-3}$ M 2,4-diaminofenol en agua deuterada. El electrodo de Pt se introdujo a potencial controlado de 0,20 V, se obtuvo el espectro de referencia y posteriormente se aumentó el potencial. Cuando el potencial alcanza el valor de 0,80 V, aparecen dos bandas a 1461 y 1528 cm^{-1}, que pueden ser asociadas a la tensión C=C del anillo aromático. La primera puede ser asignada a la tensión C=C de 1,2,4-bencenos trisustituidos[4], mientras que la bandas en 1528 cm^{-1} corresponde a la tensión C=C que aparece en la oxidación de aminofenoles[6] (Figura 3.3 y Figura 3.8). El carácter positivo

de estas bandas indica que estos grupos están desapareciendo durante la oxidación del 2,4-diaminofenol. También hay tres bandas negativas en 1565, 1602 y 1646 cm^{-1} que aparecen durante la oxidación del 2,4-diaminofenol, y si se aumenta el potencial hasta 1,00 V se observa una banda más en 1693 cm^{-1}.

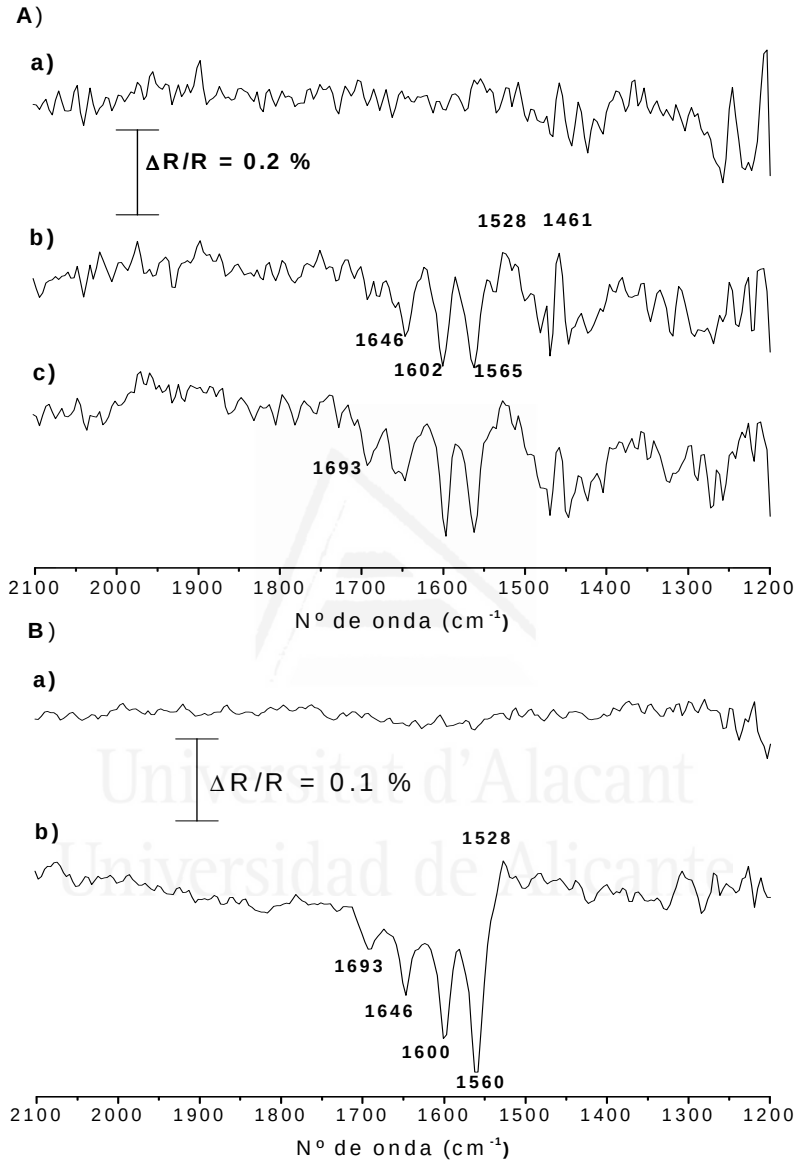


Figura 3.15: A) Espectros FTIR para una electrodo de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$ y $1 \cdot 10^{-3}$ M 2,4-diaminofenol. (a) Potencial de muestra 0,40 V, (b) 0,80 V, (c) 1,00 V. Espectros obtenidos con luz polarizada p, tomando 100 interferogramas, con potencial referencia de 0,20 V. B) Espectro SNIFTIRS tomando 1000 interferogramas, a) Potencial de muestra 0,40 V y b) 0,80 V en las mismas condiciones de A)

Las bandas en 1565 y 1602 cm^{-1} pueden asignarse a la tensión C=N en especies quinonaimínicas[10]. Es conocido que las para-quinonas pueden presentar una o dos

bandas debidas a la tensión del grupo carbonilo[4]. Así, las bandas en 1646 y 1693 cm^{-1} pueden ser asignadas a la tensión C=O de la 2-amino-p-benzoquinona, aunque no se puede descartar la posibilidad de que se esté formando 4-amino-o-benzoquinona. Sin embargo, las orto-quinonas muestran sólo una banda para el grupo carbonilo alrededor de 1660 cm^{-1}[4]. Pero, a valores de potencial bajo, sólo se genera 4-amino-o-benzoquinona y cuando el potencial se aumenta hasta 1,00 V se genera una mezcla de 4-amino-o-benzoquinona y 2-amino-p-benzoquinona.

La Figura 3.15.B muestra los espectros de un experimento SNIFTIRS (Subtractively Normalized Interfacial Fourier transform IR Spectroscopy) realizado en las mismas condiciones. Esta técnica es útil porque permite acumular interferogramas entre el potencial de referencia y el de trabajo, aumentando la relación señal/ruido. En la Figura 3.15.B.b se puede observar dos bandas en 1646 y 1693 cm^{-1} a 0,80 V (al principio del proceso redox como se puede ver en la Figura 3.14), que pueden ser asignadas a la tensión del grupo >C=O, por lo que, la 2-amino-p-benzoquinona debe ser el producto principal de la oxidación del 2,4-diaminofenol (Esquema 3.5).

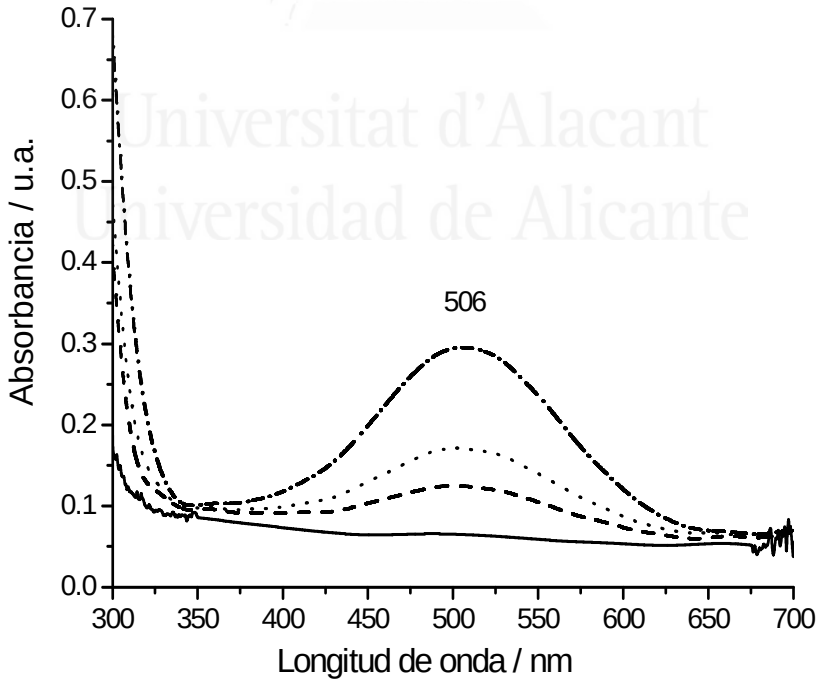


Figura 3.16: Espectros UV-visible de una disolución 1 M $HClO_4$ y $1 \cdot 10^{-3}$ M 2,4-diaminofenol a diferentes potenciales de trabajo, 0,20 V (-----), 0,50 V (- - -), 1,00 V (·····) y 1,20 V (-·-).

La oxidación del 2,4-diaminofenol también se estudió con medidas de UV-visible in situ. La Figura 3.16 muestra el cambio en el espectro electrónico de una disolución de concentraciones 1 M $HClO_4$ y $1 \cdot 10^{-3}$ M 2,4-diaminofenol. El electrodo de Pt se introdujo en la cubeta a un potencial de 0,10 V, se aumentó el potencial obteniéndose los espectros a diferentes potenciales. Se observa como aparece una nueva banda alrededor de 506 nm conforme se aumenta el potencial. En el caso de la oxidación del p-aminofenol se observa una banda similar entre 460 y 480 nm[11].

Por lo tanto, el 2,4-diaminofenol sufre una reacción de hidrólisis produciendo principalmente el par redox en disolución 2-amino-hidroquinona/2-amino-para-benzoquinona.

3.2.3 Oxidación del isómero 2,5-diaminofenol.

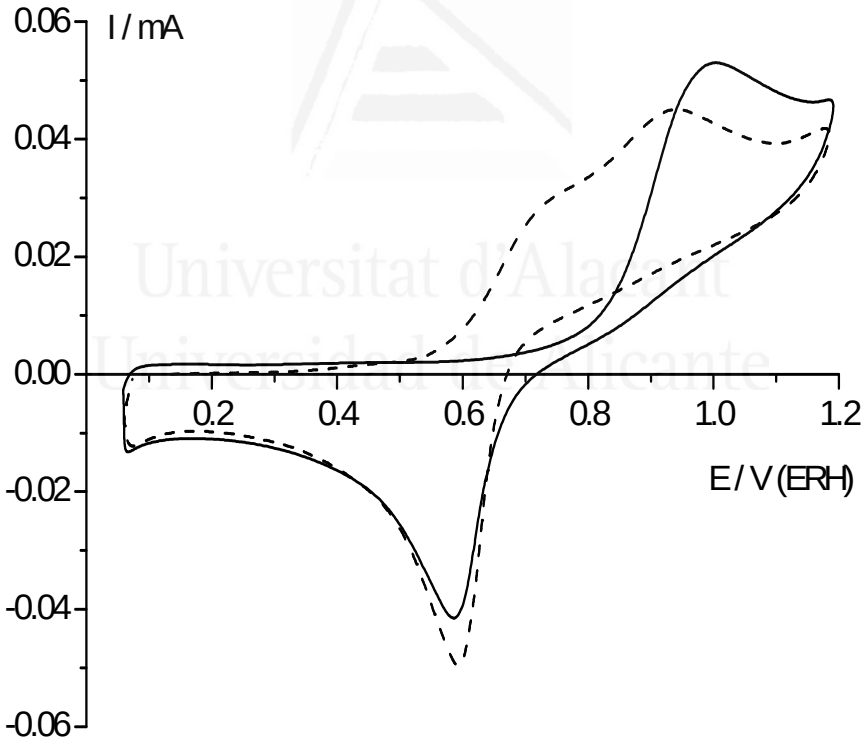


Figura 3.17: Voltagramas cíclicos obtenidos para una electrodo de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$ y $1 \cdot 10^{-4}$ M 2,5-diaminofenol a una velocidad de 50 $mV \cdot s^{-1}$. El primer ciclo se presenta en línea continua y el segundo en línea discontinua.

En la Figura 3.17 se muestra los voltagramas para un electrodo de platino en una disolución 1 M $HClO_4$ y $1 \cdot 10^{-3}$ M de 2,5-diaminofenol. En el primer ciclo (línea continua) se observa un pico de oxidación en 0,98 V vs. ERH con su correspondiente pico de reducción en el barrido hacia potenciales menos positivos alrededor de 0,58 V. En el segundo ciclo (línea discontinua) se observa un nuevo pico anódico alrededor de 0,72 V y el pico anódico del primer ciclo se desplaza a potenciales menos positivos (~0,92 V). Al continuar ciclando el potencial entre 0,06 y 1,20 V no se modifica la forma del voltagrama obtenida durante el segundo ciclo. Sin embargo, el pico en 0,72 V desaparece cuando la disolución se agita mediante burbujeo de N_2, lo que sugiere que la especie responsable de este pico es un producto soluble de la oxidación del 2,5-diaminofenol que no se reduce en el barrido hacia potenciales menos positivos. Sobre un electrodo de carbón vítreo, la oxidación del 2,5-diaminofenol presenta un comportamiento similar al del Pt, como se puede observar en la Figura 3.18, donde se comparan los décimos ciclos de oxidación sobre ambos electrodos. Se observa en ambos casos, un pico de oxidación alrededor de 1,00 V vs. ERH con su correspondiente pico de reducción en 0,60 V, y un hombro en 0,66 V, siendo los picos más anchos y menos definidos en el carbón vítreo que en el caso del electrodo de Pt.

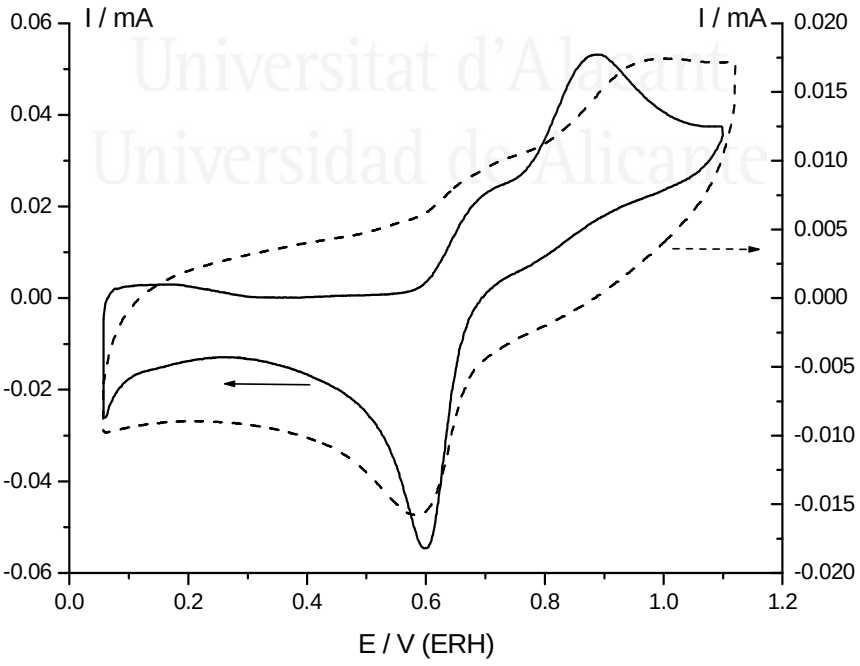


Figura 3.18: Voltagrama del décimo ciclo para un electrodo de Pt (línea continua) y carbón vítreo (línea discontinua) sumergido en 1 M $HClO_4$ + $1 \cdot 10^{-3}$ M 2,5-diaminofenol, a una velocidad de barrido de 50 $mV \cdot s^{-1}$.

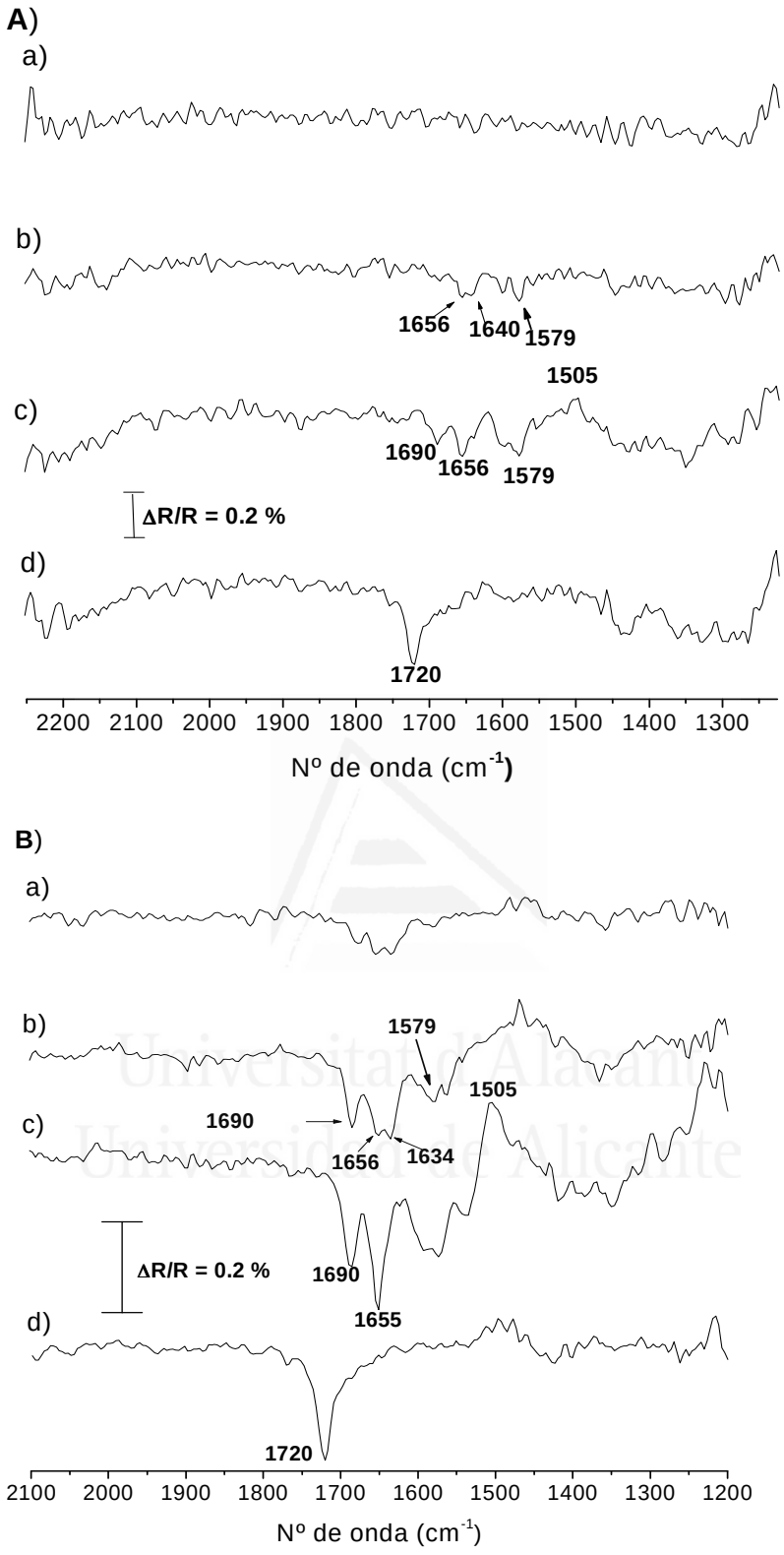


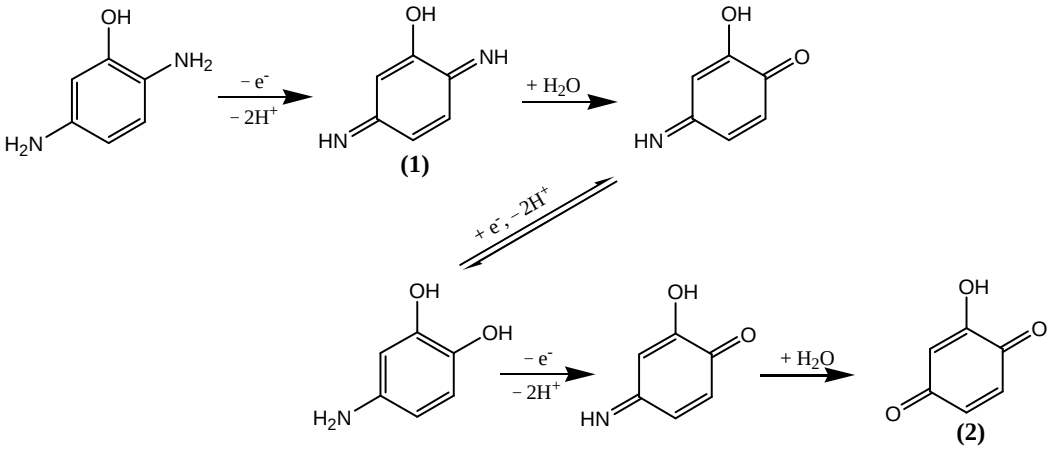
Figura 3.19: A) Espectros FTIR para una electrodo de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$ y $1 \cdot 10^{-3}$ M 2,5-diaminofenol en agua deuterada. (a) Potencial de muestra 0,60 V, (b) 0,80 V, (c) 1,00 V y (d) 1,20 V. Espectros obtenidos con luz polarizada p, tomando 100 interferogramas, con potencial referencia de 0,20 V. B) Espectros SNIFTIRS 1000 interferogramas, a) Potencial de muestra 0,60 V, b) 0,80 V, (c) 1,00 V y (d) 1,20 V en las mismas condiciones de A).

Para completar el estudio de la oxidación del 2,5-diaminofenol, también se realizó su estudio mediante espectroscopía FTIR in situ. La Figura 3.19.A muestra los espectros obtenidos para un electrodo policristalino de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$ + $1 \cdot 10^{-3}$ M 2,5-diaminofenol en agua deuterada. Cuando el potencial de trabajo alcanza un valor de 0,80 V, habiendo tomado el espectro referencia en 0,20 V, se observan tres bandas negativas en 1579, 1640 y 1656 cm^{-1} cuyas intensidades aumentan cuando también se aumenta el potencial. En 1,00 V, se observan tres claras bandas en 1579, 1656 y 1690 cm^{-1}. Las dos primeras se pueden asignar a la tensión C=N de quinonaiminas y la última a la tensión C=O de quinonas. El carácter negativo de estas bandas indica que están apareciendo durante la oxidación del 2,5-diaminofenol. Además cuando el potencial es 1,00 V, se puede observar una banda positiva en 1505 cm^{-1} que puede ser asignada a la tensión C=C de anillo aromático que está desapareciendo al aumentar el potencial.

La Figura 3.19.B, muestra los espectros obtenidos cuando se repitió el experimento utilizando SNIFTIRS tomando 100 interferogramas a los potenciales muestra y referencia, alternandamente 10 veces. En este caso, cuando el potencial de trabajo alcanzó el valor de 0,80 V, se observaron cuatro bandas negativas en 1579, 1634, 1656 y 1690 cm^{-1}. La banda en 1634 cm^{-1} también puede ser asignada a la tensión C=N de grupos quinonaimínicos cuya intensidad disminuye cuando el potencial aumenta, mientras que la intensidad de la banda en 1656 cm^{-1} aumenta con el potencial. La banda en 1690 cm^{-1} asignada a la tensión C=O del anillo quinoide se observa a todos los potenciales. Por tanto, la banda a 1634 cm^{-1} corresponde al 2-hidroxi-p-benzoquinonadiimina (1) que se produce en el primer pico de oxidación y tras su hidrólisis produce 2-hidroxi-p-benzoquinona (2), como se propone en el mecanismo de oxidación presentado en el Esquema 3.6.

Por otra parte, cuando se aumenta el potencial hasta 1,20 V se observa claramente la aparición de una banda negativa en 1720 cm^{-1} en las Figura 3.19.A y B, y las bandas comentadas anteriormente correspondientes a quinonas y quinonaiminas desaparecen. Esta banda corresponde a la tensión C=O de ácidos carboxílicos, que se producen por la rotura de anillo aromático.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Esquema 3.6: Mecanismo propuesto de oxidación del 2,5-diaminofenol.

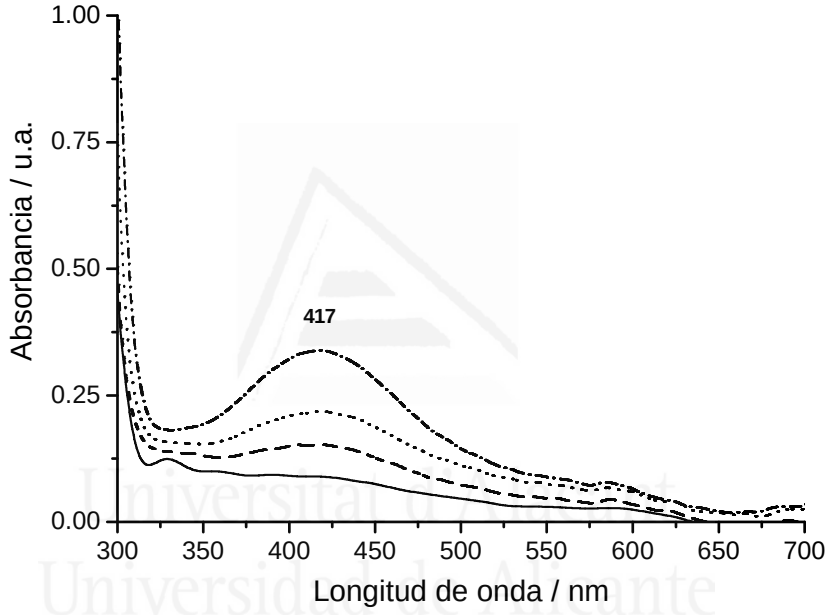


Figura 3.20: Espectros UV-visible de una disolución 1 M $HClO_4$ y $1 \cdot 10^{-3}$ M 2,4-diaminofenol a diferentes potenciales de trabajo, 0,20 V (-----), 0,50 V (- - -), 1,00 V (·····) y 1,20 V(-·-·-).

La oxidación del 2,5-diaminofenol también se estudió mediante medidas UV in situ. La Figura 3.20 muestra el cambio del espectro electrónico de la disolución 1 M $HClO_4$ + $1 \cdot 10^{-3}$ M 2,5-diaminofenol al aumentar el potencial. Este experimento se llevó a cabo en las mismas condiciones en las que se realizó el anteriormente comentado con 2,4-diaminofenol. En este caso, conforme se aumenta el potencial, se desarrolla una nueva banda en 417 nm. Es conocido que las hidroxi-p-quinonas presentan una banda entre 350 y 435 nm[12], por tanto esta banda está de acuerdo con los datos obtenidos mediante espectroscopía FTIR.

En resumen, los datos voltamétricos y espectroelectroquímicos sugieren que la oxidación del 2,5-diaminofenol produce en su primer paso de oxidación a quinonas que vuelven a ser oxidadas a ácidos carboxílicos con ruptura del anillo aromático al aumentar de nuevo el potencial.

3.3 Caracterización de los polímeros obtenidos.

3.3.1 Caracterización del poli(o-aminofenol) (POAP).

3.3.1.1 Estudio de la estructura del POAP.

De los dos polímeros obtenidos en la oxidación de los isómeros del aminofenol, el único electroactivo es el obtenido a partir del o-aminofenol (POAP). Este polímero ya ha sido estudiado por diferentes técnicas ex situ como XPS[13] aunque obtenido en medio básico, IR[14] y Raman[15]. La utilización de técnicas in situ puede dar mayor información sobre la estructura del polímero y las reacciones redox que ocurren.

En la Figura 3.21 se muestra la respuesta voltamétrica del POAP, obtenida tras 300 ciclos de oxidación hasta 0,95 V y lavar con agua ultrapura para eliminar cualquier resto de monómero sobre la superficie del electrodo. Esta respuesta corresponde al poli(o-aminofenol) obtenido de la oxidación del o-aminofenol, concordante con la respuesta obtenida en trabajos[5,14,16] anteriores. Se puede observar un pico anódico ancho centrado a 0,35 V, y el correspondiente pico de reducción más estrecho y centrado aproximadamente al mismo potencial. A la vista de este voltagrama se ha asumido que sólo se produce un proceso redox en el POAP. Este proceso redox correspondería a la oxidación-reducción de unidades de fenoxacina en el polímero[5,14]. Aunque en la bibliografía también se puede encontrar otra alternativa para la estructura, que defiende que se forma un polímero lineal como la PANI pero con los grupos hidroxilos libres, pudiendo ser oxidados a o-quinonaiminas[17,18]. Esta respuesta se obtiene utilizando diferentes soportes[8,16] como electrodo (Au, Cu o carbón vítreo). El esquema 3.7 muestra las dos estructuras propuestas para el polímero.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

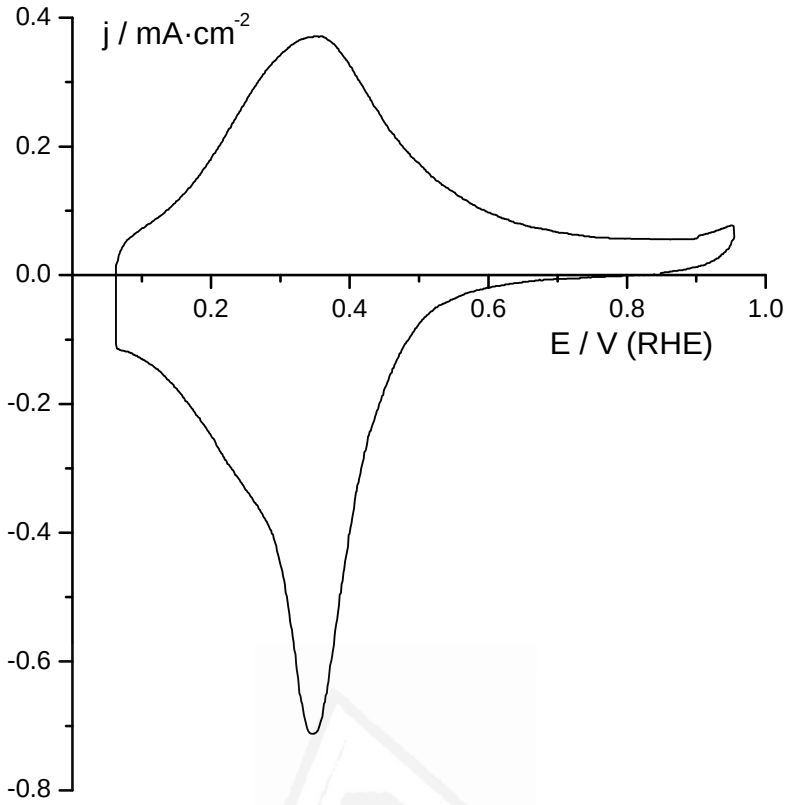
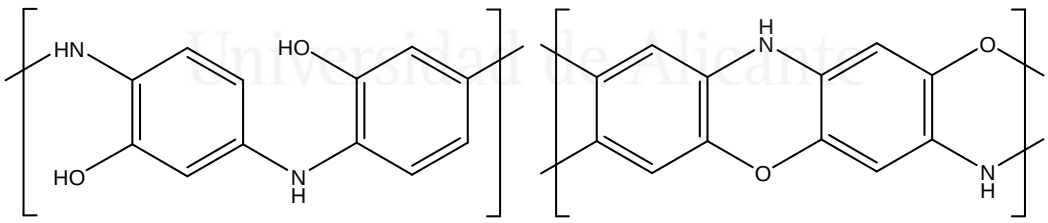


Figura 3.21: Voltagrama cíclico obtenido para un electrodo de platino cubierto por el polímero electroactivo creado tras 300 ciclos. Voltagrama registrado en disolución 1 M $HClO_4$ y velocidad de barrido 100 mV/s.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Esquema 3.7: Estructuras propuestas para el POAP. a) Estructura lineal con los grupos hidroxilos libres y b) estructura en escalera con unidades fenoxacínicas.

Para intentar discernir entre estas dos estructuras puesto que hay escasas evidencias espectroscópicas, se empleó espectroscopía FTIR in situ, utilizando electrodos de Pt modificados con POAP. Tras obtener un polímero cuyo perfil voltamétrico en 1 M $HClO_4$ correspondiera al de la Figura 3.21, se sacó el electrodo de Pt modificado de la disolución, se lavó con agua ultrapura para eliminar posibles restos

de monómeros y se llevó a la célula de FTIR con $HClO_4$ 1 M. Se introdujo el electrodo a potencial controlado, en este caso 0,10 V, tomando el espectro referencia a este potencial en el que el polímero está en estado reducido. Posteriormente se aumenta el potencial, hasta 0,70 V, donde el polímero está en estado oxidado y se obtiene el espectro muestra.

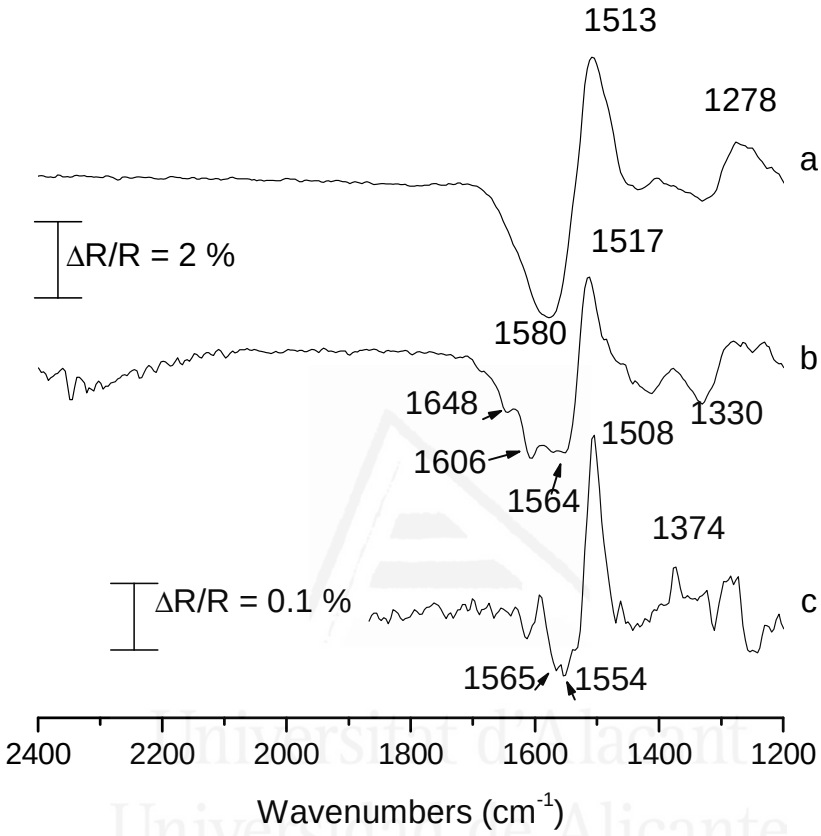
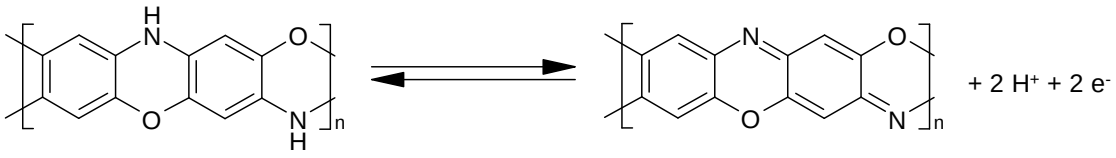


Figura 3.22: Espectro FTIR para un electrodo de Pt recubierto con POAP en una disolución 1 M $HClO_4$ en (a) agua y (b) agua deuterada. Potencial de muestra 0,70 V, potencial de referencia 0,10 V, utilizando luz polarizada p y tomando 100 interferogramas. (c) Espectro FTIR para una electrodo de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$ y $5 \cdot 10^{-4}$ M fenoxacina en agua deuterada. Potencial de muestra 0,70 V, potencial de referencia 0,20 V, utilizando luz polarizada p y tomando 1000 interferogramas.

En la Figura 3.22 se pueden observar los espectros obtenidos en 1 M $HClO_4$ en agua (a) y agua deuterada (b). En la Figura 3.22.a aparecen claramente dos bandas positivas en 1513 y 1278 cm^{-1}, y una banda negativa ancha en 1580 cm^{-1}. La banda en 1513 cm^{-1} también está presente en agua deuterada pero en este caso aparece en 1517 cm^{-1} y se puede asignar a la tensión C=C de anillo aromático, que por tanto, desaparece

en el estado oxidado del polímero. La banda ancha a 1580 cm^{-1} también aparece en agua deuterada (Figura 3.22.b) pero, en este caso, tiene contribuciones de varias bandas a 1564, 1606 y 1648 cm^{-1} que puede asignarse al anillo quinoide ó a la vibración de tensión del grupo C=N en unidades de fenaxocina producidas en el estado de oxidación completo del polímero. La banda en 1648 cm^{-1} se puede asignar a la tensión C=N cuya conjugación con el grupo fenilo[19] produce un desplazamiento de su frecuencia a valores mayores y puede observarse más claramente en el espectro realizado en agua deuterada. Finalmente, se observa otra banda negativa en 1330 cm^{-1} en ambos espectros que se observa claramente en los espectros tomados a potenciales menores que puede ser también asignada a la tensión C-N de la estructura semiquinoide, intermedia entre amina e imina, como se asigno en el caso de la polianilina por otros autores[20].

Para confirmar esta asignación, también se obtuvo el espectro de la fenoxacina en $HClO_4$ 1 M sobre electrodo de Pt y en el mismo rango de potenciales. La Figura 3.22.c muestra el espectro obtenido para un electrodo policristalino de platino sumergido en una disolución 1 M $HClO_4$ y $5 \cdot 10^{-4}$ M fenoxacina en agua deuterada. El electrodo se introdujo a potencial controlado de 0,20 V, y se realizaron alternativamente espectros al potencial de referencia (0,20 V) y al de muestra (0,70 V) y su posterior promediado para eliminar las fluctuaciones positivas y negativas del nivel de ruido aleatorio. Se puede observar una banda negativa y aguda en 1508 cm^{-1} correspondiente a la tensión C=C del anillo aromático y que por tanto, desaparece al potencial de muestra. También se observa una banda positiva en 1374 cm^{-1} que puede ser asignada a la tensión C-N de amina secundaria aromática que también desaparece a 0,70 V. Hay dos bandas negativas en 1554 y 1565 cm^{-1} que pueden asociarse a la tensión C=N del grupo imino que aparece al oxidarse la fenoxacina.



Esquema 3.8: Estructuras reducida y oxidada del POAP.

Por todo lo anterior, puede concluirse que la estructura más probable del polímero formado a partir de la oxidación del o-aminofenol cuenta con unidades fenoxacínicas, el Esquema 3.8, muestra los estados reducidos y oxidados de dicho polímero electroactivo.

Si aumentamos el potencial aplicado al electrodo de Pt con la película de POAP por encima de 0,70 V, se obtienen los espectros mostrados en la Figura 3.23. Como se puede observar a partir de 1,00 V se comienza a observar la aparición de dos bandas negativas en 2345 y 1747 cm^{-1}, correspondientes a la formación de CO_2 en disolución y C=O de alguna especie de degradación del polímero. Esto nos viene a indicar que el POAP sufre cierta degradación cuando se le aplica un potencial igual o superior a 1,00 V (vs. ERH).

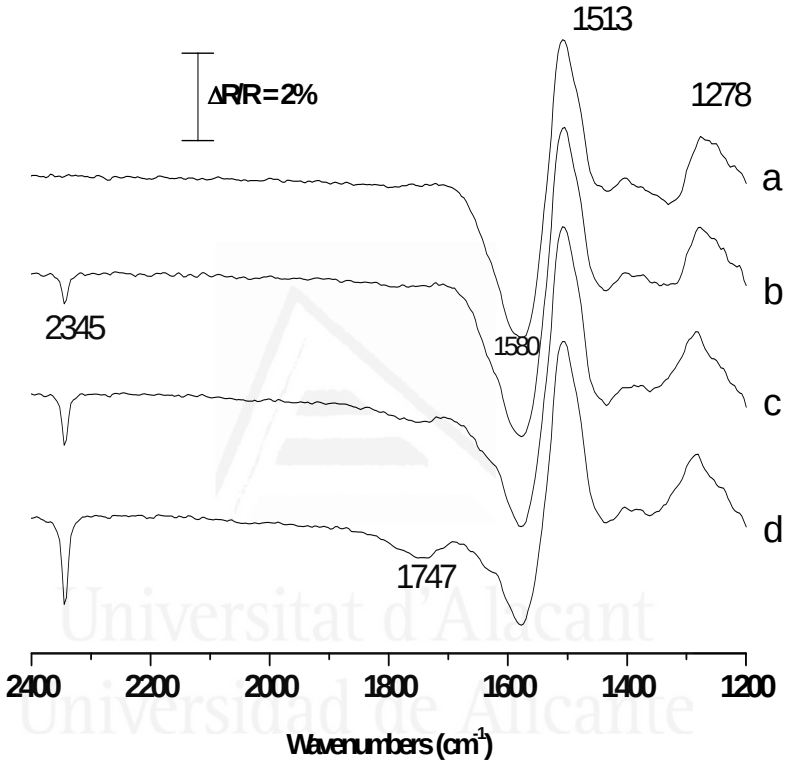


Figura 3.23: Espectro FTIR para una electrodo de Pt recubierto con POAP en una disolución 1 M $HClO_4$ en agua. Potencial de muestra a) 0,70 V, b) 1,00 V, c) 1,30 V, d) 1,60 V, potencial de referencia 0,10 V, utilizando luz polarizada p y tomando 100 interferogramas.

3.3.1.2 Estudio de los procesos redox del POAP.

La respuesta voltamétrica del POAP (Figura 3.21) es característica de un proceso reversible, con un pico ancho de oxidación y pico agudo de reducción. Estudios anteriores, indican que ese pico agudo corresponde a un único proceso redox, aunque en

el caso de polímeros electroactivos similares este mismo pico se ha asignado a dos procesos redox[21].

Otros autores[22], utilizando espectroscopía UV-Vis, observaron una banda a 750 nm que se asignó a la posible presencia de especies intermedias durante el proceso de oxidación-reducción del polímero POAP. Estas especies intermedias no se pueden explicar mediante una única etapa redox. También, experiencias de resonancia paramagnética electrónica (EPR) realizadas con el polímero POAP sobre electrodos de Pt en medio ácido[23] sugieren la existencia de especies con spin desapareado. Komura y col.[24] propusieron una reacción redox del polímero protonado consistente en dos etapas redox consecutivas, intercambiando en ambos procesos, tanto electrones como protones.

En esta sección se ha realizado el estudio del mecanismo del POAP mediante técnicas in situ, como son la deflectometría por gradiente de concentración (PBD), Raman in situ y FTIR in situ, junto con la voltametría cíclica, para poder discernir si realmente se producen una ó dos etapas de reacción.

Mediante voltametría cíclica se observó el cambio de la respuesta voltamétrica del polímero con la concentración del electrolito soporte ($HClO_4$). De esta forma podremos separar ambas etapas si alguna de ellas es dependiente del pH. En la Figura 3.24 se muestran los voltagramas para el POAP depositado sobre carbón vítreo a diferentes concentraciones de ácido perclórico variando desde 0,1 a 5 M y utilizando como referencia un electrodo de calomelanos (ECS). Como se observa, conforme aumenta la concentración de ácido perclórico los picos de oxidación y reducción comienzan a desdoblarse en dos picos. En el voltagrama registrado a la concentración de 5 M (⁻·-·-·), se puede observar en el barrido positivo un pico a 0,18 V y un hombro en 0,37 V. Este desdoblamiento es más acusado durante el barrido a potenciales menos positivos. Así, se observan dos picos a 0,16 V y 0,30 V. También se puede observar, como el pico del primer proceso redox se desplaza con la concentración de perclorato. Esto es debido a que la variación en la concentración del electrolito, implica tanto un cambio en el pH como en la concentración de perclorato, en cualquier caso ambos picos se ven afectados de diferente forma observándose dos procesos redox.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

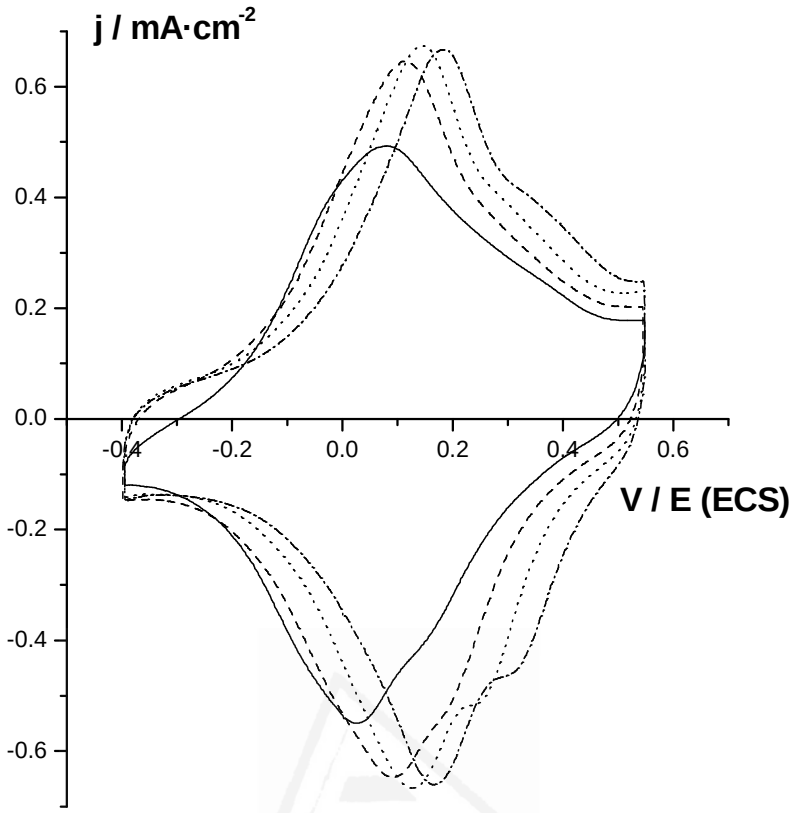


Figura 3.24: Voltagramas cíclicos para electrodos de carbón vítreo modificados con POAP en disoluciones de ácido perclórico de concentración 0,1 M (——), 1 M (– – –), 3 M (·····) y 5 M (–·–·–·) a una velocidad de barrido de 50 $mV \cdot s^{-1}$.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En la Figura 3.25, se muestra el espectro Raman para una película de POAP depositada sobre un electrodo de Au a diferentes potenciales. La ventaja de usar esta técnica con respecto al FTIR se basa en que prácticamente la disolución no interfiere en el espectro y además podemos analizar los espectros cuantitativamente puesto que los espectros son absolutos y no relativos como en el caso de FTIR in situ. En la Tabla 3.1, se recogen las bandas observadas a un potencial de 0,10 V vs. ECS. Las bandas en 1593, 1474, 1390 y 1160 cm^{-1} se asocian a grupos quinoides[4,25,26], mientras que las bandas en 1520 y 576 cm^{-1}, se asignan a anillos aromáticos. La banda en 1328 cm^{-1} se ha atribuido a tensión C-N en radicales semiquinoides (>C-$N^{+\cdot}$-) en el estado emeraldina sal de la PANI[26,27] mientras que la banda en 1638 cm^{-1} se ha asignado a unidades quinoimínicas[4,25] (-C=N-). Estas asignaciones serán las que consideremos en este trabajo.

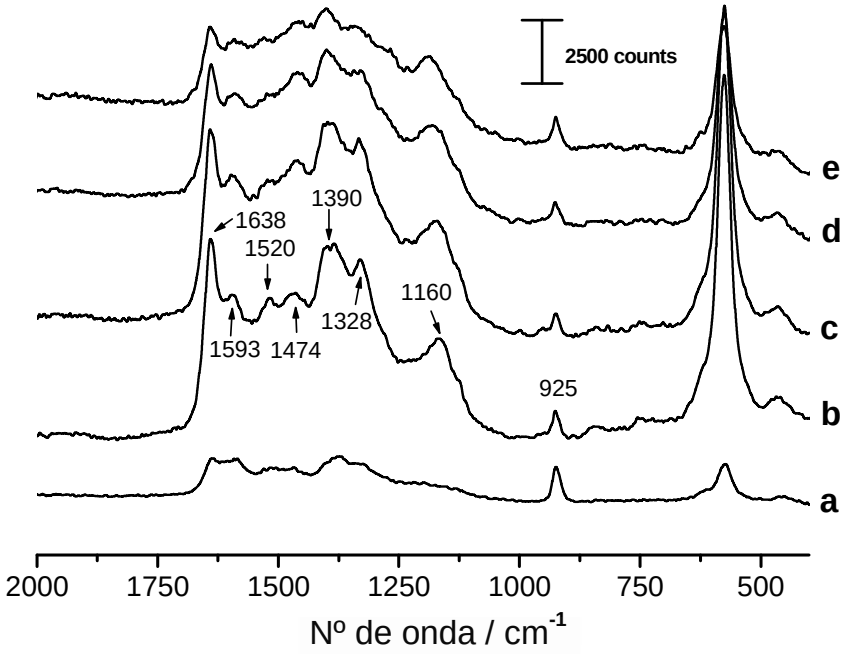
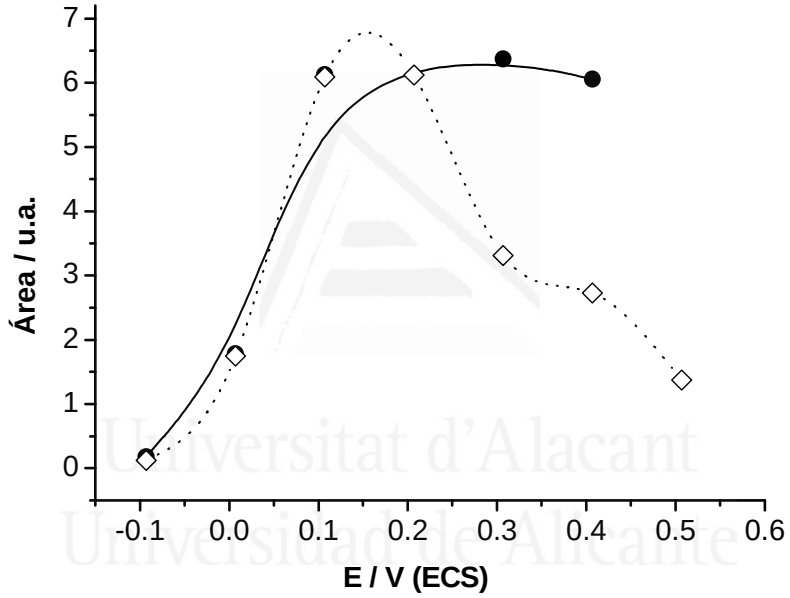


Figura 3.25: Espectros Raman para un electrodo de Au modificado con POAP en una disolución 1 M $HClO_4$ a los siguientes potenciales de trabajo a) –0,10 V, b) 0,10 V, c) 0,20 V, d) 0,30 y e) 0,50 V frente a un electrodo de calomelanos.

Se puede observar en la figura que la intensidad de algunas bandas varía con el potencial aplicado. El comportamiento de las bandas es el siguiente, cuando aumenta el potencial aumenta la banda en 1474 cm^{-1} y también lo hace la banda en 1638 cm^{-1} hasta un potencial cercano a 0,20 V, disminuyendo después. El aumento de la banda en 1474 cm^{-1}, atribuida a la tensión –C=N-, indica un aumento de las unidades quinoides en el polímero al aumentar el potencial. También se observó que la intensidad de las bandas en general aumenta en el intervalo en el cual el polímero es conductor. Realizando un ajuste mediante curvas de Lorentz, se realizó la separación de las bandas solapadas, y así se cuantificó la variación de las intensidades de las bandas con el potencial. Se ha obtenido esta variación de las intensidades integradas tomando como estándar interno el área de la banda de tensión simétrica de perclorato en 925 cm^{-1}, que no cambia significativamente con el potencial. Durante los procesos redox que se producen en el polímero los aniones perclorato pueden entrar y salir, pero esta variación es insignificante si se considera frente a la concentración del perclorato en disolución.

Longitud de onda/cm^{-1}	Modos de vibración
1638	Tensión -C=N- en unidades quinoiminas
1593	Tensión >C=C< de unidades quinoides o deformación $N-H^+$ de aminas secundarias
1520	Tensión –C=C- de anillo aromático
1474	Tensión -C=N- de unidades quinoides
1390	Tensión C-C de unidades quinoides
1328	Tensión $>C-N^{\bullet+}-$ de semiquinoides
1160	Deformación C-H en el plano
925	Tensión simétrica de perclorato
576	Deformación del anillo de unidades bencenoides

Tabla 3.1: Modos de vibración observados mediante espectroscopía Raman in situ en un electrodo de Au modificado con POAP en una disolución 1 M $HClO_4$ a un potencial de trabajo de 0,10 V vs. ECS.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura 3.26: Evolución del área relativa para la bandas Raman en 1474 cm^{-1} (círculo relleno) y 1638 cm^{-1} (rombo) para un electrodo de Au modificado con POAP en una disolución 1 M $HClO_4$.

La Figura 3.26 muestra la variación con el potencial de las intensidades integradas de las bandas en 1474 y 1638 cm^{-1}. Como se puede observar, la intensidad integrada de la banda en 1638 cm^{-1}, asignada a unidades quinonaimínicas, aumenta hasta un potencial cercano a 0,15 V y entonces disminuye, mientras que la intensidad integrada de la banda en 1474 cm^{-1}, asociada a unidades quinoides, aumenta hasta el mismo potencial y luego se mantiene prácticamente constante. Como la intensidad integrada se puede relacionar con la concentración de estas especies en el polímero, se puede decir,

que el comportamiento de las unidades quinonaimínicas es el correspondiente a una especie intermedia. El potencial del máximo se encuentra sólo 0,04 V por encima del potencial del pico anódico que aparece en el voltagrama situado en 0,11 V, en la Figura 3.21 para la concentración de $HClO_4$ 1M. Puesto que el POAP tiene el máximo de conductividad a ese potencial[22], estas especies intermedias pueden estar relacionadas con la conductividad del polímero, correspondiendo por tanto a especies cargadas.

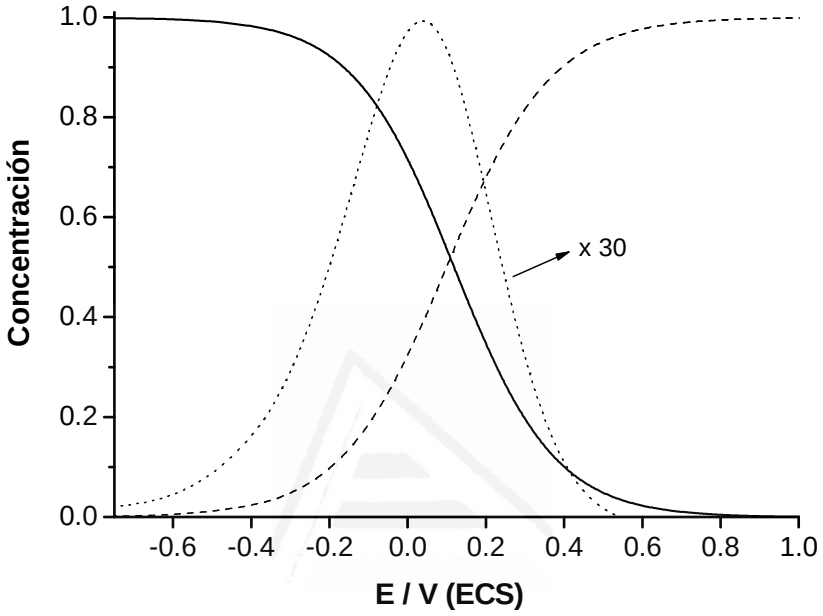


Figura 3.27: Simulación de la dependencia de las especies totalmente reducidas (——), totalmente oxidadas (– – – –) e intermedias (·····) con el potencial aplicado.

La existencia de especies intermedias, sugiere que la oxidación del POAP ocurre a través de dos reacciones consecutivas, desde la forma fenoxacina totalmente reducida a la totalmente oxidada, pasando por especies cargadas, probablemente cationes radicales. A partir de los valores de potencial estándar (E^o) y el número de electrones (n) obtenidos por Tucceri y col.[22] en medio 0,4 M $NaClO_4$ + 0,1 M $HClO_4$ y la ecuación de Nerst, es posible calcular la concentración de las especies oxidadas, reducidas e intermedias a cada potencial en el proceso de oxidación obteniéndose la Figura 3.27.

Tucceri y col.[22], mediante espectroscopía UV-Vis in situ observaron tres transiciones electrónicas en 340, 440 y 750 nm. En la Figura 3.28, se muestra la variación de la absorbancia de estas tres transiciones a lo largo de la oxidación del

POAP. Asumiendo que la ley de Lambert-Beer es aplicable, la absorbancia de los picos de esas tres transiciones es directamente proporcional a la concentración de las especies. Estos autores atribuyeron la banda en 340 nm a la estructura fenoxacina totalmente reducida y su concentración disminuye al aumentar el potencial. La banda en 440 nm corresponde a las unidades fenoxacínicas oxidadas, que aumentan con el potencial, pero no encontraron explicación a la banda en 750 nm que aumenta hasta un valor de 0,1 V y luego disminuye. En el caso de la PANI también aparece una banda en 750 nm y ha sido asignada a la transición del excitón de la quinona y relacionada con la transferencia electrónica entre cadenas y también dentro de una misma cadena[28,29].

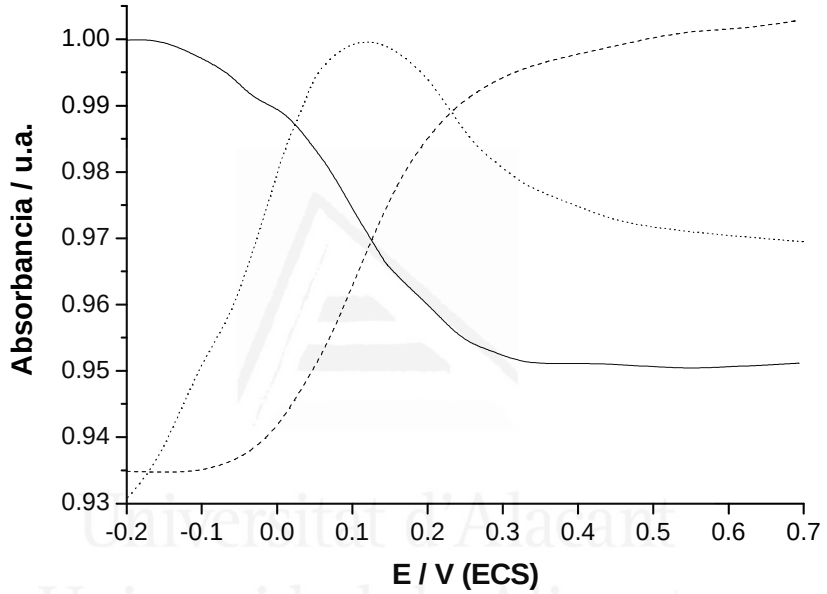


Figura 3.28: Evolución de la absorbancia[22] con el potencial de las bandas en 340 nm (——), 440 nm (– – –) y 750 nm (·····) en medio 0,4 M $NaClO_4$ + 0,1 M $HClO_4$ para un electrodo modificado con POAP mediante UV-Vis.

Además, esta banda a 750 nm muestra un comportamiento similar al de la intensidad integrada para la banda en 1638 cm^{-1} en Raman in situ (Figura 3.25), y ambos muestran un comportamiento correspondiente a una especie intermedia (Figura 3.28). Además el potencial del máximo de absorbancia se encuentra en valores muy cercanos a los obtenidos anteriormente. Podríamos, indicar, por tanto que el comportamiento con el potencial del proceso anódico corresponde con la presencia de una especie intermedia y que dicha especie intermedia podría asignarse con el catión radical semiquinonaimínico. De forma que queda demostrado por varias técnicas

diferentes que ocurren dos etapas durante la oxidación del POAP como en otros polímeros redox[21] y que la especie intermedia se trata de un catión radical, de acuerdo también a las medidas de EPR realizadas por otros autores[23].

La deflexión por gradiente de concentración (PBD) es una técnica óptica que permite seguir el cambio de la concentración de los iones en la interfase polímero/electrolito, por lo que también se ha utilizado para determinar el mecanismo de intercambio iónico del POAP. Tras generar el polímero en una célula de voltametría se extrae el electrodo, se lava con abundante agua ultrapura y se transfiere a la célula de PBD. La Figura 3.29 muestra el voltagrama cíclico (a) y el deflectograma (b) registrados simultáneamente para el electrodo modificado de POAP en una disolución 1 M $HClO_4$. En el deflectograma durante el barrido hacia potenciales más positivos hasta 0,01 V se observa deflexión positiva, seguida de una deflexión negativa más fuerte.

Al principio de la oxidación una deflexión y corriente positivas, suponen una disminución de la concentración de iones en la disolución cercana al POAP, indicando la inserción de aniones en el polímero, en este caso ClO_4^-, como respuesta a la creación de cargas positivas en el polímero al oxidarlo (Tabla 2.1). Al continuar aumentando el potencial se observa deflexión negativa con una corriente positiva, que suponen el aumento de la concentración de iones en la disolución cercana al polímero, indicando la expulsión de protones del interior del polímero, debido a que cada vez generamos más cargas positivas y no se compensan con la inserción de aniones. Durante el barrido de reducción sólo se observa deflexión positiva, que junto a intensidad negativa en el voltagrama significa la entrada de cationes en este caso protones, que fueron expulsados anteriormente. Aunque es probable que no sólo se produzca este proceso sino que también se produzca la expulsión de perclorato, aunque de forma predominante ocurra la entrada de cationes.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

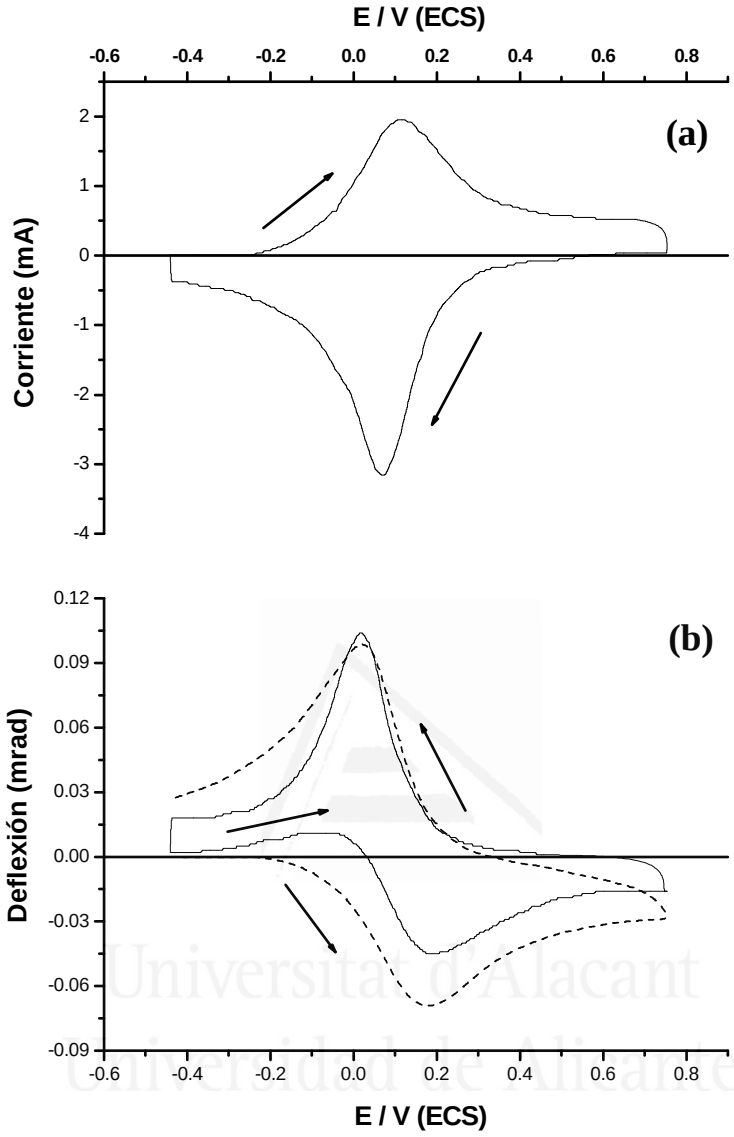


Figura 3.29: Respuesta voltamétrica (a) y deflectograma (b) de un electrodo de carbón vítreo modificado con POAP en una disolución 1 M $HClO_4$ a una velocidad de barrido de 50 $mV \cdot s^{-1}$. Distancia del rayo láser a la superficie del electrodo de 75 μm. En línea discontinua se muestra la curva calculada considerando exclusivamente intercambio catiónico, con un valor de coeficiente de difusión de $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$.

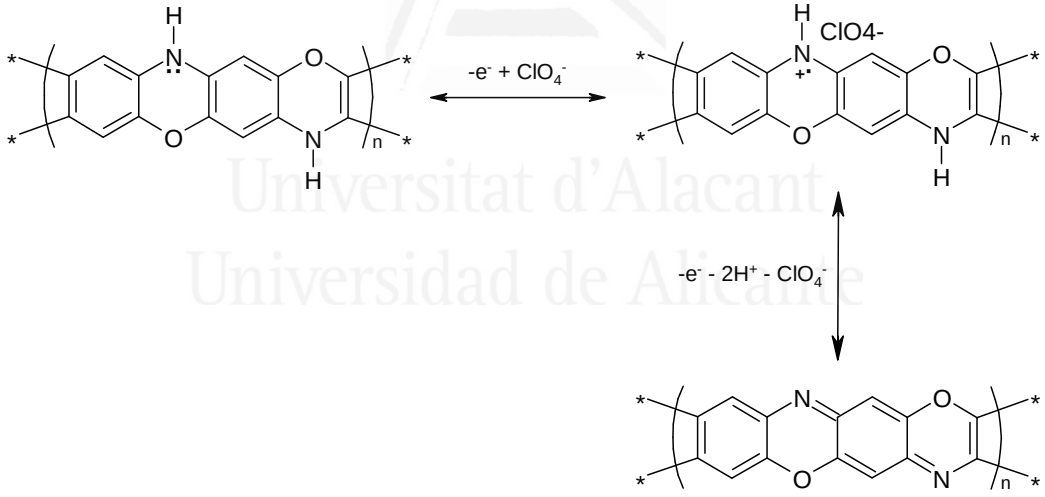
Para comprobar este aspecto, se realizó el cálculo del valor de deflexión con el potencial, considerando únicamente el intercambio de protones mediante la expresión propuesta por Vieil[30] y col. para tratar de compensar el retraso difusional que afecta al

deflectograma debido a que el rayo láser se encuentra a cierta distancia, 75 μm en nuestro caso, de la superficie del polímero:

$$\theta(x,t) = \left(\frac{l_e}{n}\frac{\partial n}{\partial C}\right)\left(\frac{1}{D_{MA}}\right)\left[\left(\frac{x}{2\sqrt{(\pi\ D_{MA}\ t^3)}}\ e^{-x^2/4\,D_{MA}\,t}\right) * i(t)\right] \qquad \textbf{Ec. 3.1}$$

donde * es el producto de convolución, D_{MA} es el coeficiente de difusión del electrolito, l_e es la longitud de la cara paralela al rayo láser del electrodo, n es el índice de refracción de la disolución, x es la distancia de rayo láser al electrodo, i(t) es la corriente y $\frac{\partial n}{\partial C}$ es la variación del índice de refracción con la concentración.

Como se puede comprobar en la Figura 3.29.b, línea discontinua el deflectograma obtenido por convolución se ajusta razonablemente bien en el barrido de reducción, pero no tanto en el barrido de oxidación, lo que viene a confirmar que durante el barrido anódico se produce tanto intercambio de protones como de perclorato.



Esquema 3.9: Esquema de reacción para la oxidación del POAP.

A la vista de los resultados obtenidos con las diferentes técnicas mencionadas el esquema que se propone del mecanismo redox del POAP es el mostrado en el Esquema 3.9. De acuerdo con este mecanismo, la primera etapa implica principalmente la inserción de aniones, mientras que la segunda es la expulsión de protones y aniones. Como se puede observar este segundo proceso es el único dependiente del pH de la

disolución, ajustándose bien a los datos voltamétricos para distintas concentraciones de $HClO_4$.

3.3.1.3 Estudio gravimétrico de la polimerización e intercambio iónico del POAP.

3.3.1.3.1 Estudio gravimétrico de la polimerización del POAP.

Para comenzar el estudio gravimétrico de la polimerización del POAP mediante balanza de cristal de cuarzo electroquímica, se utilizó la misma concentración, electrolito y velocidad de barrido mencionados hasta el momento, esto es, $5 \cdot 10^{-3}$ M de o-aminofenol, 1 M $HClO_4$, y 50 $mV \cdot s^{-1}$. En la Figura 3.30 se puede observar los voltagramas obtenidos durante los 240 ciclos de polimerización realizados. Estos esencialmente son iguales a los obtenidos durante los experimentos realizados en célula voltamétrica convencional (Figura 3.7), esto es, durante el primer barrido hacia potenciales más positivos, aparece un pico de oxidación en 0,86 V sin su correspondiente pico de reducción en el barrido hacia potenciales menos positivos, en los siguientes barridos se observa un nuevo pico de oxidación situado en 0,53 V, con su correspondiente pico de reducción situado en 0,55 V, que va decreciendo conforme se realizan ciclos de potencial asociado al dímero soluble cíclico 3-aminofenaxocin-2-ona, y finalmente aparece nuevo sistema redox entre 0,15 y 0,60 V asignado al polímero electroactivo poli(o-aminofenol).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En la Figura 3.31 se muestra la información másica obtenida durante la polimerización. En la Figura 3.31.a se presenta la variación en la frecuencia experimentado por el electrodo durante los primeros 10 ciclos de polimerización en función del voltaje aplicado, observándose como durante los primeros ciclos se produce una variación mayor, y que además esta disminución de frecuencia se produce principalmente durante el tiempo en el que el potencial aplicado sobre el electrodo es superior a 0,80 V (ERH), tanto en el barrio anódico, como durante el barrido catódico. Como se puede observar en la Figura 3.31.b, a lo largo de los ciclos el aumento de masa por ciclo disminuye, y además comienza a tener importancia el intercambio iónico que se produce durante el proceso de dopado-desdopado del polímero formado sobre la superficie del electrodo. Este proceso de intercambio será estudiado en la sección 3.3.1.3.2.

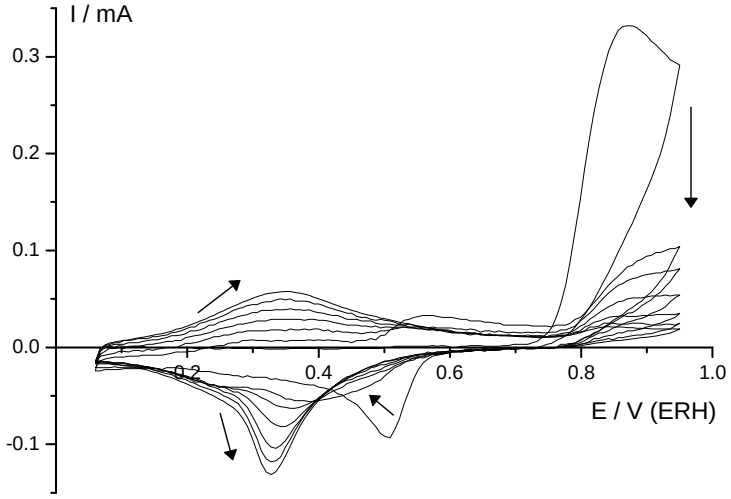


Figura 3.30: Voltagramas cíclicos obtenidos para un electrodo de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$, $5 \cdot 10^{-3}$ M 2-aminofenol y velocidad 50 $mV \cdot s^{-1}$. Se muestra el primer ciclo y los sucesivos ciclos en un incremento de 40 hasta el 240.

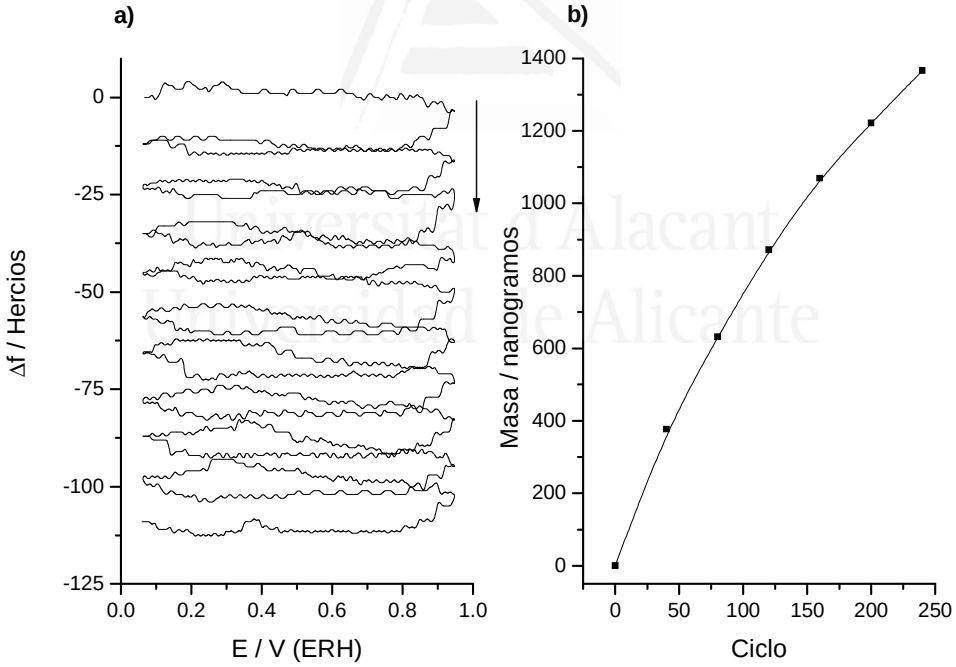


Figura 3.31: Evolución de la masa durante la polimerización en las mismas condiciones de la Figura 3.30. a) Variación de la frecuencia durante los primeros 10 ciclos en función del potencial. b) Aumento de masa en función del número de ciclos medido al potencial de final de ciclo (0,06 V).

Como se puede observar tras 240 ciclos de potencial, se ha obtenido una masa cercana a los 1400 nanogramos. Para tratar de obtener una mayor cantidad de polímero se ha estudiado la influencia de distintos factores, como por ejemplo, el medio, la concentración de monómero empleada y el potencial máximo durante el barrido anódico, cuyos resultados se pasa a describir.

En la Figura 3.32 se muestra la comparación de la masa obtenida en dos medios diferentes (1 M $HClO_4$ y 0,5 M H_2SO_4) manteniendo la misma concentración de monómero ($5 \cdot 10^{-3}$ M) y límite superior del barrido anódico (0,95 V) hasta ahora utilizados. Como se puede observar no hay una gran diferencia entre las dos experiencias, sobre todo en los primeros 100 ciclos donde los valores de masa obtenidos son prácticamente iguales, a partir de ese punto la masa depositada en el medio sulfúrico es ligeramente inferior a la obtenida en perclórico pero únicamente alrededor de un 10%.

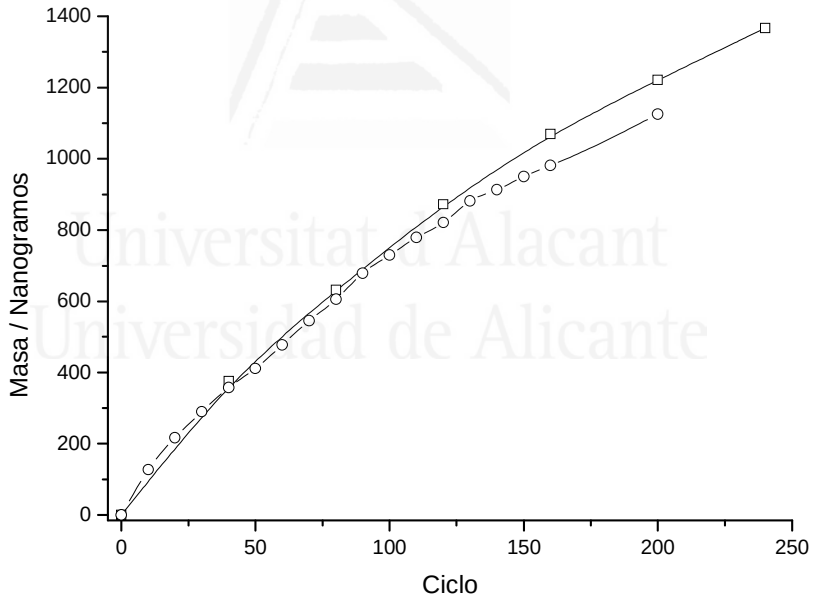


Figura 3.32: Evolución de la masa de polímero obtenida a lo largo del número de ciclos, para una concentración de monómero de $5 \cdot 10^{-3}$ M y límite superior en el barrido anódico de 0,95V, en dos medios distintos ( ) 1M $HClO_4$ y (O) 0,5 M H_2SO_4.

Una forma adecuada de obtener una mayor cantidad de polímero es aumentar el límite superior del barrido anódico, aunque se puede obtener un material más degradado

que el obtenido a potenciales más bajos. Por ejemplo utilizando 1,10 V como límite superior se obtiene los voltagramas mostrados en la Figura 3.33.

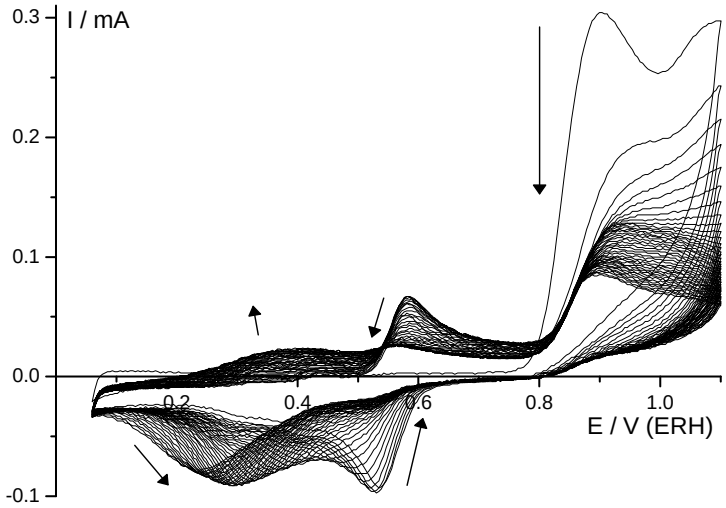


Figura 3.33: Voltagramas cíclicos (ciclos 1 al 40) obtenidos para un electrodo de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$, $5 \cdot 10^{-3}$ M 2-aminofenol, v = 50 $mV \cdot s^{-1}$ y límite superior del barrido anódico de 1,10 V.

Como se puede observar con una concentración de monómero $5 \cdot 10^{-3}$ M y medio 1M $HClO_4$, al aumentar el potencial de límite superior aparece un nuevo proceso de oxidación con máximo aparentemente en 1,1 V, que como el observado en 0,86 no tiene su correspondiente pico de reducción. El resto de picos y su comportamiento ya ha sido comentado anteriormente, con la formación de un dímero en disolución y el posterior desarrollo de los picos correspondientes al polímero electroactivo poli(o-aminofenol), pero a una velocidad muy superior a la observada con el límite superior de 0,95 V.

En la Figura 3.34 se muestra la información de variación de frecuencia, por tanto másica, obtenida durante esta polimerización. La Figura 3.34.a indica que, como antes, durante los primeros ciclos parece depositarse una mayor cantidad de polímero y que el principal aumento de masa se obtiene cuando se sitúa el electrodo de trabajo a potenciales superiores a 0,80 V tanto durante el barrido anódico como catódico. Esta podría ser la explicación de que como se observa en la Figura 3.34.b, la masa obtenida en este caso sea sensiblemente superior a cuando se utiliza como límite superior 0,95 V, alrededor de un 200%, pasando de unos 650 nanogramos en 80 ciclos con límite superior 0,95 V a unos 2050 utilizando como límite superior 1,10 V. Aunque de esta

manera se obtiene una mayor cantidad de polímero no se observó ningún tipo de efecto viscoelástico.

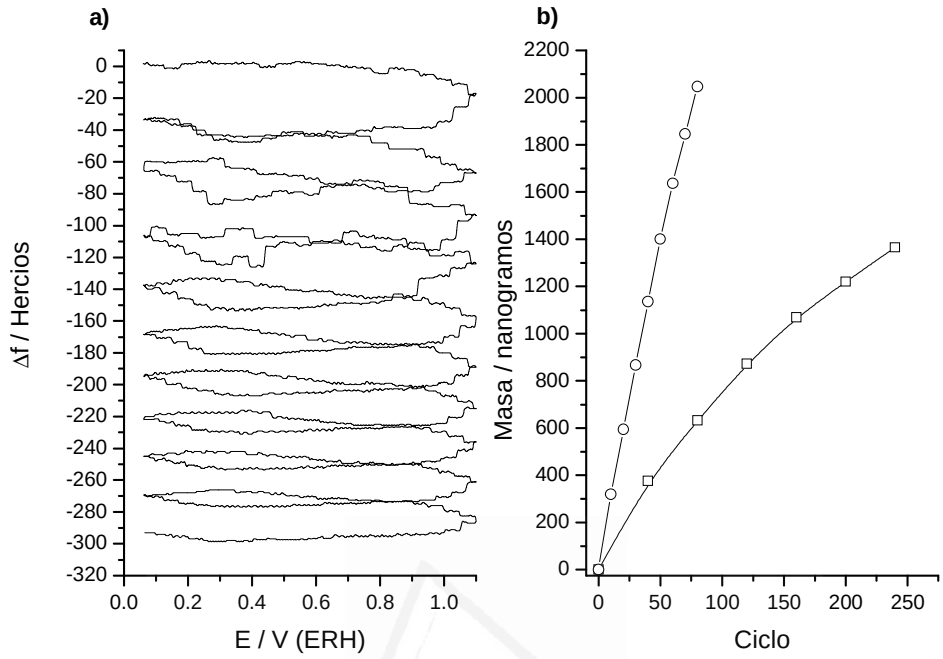


Figura 3.34: Evolución de la masa durante la polimerización en las mismas condiciones de la Figura 3.30. a) Variación de la frecuencia durante los primeros 40 ciclos en función del voltaje. b) Comparación de la masa depositada utilizando como límite superior del barrido anódico ( ) 0,95 V y (O) 1,10 V en una disolución 1 M $HClO_4$.

Finalmente se estudió el efecto de la variación, en este caso aumento hasta 0,1 M, de la concentración de monómero utilizando como medio de polimerización una disolución 0,5 M H_2SO_4, para los dos límites superiores de potencial empleados hasta el momento: 0,95 y 1,10 V. En la Figura 3.35 se muestran los voltagramas correspondientes a los primeros 40 ciclos de cada experimento. Como era de esperar se observa un aumento considerable de las corrientes de los picos de oxidación del 2-aminofenol en los primeros ciclos. El límite superior de voltaje es 0,95 V en el caso de la Figura 3.35.a, y el aspecto es muy similar al obtenido con la concentración $5 \cdot 10^{-3}$ M (Figura 3.30), observándose claramente el par de picos correspondiente al dímero soluble, con una mayor intensidad debido a que se forma una mayor cantidad y como esta desciende con el número de barridos, observándose el desarrollo de los picos correspondientes al polímero.

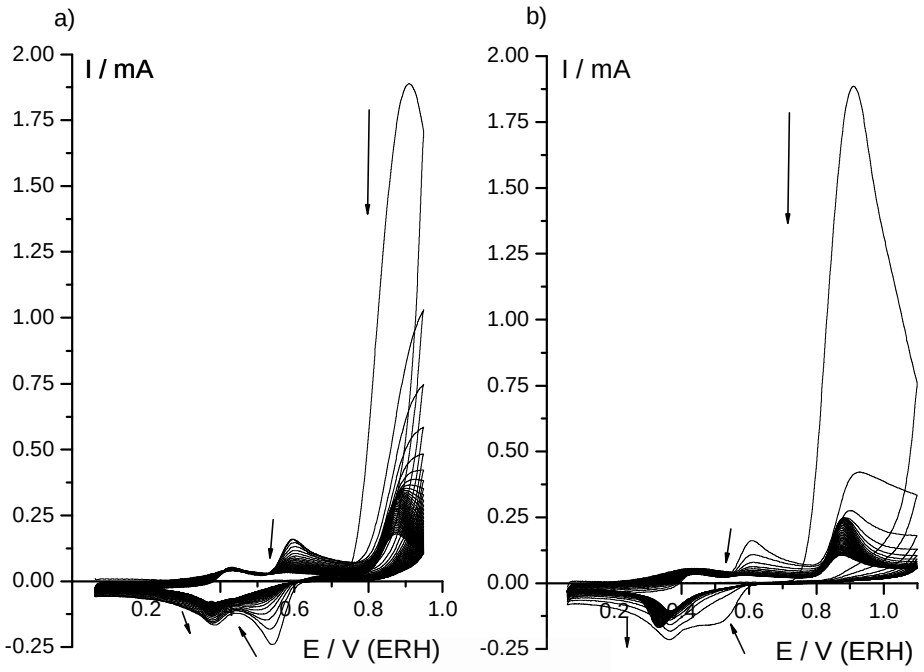


Figura 3.35: Voltagramas cíclicos (ciclos 1 al 40) obtenidos para un electrodo de Pt en una disolución 0,5 M H_2SO_4 y concentración 0,1 M 2-aminofenol a una velocidad de 50 $mV \cdot s^{-1}$ y diferentes límites superiores del barrido anódico a) 0,95 V y b) 1,10 V.

En la Figura 3.35.b el límite superior de potencial empleado es 1,10 V, y como se puede observar hay ciertas diferencias en su aspecto con respecto a los voltagramas obtenidos con menor concentración de monómero (Figura 3.33). En este caso no se observan dos picos de oxidación en 0,86 V y alrededor de 1,10 V, si no un único pico alrededor de 0,90 V. También se observa una mayor intensidad de los picos correspondientes al dímero soluble (0,60 y 0,53 V), y como se reduce la intensidad de un pico de reducción situado en 0,36 V correspondiente al dímero cíclico 3-aminofenaxocin-2-ona, para al aumentar el número de ciclos se desarrollarse los picos correspondientes al POAP.

La Figura 3.36 muestra la masa depositada durante las diferentes polimerizaciones en 0,5 M H_2SO_4. Como se puede observar hay un mayor efecto en la masa depositada al cambiar la concentración de monómero y manteniendo el límite superior en 0,95 V, pasando de 1200 nanogramos a 1800 nanogramos tras 200 ciclos, lo que supone un aumento del 50%. En cambio cuando el potencial de oxidación es 1,10 V no se observa un gran aumento de la masa depositada, siendo alrededor de 10% únicamente. Este

hecho podría indicar algún tipo de diferencia en el depósito al utilizar un potencial u otro, la posible existencia de una etapa limitante en el mecanismo de depósito relativamente independiente de la concentración al utilizar un potencial de oxidación mayor.

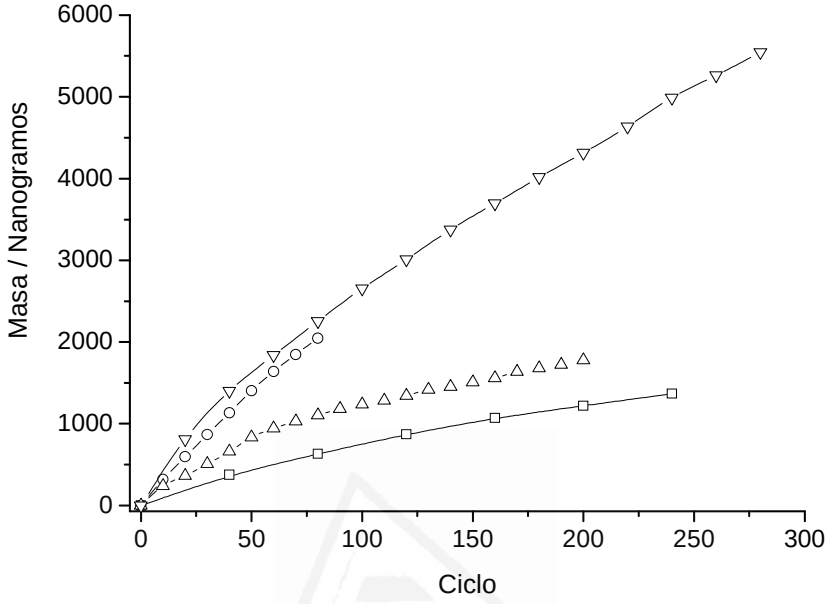


Figura 3.36: Comparación de la masa de polímero depositada en diferentes condiciones de concentración de monómero y potencial superior anódico, ( ) $5 \cdot 10^{-3}$ M y 0,95 V, (O) $5 \cdot 10^{-3}$ M y 1,1 V, (Δ) 0,1 M y 0,95 V y (∇) 0,1 M y 1,10 V, en una disolución 0,5 M H_2SO_4.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Cabe indicar que en todos los casos mostrados no se ha observado ningún cambio importante en la admitancia y por lo tanto en la resistencia resonante, por lo que se puede asumir que los polímeros generados son rígidos y el cambio medido de frecuencia se puede considerar que es consecuencia exclusiva de un cambio de masa.

3.3.1.3.2 Estudio gravimétrico del intercambio iónico del POAP.

Una vez generado el polímero tras una exhaustiva limpieza y en una disolución libre de monómero es posible realizar el estudio del intercambio tanto iónico como de disolvente que tiene lugar durante un barrido de potencial, y comparar estos resultados con los obtenidos previamente mediante deflexión por gradiente de concentración (PBD). La microbalanza de cuarzo permite calcular la masa molecular de las especies cargadas intercambiadas, aunque presenta la desventaja comparada con la deflexión por gradiente de concentración de que no es muy sensible a los iones ligeros como los

protones, y que para obtener un valor preciso de masa molecular de la especie intercambiada hay que cuidadosamente sustraer la carga correspondiente a la doble capa de la carga total.

En la Figura 3.37 se muestra el voltagrama y la variación de masa obtenidos durante 5 ciclos de potencial de una muestra de POAP de unos 1,3 µg en una disolución 1 M de $HClO_4$, observándose que no hay prácticamente diferencias en los diferentes ciclos, por lo que se puede hablar de intercambio estacionario. Este intercambio estacionario durante el barrido hacia valores de potencial más positivos corresponde a un aumento de masa desde 0,06 a 0,30 V, seguido de una disminución hasta un valor casi constante alrededor de 0,60 V. Durante el barrido hacia potenciales menos positivos se observan los mismos procesos, con un aumento de masa a partir de 0,45 hasta 0,22 V y posteriormente una pequeña pérdida para volver a la masa inicial antes de iniciar el barrido. Por lo tanto, esta experiencia confirma la existencia de dos procesos redox en el POAP, tal y como se observa también el voltagrama a 10 $mV \cdot s^{-1}$ donde se observa un pico ancho de oxidación y dos picos de reducción.

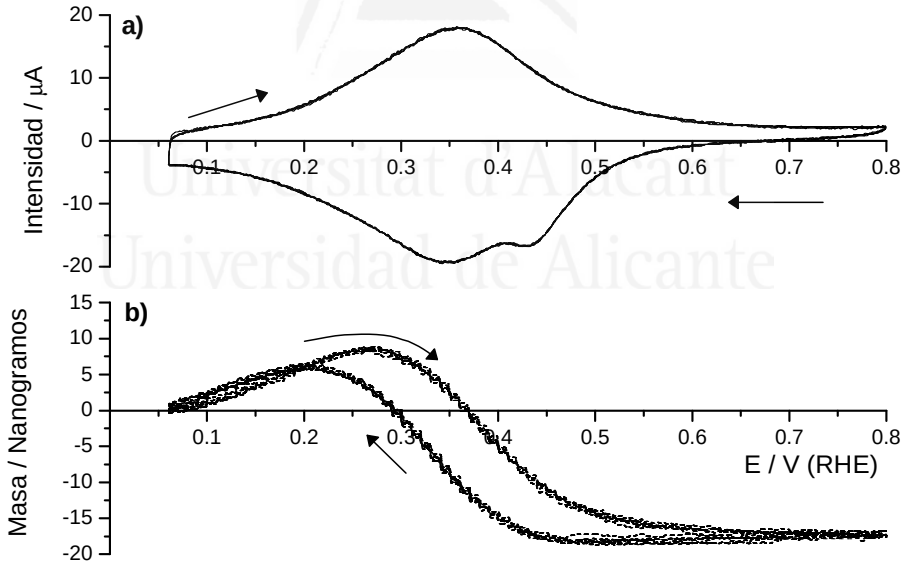


Figura 3.37: Evolución de a) la intensidad y b) la masa con la variación del potencial entre 0,06 y 0,80 V de una muestra de POAP en medio 1M $HClO_4$, a una velocidad de barrido de 10 $mV \cdot s^{-1}$ durante 6 ciclos.

Además estos procesos concuerdan con los propuestos en el Esquema 3.9, con una entrada inicial de contraaniones (ganando masa), en este caso perclorato, y un segundo proceso cuando se sigue oxidando el polímero que supone la expulsión de los contraaniones y de protones (perdiendo masa). Estos procesos de transporte y

almacenamiento de iones proporcionan a los polímeros conductores la llamada "pseudocapacidad redox", a través de la formación de enlaces iónicos entre el ión (positivo o negativo) y la cadena de polímero.

En bibliografía podemos encontrar distintas formas de calcular la masa aparente de las especies intercambiadas durante los procesos anteriormente indicados, pero siempre a partir de la relación de la carga circulada y el cambio de masa observado[31] que se obtiene de combinar la ley de Faraday y la ecuación de Sauerbrey, dando lugar a:

$$F\left(\frac{\Delta m}{Q}\right) = \frac{M_w}{n} \qquad \textbf{Ec. 3.2}$$

siendo F la constante de Faraday (96484,56 C·mol-1), Δm el cambio de masa, Q la carga circulada, M_w la masa aparente de la especie cargada y n el número de electrones intercambiados en el proceso.

En la Figura 3.39 se muestra los valores de masa molar aparente obtenidos en el experimento anterior al considerar el intercambio estacionario de una película de POAP en medio perclórico durante el ciclado de potencial, tanto en el barrido hacia potenciales superior como hacia inferiores. En el barrido hacia potenciales más positivos se puede observar como en la zona de 0,06 a 0,30 V, el valor de masa molecular comienza en un valor alrededor de -400 $g \cdot mol^{-1}$ y desciende hasta 0. En esta primera zona se produce la entrada de aniones perclorato para compensar la carga positiva que se va generando en la cadena de polímero junto con un buen número de moléculas de agua, y la masa comienza a descender porque pasamos de un proceso de entrada de aniones a un proceso de expulsión de protones para compensar la carga que seguimos generando (junto con la expulsión de perclorato que entraron anteriormente). Por ello la masa que comenzamos a medir de 0,30 V en adelante es negativa y con un valor cercano a 10 $g \cdot mol^{-1}$. Como ya se ha comentado anteriormente la microbalanza de cuarzo no es especialmente sensible a los iones ligeros, por ejemplo, un protón monohidratado tiene 19 $g \cdot mol^{-1}$, pero si nos indica que es una especie de carga positiva, la que principalmente abandona el POAP a estos potenciales superiores a 0,30 V. Al realizar el barrido hacia potenciales menos positivos se vuelven a observar los mismos procesos, aunque ligeramente desplazados en potencial, como ya observaba en la Figura 3.37.b.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

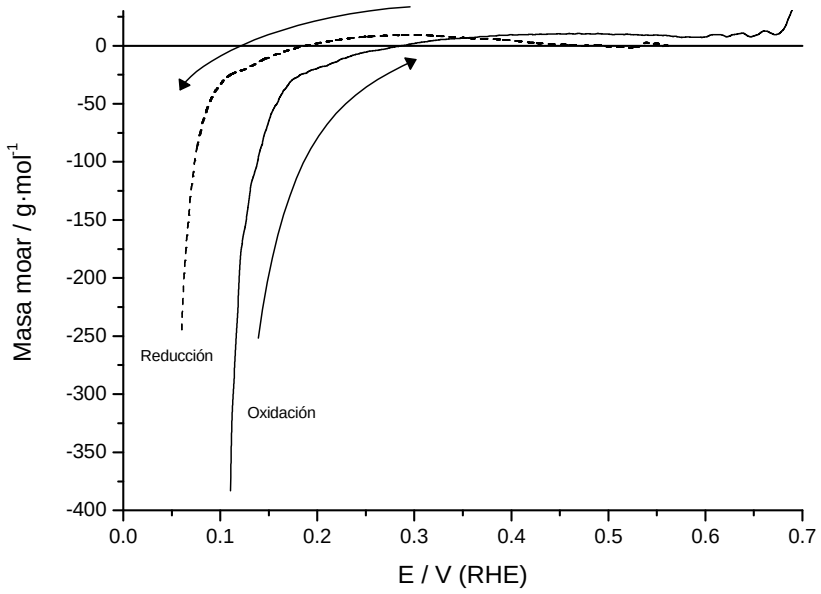


Figura 3.39: Masa molar aparente de las especies intercambiadas durante un ciclo de potencial de una muestra de POAP en medio perclórico a 10 $mV \cdot s^{-1}$.

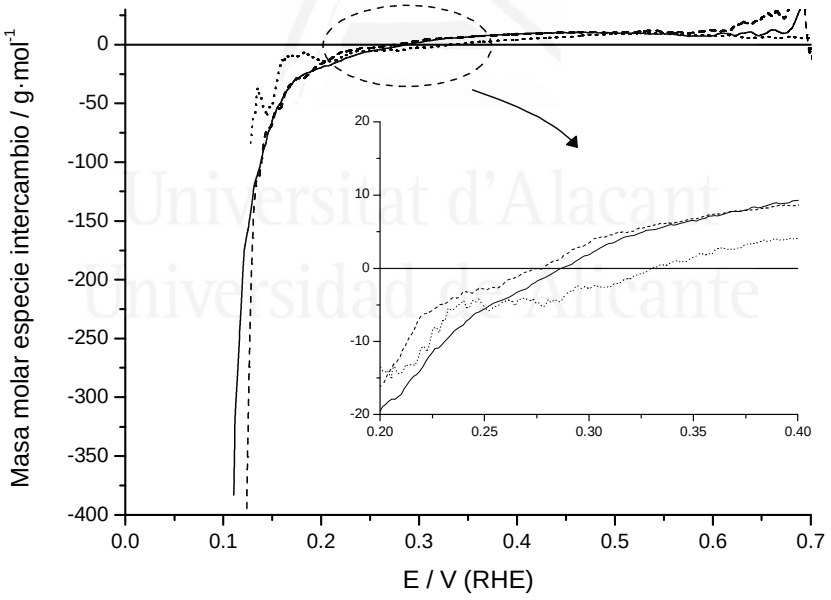


Figura 3.38: Masa molar aparente de las especies intercambiadas durante el barrido hacia valores de potencial mayor de una muestra de POAP en (—-) $HClO_4$ 1M, (- - -) H_2SO_4 0,5M y (· · ·) HCl 1M a 10 $mV \cdot s^{-1}$.

Para comprobar los valores obtenidos anteriormente, se ha estudiado el intercambio iónico de películas de POAP en distintos electrolitos. En la Figura 3.38 se muestra los valores obtenidos de masa aparente para distintos experimentos utilizando

diferentes contraaniones, esto es, perclorato, sistema sulfato/bisulfato y cloruro. Como se puede observar los resultados son prácticamente coincidentes en el caso del perclorato y el sistema sulfato/bisulfato de masa molar muy similar (ClO_4^- = 99,5 g·mol^{-1}, HSO_4^- = 97,1 g·mol^{-1}, SO_4^{2-} = 96,1 g·mol^{-1}). En estos casos, el valor de masa aparente disminuye desde alrededor de -400 a 0 g·mol^{-1} en el intervalo de potenciales de 0,10 a 0,30 V, y como ya se indicó anteriormente pasamos de una entrada de aniones negativos a una expulsión de estos aniones negativos y protones. En el caso del cloruro los datos obtenidos concuerdan con un menor tamaño del anión, lo que le permite compensar la carga generada en la cadena del polímero en un ligeramente mayor intervalo de potencial pero finalmente se produce el cambio a expulsión predominante de protones, como se podía observar en la PBD.

3.3.2 Caracterización del poli(m-aminofenol) (PMAP).

3.3.2.1 Caracterización estructural.

Como se pudo observar en la Figura 3.5, la oxidación del m-aminofenol produce un polímero no electroactivo sobre la superficie del electrodo de Pt. Visualmente la película obtenida es uniforme y muy lisa, encontrándose muy adherida sobre el electrodo y la mínima cantidad obtenida impide la fabricación de pastillas de KBr con la que obtener más información sobre su estructura mediante FTIR ex-situ. Al intentar realizar su estudio mediante FTIR in situ, su carácter no electroactivo hace que no se pueda observar ninguna banda en los espectros con el potencial, y al utilizar la espectroscopía Raman con diferentes láseres como He-Ne, Ar y Neodimio, en todos los casos la muestra presentó fluorescencia o degradación impidiendo obtener información estructural.

La única técnica que ha permitido obtener información del PMAP ha sido la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Se prepararon muestras tanto de PMAP como de POAP. Tras realizar un decapado con Ar^+ para eliminar la posible contaminación con sustancias ambientales, se tomaron los espectros mostrados en la Figura 3.40 para el C1s. Como se puede observar no existe una gran diferencia entre ambos polímeros, lo que vendría a significar que no existe una gran diferencia en el estado o enlaces formados entre los átomos que forman ambos polímeros. En ambos espectros tenemos tres contribuciones, la primera en 284,6 eV correspondiente al carbono del anillo aromático[32], la segunda en 285,9 eV asignada a una combinación de

los enlaces C-N, C-O-C[33] y C-OH[33] y la tercera en 288,0 eV correspondiente al carbono del grupo carbonilo[34]. Por tanto, los espectros XPS nos indican que los estados de oxidación del C son similares en ambos polímeros.

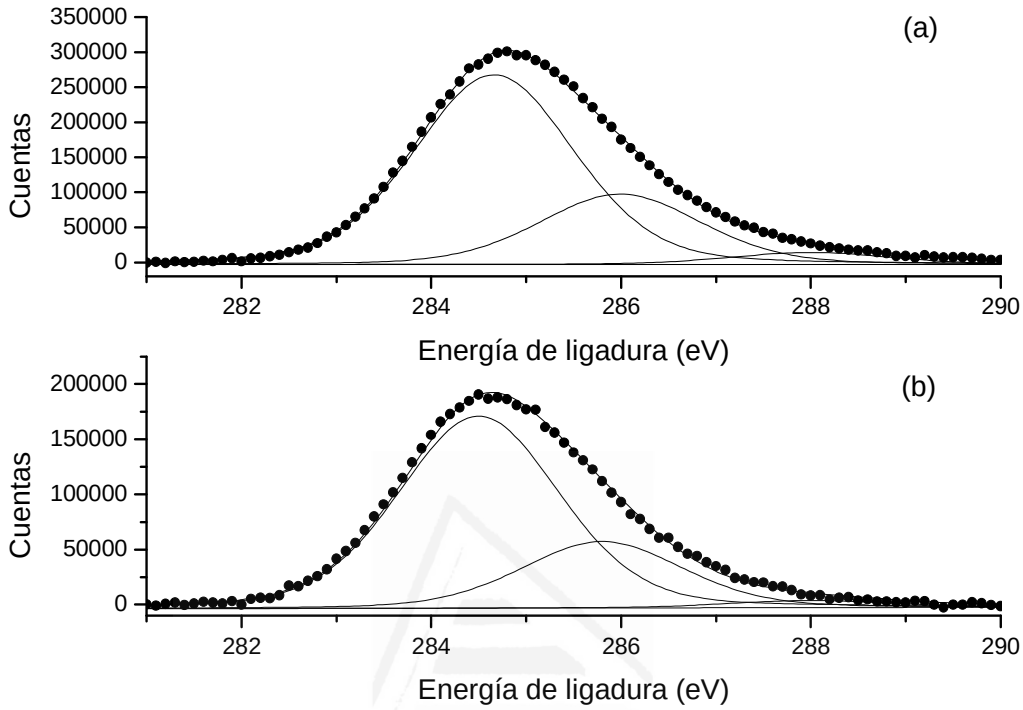


Figura 3.40: Espectros XPS de C1s tras decapado con Ar^+ de (a) PMAP y (b) POAP.

3.3.2.2 Estudio gravimétrico del depósito de PMAP.

Al igual que se hizo anteriormente con el POAP, se ha estudiado mediante microbalanza de cuarzo electroquímica el depósito de PMAP, utilizando las mismas condiciones de límite superior de potencial 1,25 V, concentración de monómero $5 \cdot 10^{-3}$ M y 1 M $HClO_4$. La voltametría cíclica indica que se trata de un polímero electroinactivo, y por tanto cabría suponer que al depositarse una primera capa sobre el electrodo debería de detenerse el crecimiento, imposibilitado por la presencia de esa capa inactiva. En la Figura 3.41 se muestran los resultados obtenidos. Como se puede observar en la Figura 3.41.a, donde se muestran los primeros 10 ciclos de polimerización, en el primero se produce un aumento de casi 200 nanogramos, disminuyendo en los sucesivos ciclos la cantidad de polímero depositado, pero sin dejar de aumentar a cada ciclo la cantidad de polímero. Este crecimiento además se produce cuando el potencial aplicado sobre el electrodo de trabajo es superior a 1,0 V tanto en el

barrido hacia potenciales más positivos, como hacia potenciales más negativos o inferiores.

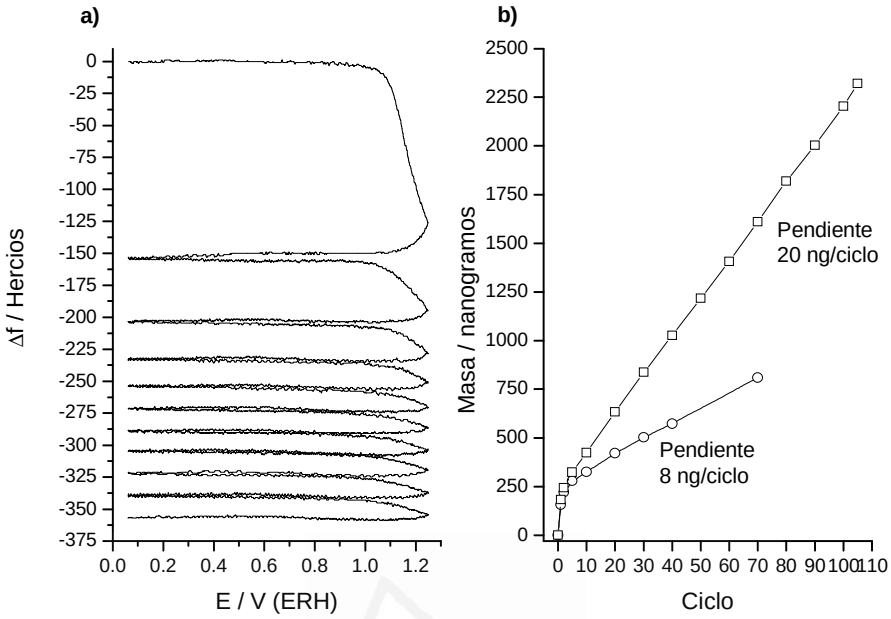


Figura 3.41: Evolución de la masa durante la obtención de PMAP a partir de un disolución $5 \cdot 10^{-3}$ M y medio 1 M $HClO_4$, utilizando un límite superior de potencial de 1,25 V. a) Variación de la frecuencia durante los primeros 40 ciclos en función del voltaje. b) Comparación de la masa depositada ( ) PMAP y (O) Polifenol en las mismas condiciones que el PMAP.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En la Figura 3.41.b, se puede observar como el aumento de masa que se produce después de los primeros ciclos prácticamente es constante, y se ha determinado que es de unos 20 nanogramos por cada ciclo de potencial. Para comparar este comportamiento de un polímero electroinactivo, se ha realizado la polimerización de fenol en las mismas condiciones de concentración, medio y límite superior de potencial. El polifenol también es considerado como otro polímero electroinactivo, y como se puede ver en la Figura 3.41.b, como en el caso del PMAP se produce un aumento importante de masa en los primeros 5 ciclos, para luego continuar con unos 8 nanogramos por ciclo de potencial realizado. Así que tanto en el caso del polifenol como en el PMAP, si bien la voltametría indica un bloqueo de la superficie de platino, ello no supone que deje de aumentar la masa de polímero depositado.

Para comprobar que este aumento de masa no es debido a la inserción de aniones durante el ciclado de potencial que posteriormente no pueden abandonar el polímero, se

ha ciclado el electrodo con polímero en ausencia de monómero, como se puede observar en la Figura 3.42. La Figura 3.42.a muestra el voltagrama obtenido, siendo muy parecido al mostrado anteriormente en la Figura 3.5, donde se observa claramente como la superficie del electrodo de platino está completamente bloqueado y no se observa algún tipo de proceso redox, mientras que la Figura 3.42.b muestra la evolución de la masa del electrodo durante el barrido de potencial, alcanzando un máximo cuando el potencial es 1,10 V pero volviendo a 0 al volver al potencial inicial, muy lejos de los 20 nanogramos por ciclo que aumenta la masa del electrodo durante la polimerización.

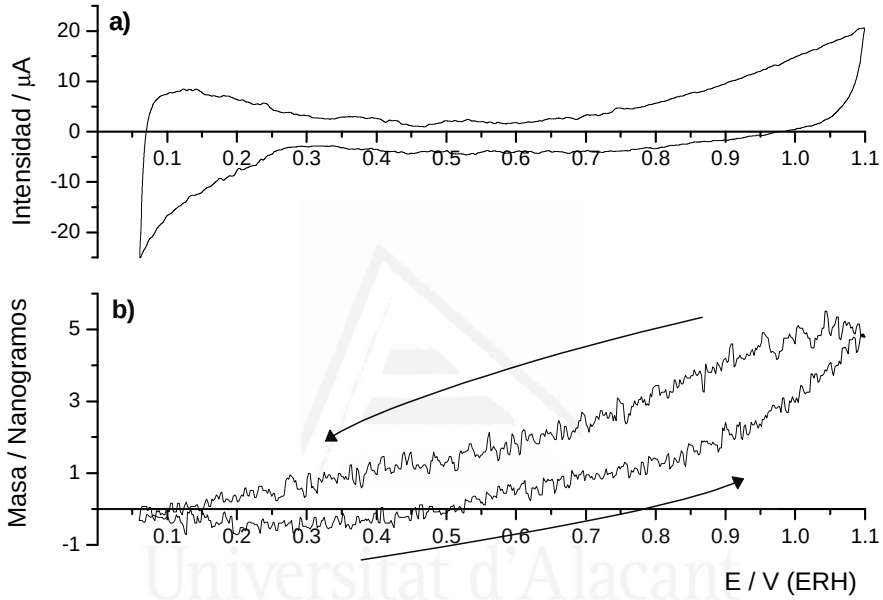


Figura 3.42: Caracterización en ausencia de monómero del PMAP en disolución 1 M $HClO_4$ y 50 $mV \cdot s^{-1}$. a) Voltagrama estacionario. b) Variación de la masa durante el ciclado de potencial.

3.3.3 Caracterización del poli(2,3-diaminofenol) (P23DAP).

3.3.3.1 Estudio gravimétrico de la polimerización del P23DAP.

Como antes con el PMAP, con el P23DAP también se ha estudiado la evolución de la masa depositada a lo largo de los ciclos, observando un comportamiento similar al del PMAP. En la Figura 3.43.a se muestra la disminución de la frecuencia durante los primeros 10 ciclos de polimerización de P23DAP. Se observa como en el primer ciclo se depositan casi 50 nanogramos, pero luego ese aumento se atenúa hasta un valor medio cercano a 17 nanogramos por ciclo de polimerización. Como se puede observar

en la Figura 3.43.b, este valor de masa por ciclo desciende hasta unos 7 nanogramos en los ciclos sucesivos.

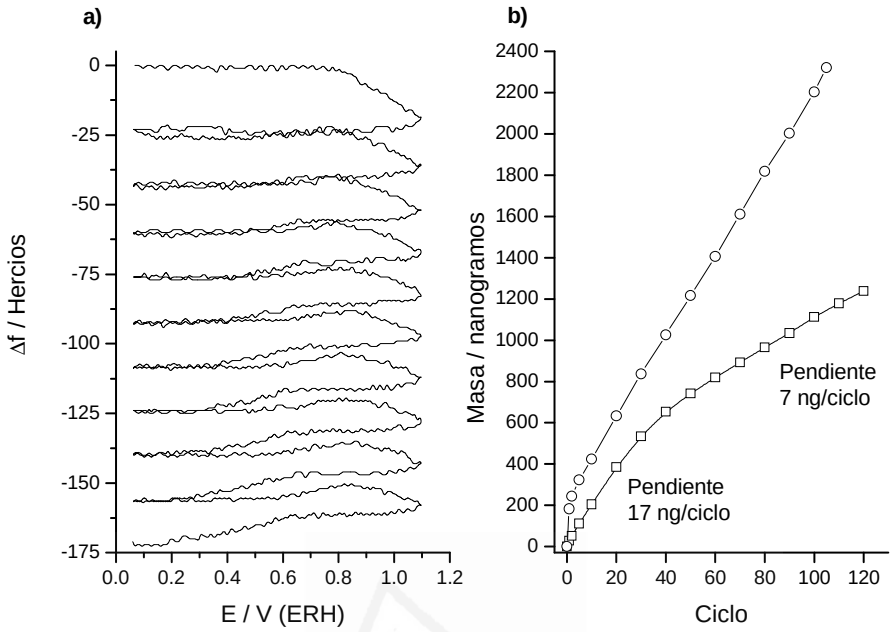


Figura 3.43: Evolución de la masa durante la obtención de P23DAP a partir de una disolución $5 \cdot 10^{-4}$ M y medio 1 M $HClO_4$, utilizando un límite superior de potencial de 1,10 V. a) Variación de la frecuencia durante los primeros 40 ciclos en función del voltaje. b) Comparación de la masa depositada ( ) P23DAP y (O) PMAP en función del número de ciclos de polimerización.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En la Figura 3.44 se muestra la respuesta voltamétrica del P23DAP, obtenida tras lavar con agua ultrapura para eliminar cualquier resto de monómero que pudiera quedar presente. Como se puede observar en la Figura 3.44.a, la respuesta voltamétrica es muy similar a la obtenida con el PMAP, mostrando la superficie del platino bloqueada debido a la presencia del depósito. En la Figura 3.44.b, en línea continua se puede observar la evolución de la masa durante la obtención del voltagrama, y también como en el caso del PMAP, se observa un aumento de masa conforme aumenta el potencial aplicado hasta 1,10 V para luego recuperarse la masa de partida al realizar el barrido hacia valores de potencial menos positivos, siendo este comportamiento muy diferente al obtenido durante la polimerización (en línea discontinua) donde el aumento de masa obtenido al aumentar el potencial se mantiene prácticamente constante al disminuir el valor de este, con lo que se puede concluir que se está produciendo un aumento de masa debido al depósito ciclo a ciclo de P23DAP.

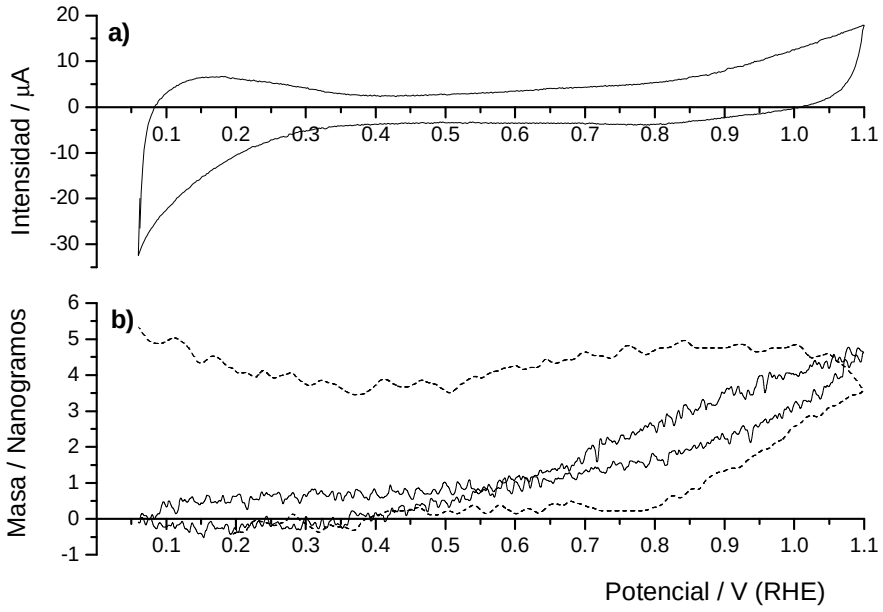


Figura 3.44: Caracterización en ausencia de monómero del P23DAP en disolución 1 M $HClO_4$ y 50 mV·s-1. a) Voltagrama estacionario. b) (——) Variación de la masa durante el ciclado de potencial y (·····) mas ganada durante el último ciclo de depósito (ciclo 120).

3.4 Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la oxidación en medio ácido de los isómeros tanto del aminofenol como del diaminofenol mediante voltametría cíclica, espectroscopía FTIR y microbalanza de cristal de cuarzo, utilizando un electrodo de platino.

En el caso de los isómeros del aminofenol muestran un comportamiento electroquímico diferente. Así el p-aminofenol muestra un voltagrama cíclico con un par redox casi reversible sin la formación de producto polimérico. Los resultados espectroscópicos indican que el p-aminofenol sufre hidrólisis generando hidroquinona/p-benzoquinona en disolución. También se detectaron ión amonio y CO_2 mediante espectroscopía FTIR.

La oxidación de m-aminofenol produce un producto polimérico en la superficie del electrodo de platino que inhibe la oxidación del m-aminofenol, aunque no deja de aumentar la masa depositada con el número de ciclos como se ha podido comprobar

mediante microbalanza de cuarzo. Este producto puede tener una estructura ramificada o lineal análogo al polifenol, aunque el XPS indica que el estado de oxidación de los elementos en el PMAP es muy similar a los del POAP. El principal producto soluble de oxidación detectado mediante espectroscopía FTIR son CO_2 y quinona.

La oxidación electroquímica del o-aminofenol produce dímeros electroactivos que polimerizan para dar lugar a un material electroactivo en la superficie del electrodo de trabajo. Mediante la combinación de la voltametría cíclica y la espectroscopía FTIR in situ se ha podido determinar que la unidad estructural principal del polímero POAP es fenoxacínica. Se ha estudiado también el mecanismo de intercambio iónico de las películas de POAP mediante técnicas espectroscopías, ópticas y gravimétricas, como las espectroscopías FTIR y Raman, PBD y microbalanza electroquímica de cuarzo. A partir de los datos obtenidos, se ha propuesto un mecanismo mejorado con respecto del publicado previamente[24]. Este mecanismo implica la formación de un intermedio cargado cuando se cambia la película polimérica de un estado reducido a oxidado. El pico voltamétrico ancho obtenido en $HClO_4$ 0,1 M se separa en dos picos voltamétricos cuando se aumenta la concentración de ácido perclórico. Este resultado indica que hay dos procesos redox. Los resultados obtenidos con la PBD y la microbalanza de cuarzo confirman este hecho y sugieren que durante la oxidación de la película de POAP, se producen la incorporación de aniones a valores de potencial más bajos y la expulsión de protones y aniones de forma simultánea a valores mayores de potencial, como se puede ver en el esquema 3.8.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Por su parte la oxidación de los isómeros del diaminofenol presentan marcadas diferencias, como se puede observar en los esquemas 3.3, 3.4 y 3.5. Únicamente la oxidación del 2,3-DAP produce una película polimérica no electroactiva. Sus dímeros tienen tres posiciones con densidades electrónicas similares lo que conlleva la posible adición en diferentes posiciones de cationes radicales al dímero. Por lo tanto, el material resultante debe de tener una estructura entrecruzada. En el estudio mediante microbalanza de cuarzo se ha obtenido un comportamiento muy similar al PMAP, inhibiendo la oxidación del 2,3-DAP pero sin dejar de aumentar su masa a lo largo del número de ciclos.

La oxidación del 2,4-DAP muestra un voltagrama cíclico con un par redox casi reversible sin formación de película polimérica sobre el electrodo, con un comportamiento similar al del p-aminofenol. La espectroscopía FTIR sugiere que el 2,4-DAP sufre hidrólisis produciendo el par redox 2-amino-hidroquinona/2-amino-p-benzoquinona en disolución. En este compuesto la posición para respecto al grupo –OH está bloqueada por lo que el catión radical no se puede unir al monómero en disolución mediante el mecanismo de sustitución electrofílica cabeza-cola. El grupo amino de la posición 2 no participa en la oxidación y se comporta como un grupo inerte. Por lo tanto, la oxidación del 2,4-DAP da lugar preferentemente a la formación de 2-amino-p-benzoquinona.

La oxidación electroquímica del 2,5-DAP muestra un voltagrama cíclico con un proceso redox casi reversible precedido de un pico de oxidación sin la formación de un depósito sobre la superficie del electrodo. El primer pico de oxidación, que desaparece cuando se agita la disolución, puede ser debido a la formación de 2-hidroxi-p-benzoquinonadiimina en disolución. La 2-hidroxi-p-benzoquinona se puede obtener mediante la oxidación 2,5-DAP porque se comporta como la p-fenilendiamina. Cuando el 2,5-DAP es oxidado, la 2-hidroxi-p-benzoquinonadiimina se genera a valores de potenciales bajos, esta se puede hidrolizar a 2-hidroxi-p-benzoquinonaimina y seguidamente a 2-hidroxi-p-benzoquinona. Además, la 2-hidroxi-p-benzoquinonaimina puede ser reducida para producir un compuesto del tipo 2,4-DAP como el 2-hidroxi-p-aminofenol que al ser oxidado produce 2-hidroxi-p-benzoquinona.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3.5 Referencias

1 W.K. Snead, A.E. Remick, J. Amer. Chem. Soc. 79 (1957) 6121.

2 R.L. McCreery, Analytical Chemistry, 49 (1977) 206.

3 Z. Wang, X. Li, Y. Wu, T. Tang, Sh. Ma, Journal of Electroanalytical Chemistry, 464 (1999) 181.

4 G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, 3ª edición, Wiley & Sons, New York, 2001.

5 C. Barbero, J.J. Silber, L. Sereno, J. Electroanal. Chem. 263 (1989) 333.

6 H.J. Salavagione, J. Arias, P. Garcés, E. Morallón, C. Barbero, J.L. Vázquez, J. Electroanal. Chem. 451 (2004) 375.

7 K. Chiba, T. Ohsada, N.J. Oyama, J. Electroanal. Chem. 217 (1987) 239.

8 T. Osaka, S. Kunimura, N. Oyama, Electrochim. Acta 33 (1988) 639.

9 M.A. Del Valle, E.T. Silva, F.R. Díaz, M.E. Bodoni, L. Gargallo, J. Polym Sci. A: Polym. Chem. 38 (2000) 1698.

10 Y. Furukawa, T. Hara, Y. Hyodo, I. Harada, Synth. Met. 16 (1986) 189.

11 J. Schwarz, W. Oelβner, H. Kaden, F. Schumer, H. Hennig, Electrochim. Acta 48 (2003) 2479.

12 D.J. Pasto, C.R. Johnson, Organic Determination, Prentice-Hall, Englewood Cliff, N.J., 1974.

13 A. Guenbour, A. Kacemi, A. Benbachir, L. Aries, Prog. Org. Coat. 38 (2000) 121.

14 S. Kunimura, T. Osaka, N. Oyama, Macromolecules 21 (1988) 894.

15 K. Jackowska, J. Bukowska, A. Kudelski, J. Electroanal. Chem. 350 (1993) 177.

16 C. Barbero, J. Zerbino, L. Sereno, D. Posadas, Electrochim. Acta 32 (1987) 341.

17 A.Q. Zhang, C.Q. Cui, Y.Z. Chen, J.Y. Lee, J. Electroanal. Chem. 373 (1994) 115.

18 J. Yano, H. Kawakami, S. Yamasaki, Synth. Met. 102 (1999) 1335.

19 D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules, Academic Press, San Diego, 1991.

20 A. Zimmerman, U. Künzelmann, L. Dünsch, Synth. Met. 93 (1998) 17.

21 O. Haas, Faraday Discuss. Chem. Soc. 88 (1989) 123.

22 R.I. Tucceri, C. Barbero, J.J. Silber, L. Sereno, D. Posadas, Electrochim. Acta 42 (1997) 919.

23 M. Ortega, Thin Solid Films 37 (2000) 2835.

24 T. Komura, Y. Ito, T. Yamaguti, K. Takahasi, Electrochim. Acta 43 (1998) 723.

25 H. Ju, Y. Xiao, X. Lu, H. Chen, J. Electroanal. Chem. 518 (2002) 123.

26 S. Quillard, K. Berrada, G. Louarn, S. Lefrant, M. Lapkowski, A. Prón, New J. Chem. 19 (1995) 365.

27 T. Lindfors, C. Kvarnström, A. Ivaska, J. Electroanal. Chem. 518 (2002) 131.

28 S. Stafstrom, J.L. Bredas, A.J. Epstein, H.S. Woo, D.B. Tanner, W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1464.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

29 G.E. Asturias, A.G. MacDiarmid, R.P. McCall, A.J. Epstein, Synth. Met. 29 (1989) E157.

30 E. Vieil, C. Lopez, J. Electroanal. Chem. 466 (1999) 218.

31 D.A. Buttry, M.D. Ward, Chem. Rev. 92 (1992) 1355.

32 D. Briggs, Surface análisis of polymers by XPS and static SIMS, Cambridge Universtiy Press, Cambridge, 1998.

33 R. Rajagopalan, J.O. Iroh, Applied Surface Science 218 (2003) 58.

34 D. Cagniant, R. Gruber, J.P. Bodou, C. Bilem, J. Bimer, P.D. Salbut, Energy Fuels 12 (1998) 672.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 4:

COPOLIMERIZACIÓN DE ANILINA Y LOS ISÓMEROS DEL AMINOFENOL EN MEDIO ÁCIDO.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE DE CONTENIDOS

4.1 Copolimerización electroquímica de anilina y o-aminofenol..... 147
4.1.1 Efecto del límite superior de potencial. 147
4.1.2 Efecto de la relación de concentraciones iniciales de anilina y o-aminofenol. 155
4.1.3 Estudio mediante espectroscopías Raman e Infrarroja. 157
4.1.4 Estudio gravimétrico de la copolimerización de anilina y o-aminofenol. 165
4.1.5 Estudio gravimétrico del intercambio iónico del copolímero. 168
4.2 Copolimerización electroquímica de anilina y m-aminofenol. 170
4.2.1 Efecto del límite superior de potencial. 170
4.2.2 Efecto de la relación de concentraciones de anilina y m-aminofenol. 175
4.2.3 Estudio mediante espectroscopías Raman e Infrarroja. 176
4.2.4 Estudio gravimétrico de la copolimerización de anilina y m-aminofenol. 181
4.2.5 Estudio gravimétrico del intercambio iónico del copolímero. 184
4.3 Conclusiones..... 185
4.4 Referencias 186

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En este capítulo se recogen los resultados obtenidos durante el estudio de la copolimerización electroquímica de anilina e isómeros del aminofenol (o-aminofenol y m-aminofenol) en medio ácido ($HClO_4$ 1 M) sobre un electrodo de Pt policristalino. Se han obtenidos copolímeros de diferentes composiciones modificando la relación de concentraciones iniciales de ambos monómeros y el límite superior del potencial. Para la caracterización de los copolímeros obtenidos se han utilizado técnicas voltamétricas, microbalanza electroquímica de cuarzo y espectroscopías Raman e Infrarroja.

4.1 Copolimerización electroquímica de anilina y o-aminofenol.

4.1.1 Efecto del límite superior de potencial.

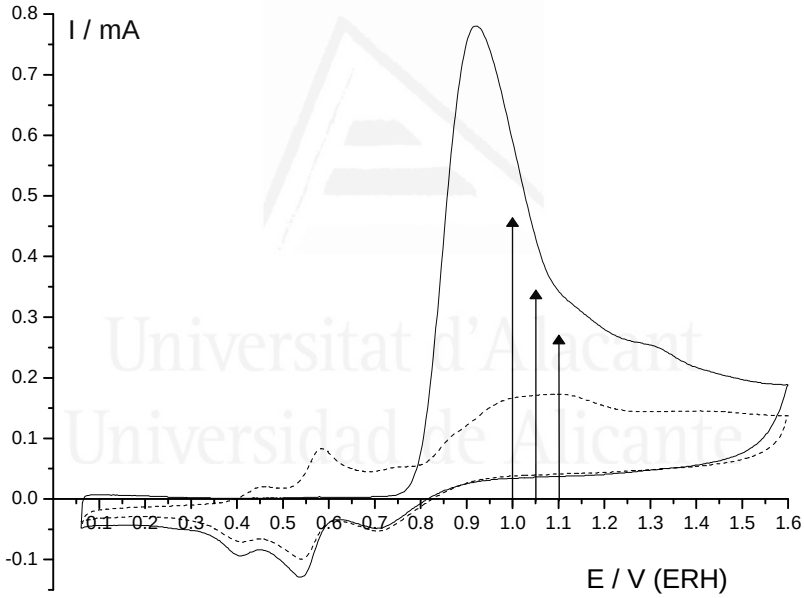


Figura 4.1: Voltagrama para un electrodo de Pt sumergido en una disolución de 1 M $HClO_4$ + 0,1 M anilina + 0,01 M o-aminofenol a 50 $mV \cdot s^{-1}$. El primer ciclo se presenta en línea contínua y el segundo en línea discontínua. Las flechas indican los potenciales elegidos para la polimerización.

Como ya se ha visto en el capítulo anterior, para la polimerización del o-aminofenol hay que aplicar un potencial mínimo de 0,95 V (vs. RHE). En el caso de la anilina la bibliografía habla de aplicar durante los primeros ciclos de potencial un potencial superior cercano a 1,10 V, para en los sucesivos ciclos disminuir el potencial

superior hasta 1,00 V para así obtener un material poco degradado. En la Figura 4.1 se muestra el voltagrama obtenido al realizar la oxidación de una mezcla de 0,1 M anilina y 0,01 M o-aminofenol en $HClO_4$ 1 M sobre un electrodo de platino. Como se puede observar durante el primer barrido hacia potenciales más positivos, aparece un pico de oxidación con máximo en 0,90 V, que corresponde principalmente a la oxidación de o-aminofenol aunque también habrá contribución de la oxidación de anilina. Al seguir aumentando el potencial aparece un segundo proceso de oxidación con máximo a 1,30 V. Al barrer hacia potenciales menos positivos se sigue produciendo oxidación de los monómeros hasta 0,80 V. También aparecen tres picos de reducción a 0,70 V, 0,53 V y 0,40 V, y durante el segundo ciclo podemos observar sus correspondientes picos de oxidación 0,74 V, 0,58 V y 0,45 V. El par 0,58/0,53 V se puede asignar al dímero formado por acoplamiento cabeza-cola, 4-amino,2',3-dihidroxifenilamina como consecuencia de la oxidación del o-aminofenol, mientras que el par 0,45/0,40 V puede corresponder al dímero cíclico 3-aminofenaxocin-2-ona o bien al paso de leucoemeraldina a emeraldina en polianilina pero desplazado a valores de potencial mayores. Este último punto se tratará de confirmar más adelante. El tercer proceso comentado 0,74/0,70 V debe estar relacionado con la sobreoxidación de la anilina puesto que también se observa en los primeros ciclos de obtención de polianilina cuando se utiliza potenciales altos de oxidación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Basándonos en todo lo anterior los potenciales utilizados para realizar la copolimerización de anilina y o-aminofenol han sido 1,00 V, 1,05 V y 1,10 V como se indica con una flecha en la Figura 4.1, manteniendo constante la relación de anilina y o-aminofenol (0,1 M anilina y $5 \cdot 10^{-3}$ M o-aminofenol). Estos diferentes valores de potencial y el diferente potencial de oxidación del o-aminofenol y anilina nos puede proporcionar distintas composiciones en los copolímeros obtenidos pero sin obtener materiales demasiado degradados.

Comenzando por el valor más bajo de potencial, esto es 1,00 V, en la Figura 4.2 se muestran los voltagramas obtenidos. Como se puede observar durante el primer barrido hacia potenciales más positivos, aparece un pico de oxidación con máximo en 0,95 V, valor superior a 0,86 V que se obtuvo en la oxidación de la misma concentración de o-aminofenol en ausencia de anilina (Figura 3.7). En este caso en el segundo ciclo sólo aparecen dos de los tres pares anteriormente comentados en la Figura

4.1, esto es 0,58/0,53 V correspondiente al dímero formado por acoplamiento cabeza-cola de o-aminofenol y 0,45/0,42 V correspondiente en esta etapa al dímero cíclico 3-aminofenaxocin-2-ona, puesto que la respuesta voltamétrica de estos dímeros disminuye con el número de barridos, para pasar a observarse la respuesta de dos procesos aparentemente superficiales procedentes del depósito que se está formando.

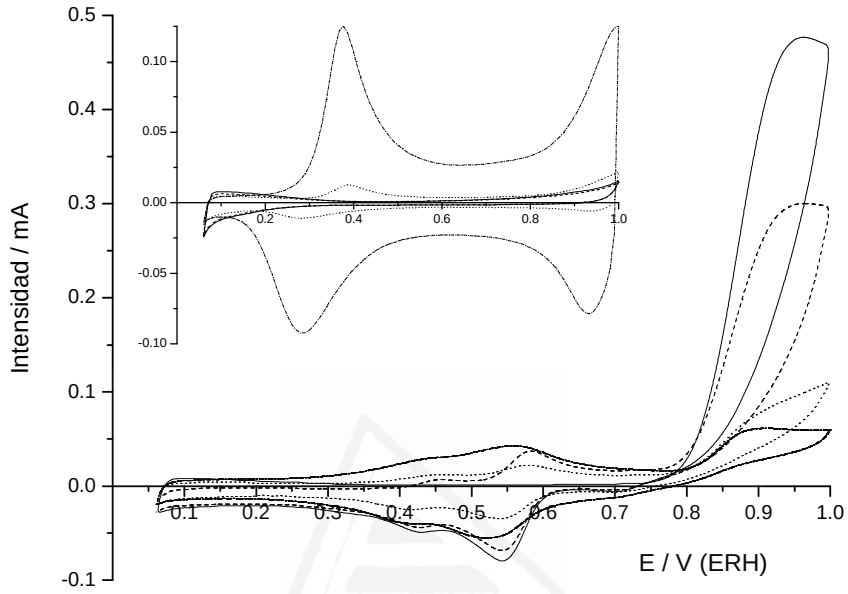


Figura 4.2: Voltagramas cíclicos obtenidos para una electrodo de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$ + 0,1 M anilina + $5 \cdot 10^{-3}$ M o-aminofenol a 50 $mV \cdot s^{-1}$ y 1,00 V de potencial superior. El primer ciclo se presenta en línea contínua, el segundo en línea discontínua, el vigésimoquinto en línea punteada y el centésimo con linea discontínua alternada con puntos. En la figura insertada se representa los voltagramas obtenidos en ausencia de o-aminofenol (polianilina).

Para comprobar este punto, se extrae el electrodo de la disolución, se lava con abundante agua para eliminar cualquier resto de monómeros de la superficie observándose que el depósito generado tiene un tenue color marrón y se registra su respuesta voltamétrica en una célula con 1 M $HClO_4$ tras 50 (línea discontinua) y 100 ciclos (línea continua) de polimerización, obteniendo la Figura 4.3. Tras 100 ciclos de polimerización el depósito presenta dos pares redox 0,43/0,40 V y 0,55/0,52 V. En la misma figura se muestra la respuesta de polianilina generada en 50 ciclos utilizando como límite superior 1,00 V. Como se puede observar la presencia de o-aminofenol reduce la carga voltamétrica del depósito obtenido, mostrando, por tanto, cierto carácter inhibidor para la polimerización de la anilina aspecto que se podrá comprobar al utilizar

una mayor concentración de o-aminofenol en la disolución de partida. Además se puede observar como el primer proceso redox del copolímero obtenido podría corresponder a la transición leucoemeraldina a emeraldina de la polianilina pero ligeramente desplazado a potenciales mayores, probablemente debido a la presencia de moléculas de o-aminofenol en la cadena, que den lugar al segundo proceso redox observado en el copolímero.

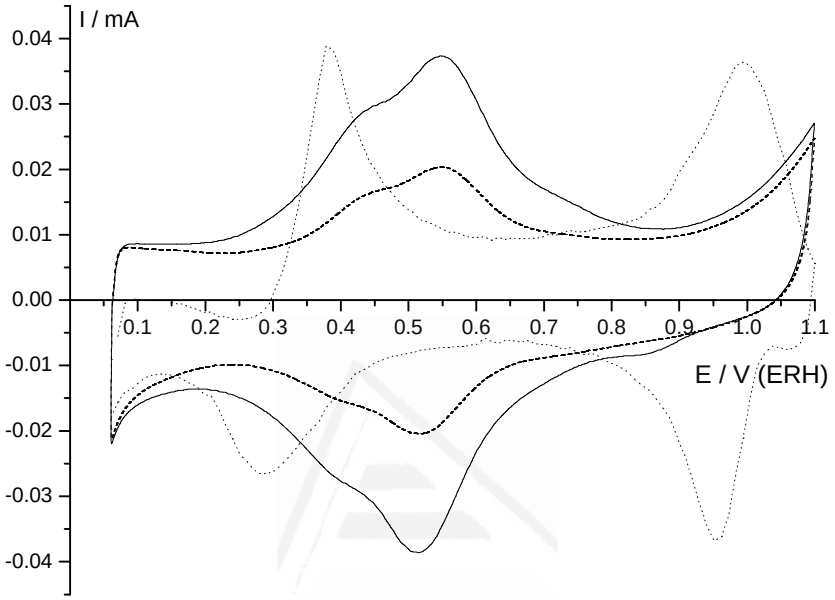


Figura 4.3: Voltagramas cíclicos obtenidos para un electrodo de platino cubierto por el copolímero electroactivo creado tras 50 ciclos (línea discontinua) y 100 ciclos (línea continua) con límite superior 1,00 V. A efectos comparativos se representa en línea punteada polianilina generada en 50 ciclos y mismo potencial superior. Voltagramas registrados en disolución 1 M $HClO_4$ a 50 mV/s.

El aumento en el potencial de la transición leucoemeraldina-emeraldina ya se ha observado en polianilinas modificadas[1] y copolímeros de anilina[2-4] y se ha asociado al carácter aceptor de electrones del grupo hidroxilo unido al anillo aromático dificultando su oxidación. Además el efecto estérico producido por la inclusión de ese grupo hidroxilo puede disminuir la coplanaridad de los anillos en las cadenas poliméricas pudiendo provocar un descenso en la conductividad. Otro punto interesante es que, incluso en el caso del copolímero de mayor carga voltamétrica, no se observa la transición de emeraldina a pernigranilina como sí ocurre en la respuesta voltamétrica de la polianilina.

En el caso de polimerizar hasta un límite superior de 1,05 V ocurre algo similar a lo comentado anteriormente, como se puede observar en la Figura 4.4. Los voltagramas son muy similares a los mostrados anteriormente en la Figura 4.2, con los procesos y evolución de los pares, pero el valor de corriente claramente nos indica que se obtiene una mayor cantidad de depósito con el mismo número de ciclos debido a que se está oxidando una mayor cantidad de anilina.

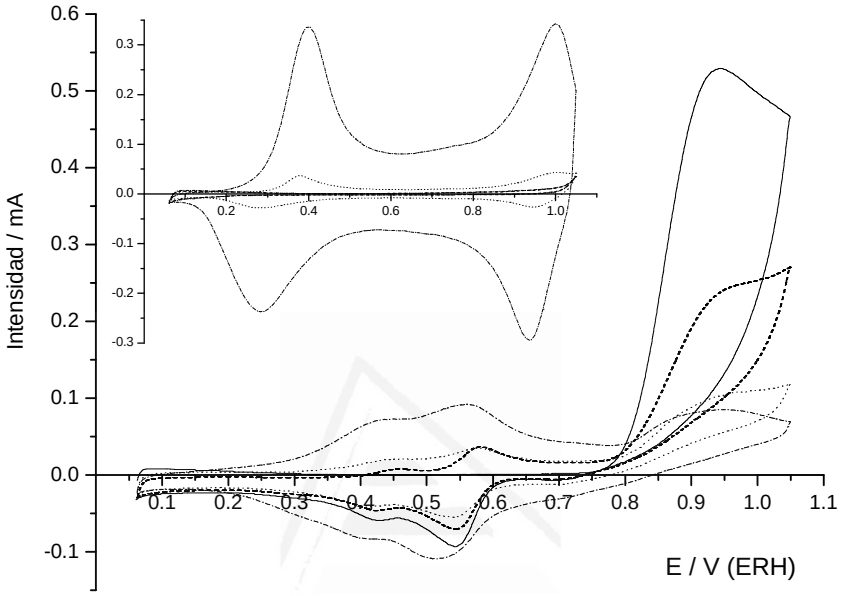


Figura 4.4: Voltagramas cíclicos obtenidos para una electrodo de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$ + 0,1 M anilina + $5 \cdot 10^{-3}$ M o-aminofenol a 50 $mV \cdot s^{-1}$ y potencial superior de 1,05 V. El primer ciclo se presenta en línea contínua, el segundo en línea discontínua, el vigésimoquinto en línea punteada y el centésimo con linea discontínua alternada con puntos. En la figura insertada se representa los voltagramas obtenidos en ausencia de o-aminofenol.

La Figura 4.5 muestra la respuesta voltamétrica del copolímero obtenido tras 50 y 100 ciclos de polimerización. El voltagrama del depósito tras 50 ciclos es similar a los mostrados anteriormente con sólo dos procesos en 0,43/0,40 V y 0,55/0,52 V, pero la respuesta obtenida tras 100 ciclos es algo diferente puesto que aparece otro proceso en 0,97/0,90 V, que puede corresponder a la transición emeraldina-pernigranilina aunque ocurre a potenciales ligeramente inferiores a los que tiene lugar en la polianilina. Este efecto también ha sido observado en otros polímeros[1,4,5] siendo explicado por un efecto estabilizador de la forma oxidada en polímeros con sustituyentes dadores de electrones,

pero en el caso de sustituyentes aceptores como es el caso, se explica mediante la formación de un nitrógeno imínico que descarga la tensión estérica.

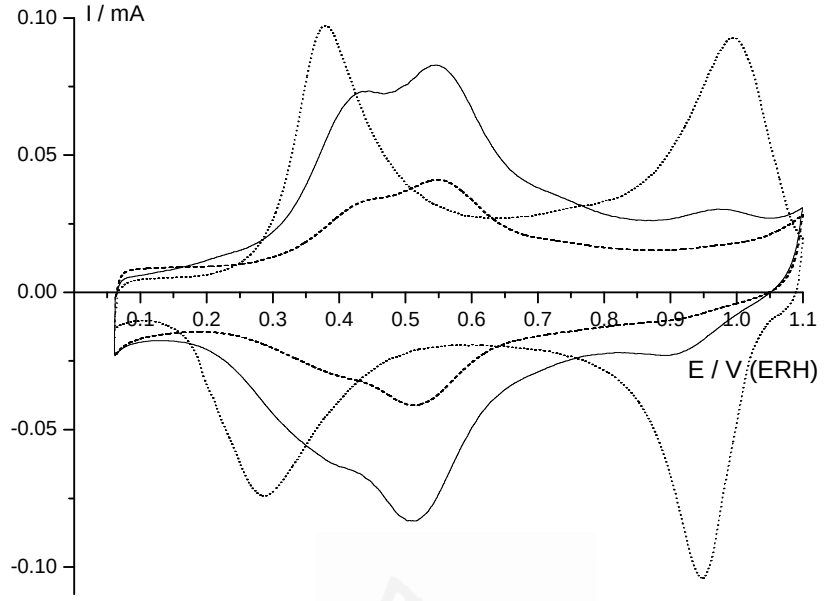


Figura 4.5: Voltagramas cíclicos obtenidos para un electrodo de platino cubierto por el copolímero electroactivo creado tras 50 ciclos (línea discontinua) y 100 ciclos (línea continua).A efectos comparativos se representa en línea punteada polianilina generada en 50 ciclos y mismo potencial superior. Voltagramas registrados en disolución 1 M $HClO_4$ y velocidad de barrido 50 mV/s.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Finalmente, en el caso de polimerizar utilizando como límite superior 1,10 V se observa el comportamiento mostrado en la Figura 4.6. En los primeros ciclos de polimerización no se observan grandes diferencias a lo anteriormente comentado utilizando potenciales menores. Aparecen los pares correspondientes a los dímeros solubles entre 0,30 y 0,65 V cuya intensidad va disminuyendo hasta que los procesos asociados al polímero generado a lo largo de los ciclos de potencial se hacen predominantes en esa zona del voltagrama. De nuevo se obtiene una mayor cantidad de depósito al aumentar el potencial del límite superior. El elemento diferente que se observa en esta polimerización es el aumento de la corriente de oxidación que se produce entre el ciclo vigésimo quinto y centésimo a partir de 0,75 V, que también ocurre en la polimerización de anilina en las mismas condiciones en ausencia de o-aminofenol, aunque en este caso ocurre desde los primeros ciclos de polimerización.

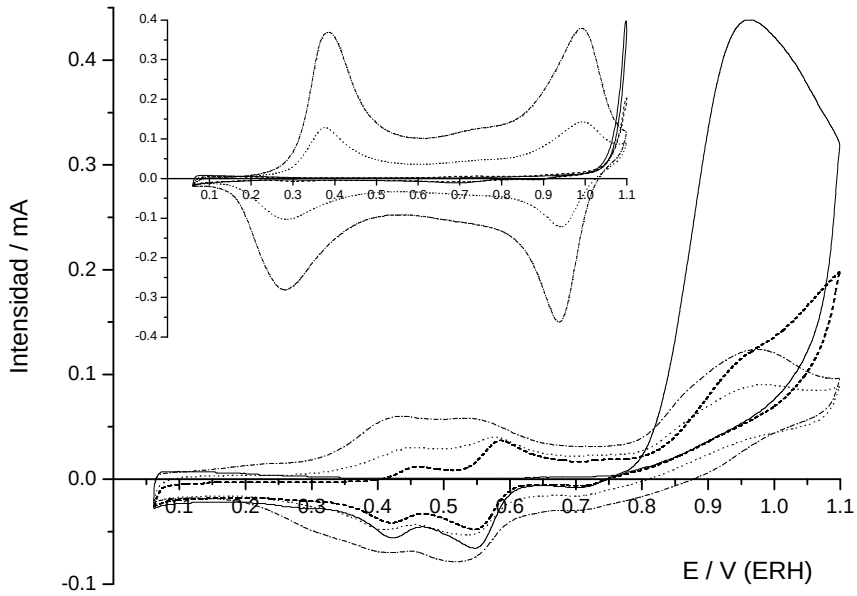
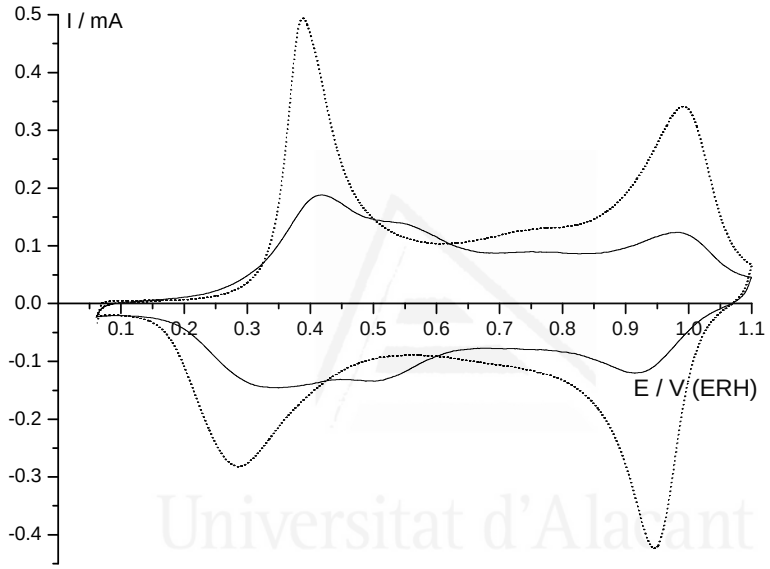


Figura 4.6: Voltagramas cíclicos obtenidos para una electrodo de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$ + 0,1 M anilina + $5 \cdot 10^{-3}$ M o-aminofenol a 50 $mV \cdot s^{-1}$ y potencial superior de 1,10 V. El primer ciclo se presenta en línea contínua, el segundo en línea discontínua, el vigésimoquinto en línea punteada y el centésimo con linea discontínua alternada con puntos. En la figura insertada se representa los mismos voltagramas obtenidos en ausencia de o-aminofenol, excepto la sustitución del centésimo por el vigésimo en linea discontínua alternanda con puntos.

Repitiendo el procedimiento anterior se extrae el electrodo de la disolución de polimerización, se lava con abundante de agua para eliminar cualquier resto de monómeros de la superficie observándose que el depósito generado en este caso tiene color verde. La Figura 4.7 muestra la respuesta voltamétrica del polímero generado tras 100 ciclos de polimerización. Como se puede observar es muy similar a la de la polianilina pero con un proceso redox adicional en 0,54/0,51 V. El proceso correspondiente a la transición leucoemeraldina-emeraldina se produce a potenciales ligeramente superiores y el de la transición de emeraldina-pernigranilina ocurre a potenciales ligeramente inferiores como ya ocurría en el caso del depósito obtenido utilizando como límite superior 1,05 V. La respuesta voltamétrica obtenida en estas últimas condiciones es similar a la obtenida por Mu[6], aunque las concentraciones, electrolito y velocidad de barrido no son exactamente las mismas que las aquí empleadas. Utiliza concentraciones más elevadas de anilina (0,2 M) y o-aminofenol

(0,01 M, 0,02 M, 0,03 M) aunque sus proporciones si que son las mismas, y si bien es probable que la diferencia de electrolito utilizado no produzca grandes diferencias, el límite de potencial superior utilizado (1,10 V vs. ECS es decir alrededor de 1,30V vs. ERH) produce que se obtenga un mayor espesor de polímero pero también más degradado. En su caso no se observa tan claramente como aquí el proceso redox adicional a 0,54 V que aparece al comparar la respuesta con la de la polianilina. Además es curioso que indique que el copolímero así obtenido es azul, mientras el aquí obtenido es verde, aunque esta diferencia de color podría también deberse a la diferencia de espesor[7] y de potencial al que se extrajo la muestra.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura 4.7: Voltagramas cíclicos obtenidos para un electrodo de platino cubierto por el copolímero electroactivo creado tras 100 ciclos (línea continua) y polianilina (línea punteada) generada en 50 ciclos, con límite superior 1,10 V, 1 M $HClO_4$ y 50 mV/s.

La Figura 4.8 muestra la comparación de los voltagramas obtenidos de los diferentes copolímeros obtenidos a los tres límites superiores de potencial y 100 ciclos de potencial. Se observa que conforme aumenta el límite del potencial superior, aumenta la carga voltamétrica del polímero generado. Todos tienen en común un par de procesos redox entre 0,20 y 0,70 V, aunque el potencial en el primero de ellos aparece ligeramente desplazado, mientras que el tercer proceso redox aproximadamente a 0,95 V (paso de emeraldina a pernigranilina en el caso de la polianilina) ocurre a partir de un determinado espesor de depósito generado y no como en la polimerización de anilina

donde aparece desde los primeros ciclos, por lo que no se observa en el caso de los copolímeros cuando utilizamos el límite de potencial de 1,00 V.

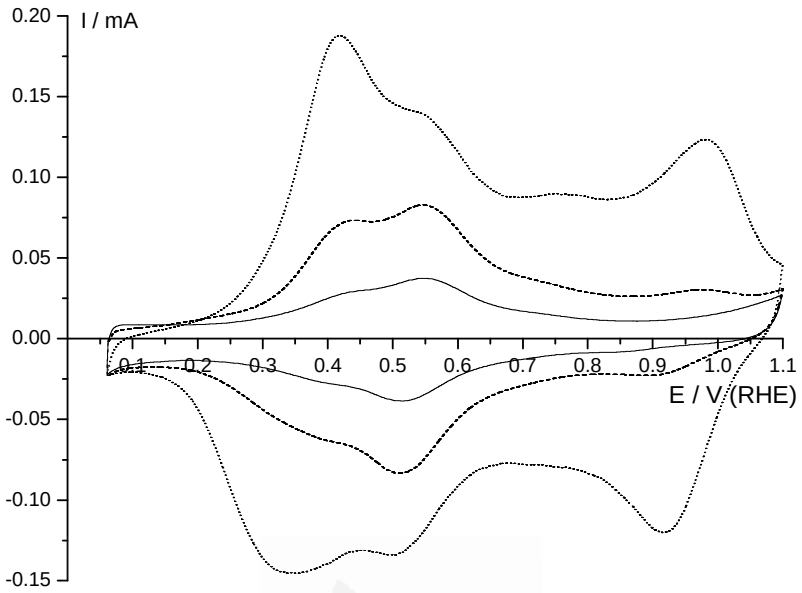


Figura 4.8: Voltagramas cíclicos obtenidos para un electrodo de platino cubierto por el copolímero electroactivo creado tras 100 ciclos de potencial y diferentes límites de potencial superior: 1,00 V (línea continua), 1,05 V (línea discontinua) y 1,10 V (línea punteada). Voltagramas registrados en disolución 1 M $HClO_4$ y velocidad de barrido 50 mV/s.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

4.1.2 Efecto de la relación de concentraciones iniciales de anilina y o-aminofenol.

Se comprobará el efecto de la concentración de o-aminofenol en la disolución de partida, para ello se utiliza una concentración 0,1 M de anilina y 0,01 M de o-aminofenol y se utilizará únicamente 1,10 V como límite superior, potencial en el que se obtenía mayor espesor de polímero. De esta forma reducimos la relación anilina/o-aminofenol a 10 y comparamos con lo obtenido en el apartado anterior. Como se puede observar en la Figura 4.9 durante la polimerización no se producen grandes diferencias al aumentar la concentración de o-aminofenol. Si comparamos con la Figura 4.6, como era lógico de esperar, aumenta la intensidad del pico de oxidación a 0,95 V durante el primer barrido de potencial. Los pares redox observados durante el segundo ciclo de potencial son los mismos que anteriormente, y aquí la corriente de oxidación desciende durante todos los ciclos estudiados, mientras que los procesos asociados al polímero aumentan, siendo los predominantes a partir del ciclo vigésimo quinto.

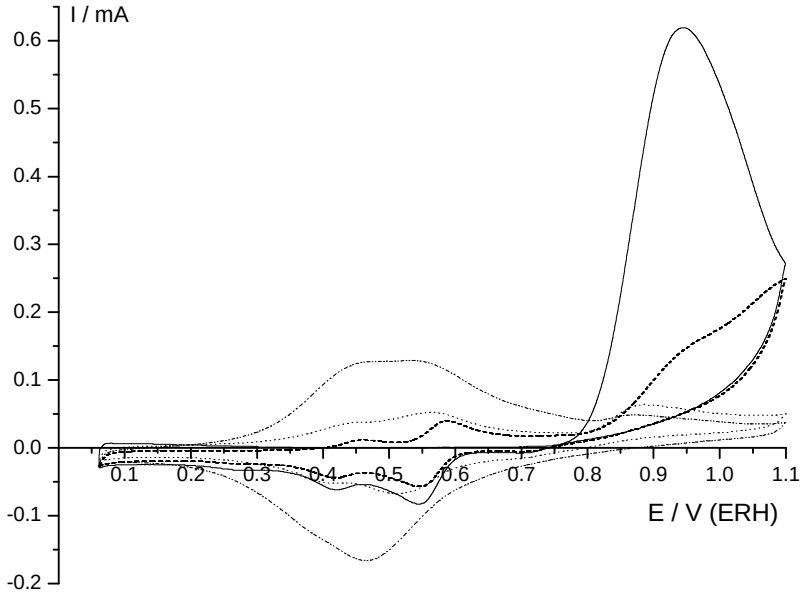


Figura 4.9: Voltagramas cíclicos obtenidos para una electrodo de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$ + 0,1 M anilina + $1 \cdot 10^{-2}$ M o-aminofenol a 50 $mV \cdot s^{-1}$ y potencial superior de 1,10 V. El primer ciclo se presenta en línea contínua, el segundo en línea discontínua, el vigésimoquinto en línea punteada y el centésimo quincuagésimo con linea discontínua alternada con puntos.

La Figura 4.10 muestra la respuesta voltamétrica del copolímero obtenido tras 100 ciclos (línea discontinua) y 150 ciclos (línea continua) y límite superior 1,10 V que en este caso presenta un color marrón oscuro. Como se puede observar el perfil voltamétrico es muy similar al del copolímero generado ciclando hasta 1,00 V en concentración 0,005 M de o-aminofenol (Figura 4.10, línea discontinua alternada con puntos), si bien, la carga voltamétrica obtenida aquí con concentración 0,01 M o-aminofenol y límite superior 1,10 V es ostensiblemente superior. Al comparar la carga voltamétrica del depósito obtenido con 150 ciclos de polimerización, con el correspondiente a 100 ciclos pero menor concentración de o-aminofenol en la disolución de partida, se observa claramente como una mayor cantidad de o-aminofenol provoca que se obtenga una menor cantidad de depósito, por lo que queda confirmado el carácter inhibidor en el crecimiento del copolímero que presenta el o-aminofenol, ya indicado por Mu[6].

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

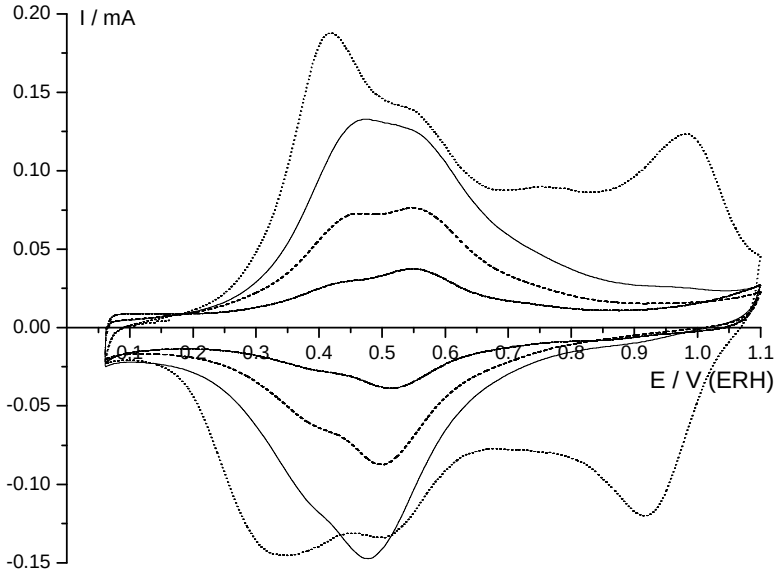


Figura 4.10: Voltagramas cíclicos obtenidos para un electrodo de platino cubierto por el copolímero electroactivo creado tras 100 ciclos (línea discontinua) y 150 ciclos (línea continua), a partir de una disolución 0,1 M anilina + 0,01 M o-aminofenol, límite superior 1,10 V. También se muestran los voltagramas obtenidos tras 100 ciclos y límite superior 1,10 V (línea punteada) y 100 ciclos y límite superior 1,00 V (línea discontinua alternada con puntos) a partir de una disolución 0,1 M anilina + 0,005 M o-aminofenol. Voltagramas registrados en disolución 1 M $HClO_4$ y 50 mV/s.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

4.1.3 Estudio mediante espectroscopías Raman e Infrarroja.

La caracterización electroquímica de los copolímeros obtenidos nos indica la existencia de diferencias estructurales, si bien hay que tener en mente que en realidad en todos los casos los estamos obteniendo a partir de anilina y o-aminofenol. Para dicha caracterización estructural se ha utilizado técnicas ex situ como FTIR-ATR y Raman y técnicas in situ como FTIR.

El pequeño espesor de polímero obtenido, hace imposible la preparación de muestras para obtener espectros FTIR mediante transmisión, por ello se ha utilizado la configuración ATR (Atenuated Total Reflectance). La Figura 4.11 muestra los espectros obtenidos para diferentes copolímeros preparados variando el límite de potencial superior y la concentración de o-aminofenol en la disolución de partida además del espectro de la polianilina. La Tabla 4.1 recoge las asignaciones de las bandas infrarrojas

obtenidas. Como se puede observar no hay prácticamente diferencias entre los diferentes copolímeros, aunque si que hay diferencias entre los copolímeros y la polianilina, lo que indica la inclusión de moléculas de o-aminofenol en la cadena de polianilina.

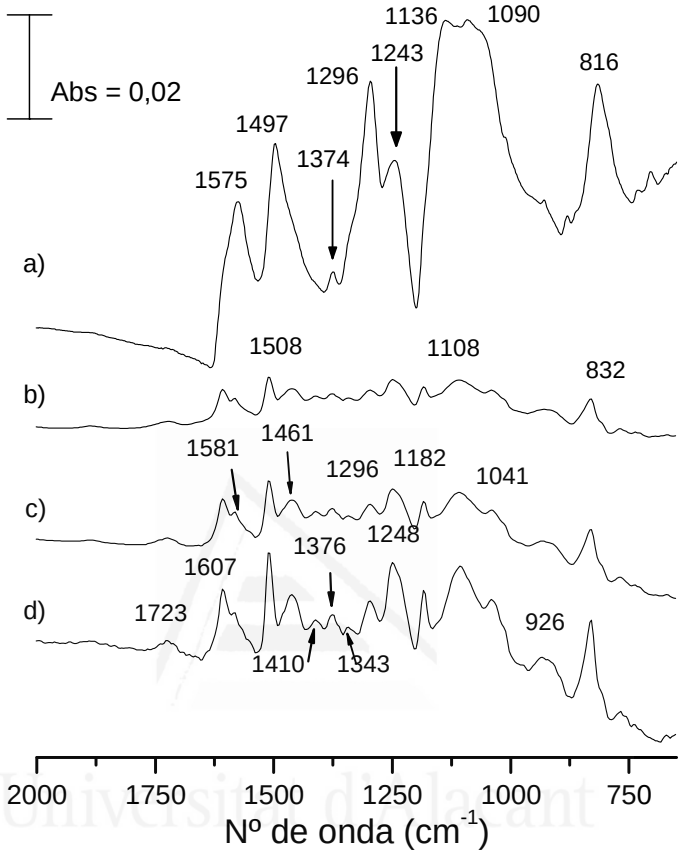


Figura 4.11: Espectros FTIR-ATR de a) Polianilina obtenida ciclando hasta 1,00 V y los copolímeros obtenidos a partir de $HClO_4$ 1M + anilina 0,1 M + o-aminofenol x M y diferentes límites superiores b) x = 0,005 M y 1,00 V c) x = 0,005 M y 1,10 V d) x = 0,01 M y 1,10 V.

En todos los casos se observa la banda próxima a 1581 cm^{-1} correspondiente a la tensión C=C del anillo quinoide, y además aparece en 1607 cm^{-1} la tensión asimétrica C-C de los anillos de aminofenol[8]. Otras bandas que no aparecen en la polianilina son 1461 cm^{-1} que corresponde a una combinación de tensión simétrica y asimétrica de C-C y flexión C-H del anillo de aminofenol[9], 1410 cm^{-1} correspondiente a la combinación de la flexión O-H y tensión C-O en fenoles[10] y finalmente un par de bandas correspondientes a las tensiones de C-H[8,9] en 926 cm^{-1} y 832 cm^{-1}, que confirman una sustitución diferente en los anillos. Además se observa una banda en 1723 cm^{-1}

probablemente correspondiente a productos de degradación debidos al potencial aplicado durante la obtención del copolímero.

Nº de onda (cm^{-1})	Asignaciones
1607	Tensión asimétrica C-C, anillo aminofenol
1581	Tensión >C=C<, anillo quinoide
1508	Tensión >C=C<, anillo aromático
1461	Combinación tensión simétrica y asimétrica C-C y flexión C-H, anillo aminofenol
1410	Combinación flexión O-H y tensión C-O en fenoles
1376	Tensión C-N-C
1343	Tensión C-N intermedia entre -C-N- y –C=N-
1296	Tensión C-H
1248	Combinación C-N y C-O
1182	Combinación flexión C-H y tensión asimétrica C-C
1108	Absorción perclorato
1041	Absorción perclorato
926	Flexión fuera del plano C-H, anillo aminofenol
832	Torsión fuera del plano C-H anillo aromático

Tabla 4.1: Asignaciones de las vibraciones infrarrojas de los copolímeros de anilina y o-aminofenol.

Comparando los espectros infrarrojos obtenidos con los publicados por Mu[6,11] para el copolímero de anilina y o-aminofenol se observan ciertas diferencias. Las más importante son que en su caso no se observan las bandas en 1607 cm^{-1} ó 1461 cm^{-1}, mientras que asigna una banda en 1383 cm^{-1} a la tensión de deformación C-O-H que podría ser asimilable a la que en este trabajo se obtiene en 1410 cm^{-1}. En el caso de los espectros obtenidos por Shah y col.[12] para el copolímero de anilina y o-aminofenol ocurre algo similar, en este caso se obtiene una banda en 1402 cm^{-1} asignada a deformación C-O-H de fenoles, considerada como la evidencia de las presencia de moléculas de o-aminofenol en el esqueleto de polímero.

La espectroscopía Raman proporciona información estructural complementaria a la que se obtiene mediante FTIR, puesto que son activos algunos modos de vibración que no lo son en FTIR. Cabe indicar que las muestras utilizadas han proporcionado una muy buena señal/ruido, como ocurre con la mayor parte de los polímeros conductores, debido a su conjugación. La Figura 4.12 muestra los espectros obtenidos para las

mismas muestras utilizadas en la Figura 4.11 y en la Tabla 4.2 se recogen las asignaciones realizadas. En este caso si que se observan diferencias entre el copolímero obtenido utilizando un potencial superior de 1,10 V y concentración de 0,005 M de o-aminofenol (Figura 4.12.c) y la polianilina y el resto de las muestras de copolímeros, que son más parecidos entre sí. Estas diferencias son la mayor presencia de bandas de deformación de anillo bencenoide[10,13,14] (518, 574, 609 cm^{-1}), bandas definidas de deformación de imina[14,15] (740 cm^{-1}) y amina[13,14] (830 cm^{-1}) de anillo bencenoide y aparición de bandas como la tensión >C-N- de anillo bencenoide[13,14] en 1214 cm^{-1} y la tensión C-C de anillo quinoide[14] en 1410 cm^{-1}.

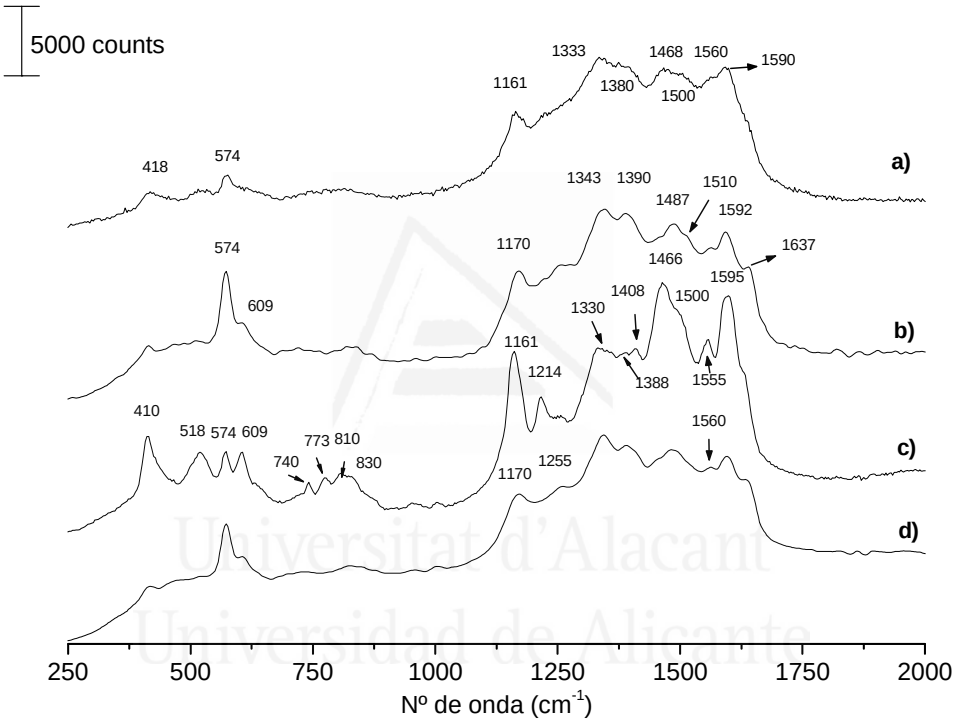


Figura 4.12: Espectros Raman de a) Polianilina obtenida ciclando hasta 1,00 V y los copolímeros de anilina y o-aminofenol obtenidos con distintos límites superior y concentración de o-aminofenol en la disolución inicial b) 0,005 M y 1,00 V c) 0,005 M y 1,10 V d) 0,01 M y 1,10 V.

En cuanto a las muestras que presentan un espectro similar, no debe sorprendernos puesto que ambas presentan el mismo voltagrama, aunque con diferencia en la carga voltamétrica. Las principales diferencias en el espectro Raman con respecto a la polianilina y al otro copolímero son la observación en 1170 cm^{-1} de una banda correspondiente a la flexión en el plano de C-H en anillo bencenoide[13,15], la aparición de una pequeña banda en 1255 correspondiente a la tensión >C-$N^{\cdot+}$-[14], una banda en

1510 cm^{-1} asignada a una combinación de tensión C-C y tensión C-N en aminofenol[16] y una banda asignada a la tensión –C=N- en unidades quinoiminas[10,17] ya observada en el espectro Raman del poli(o-aminofenol)[18].

Nº de onda (cm^{-1})	Asignaciones
1637	Tensión -C=N- en unidades quinoiminas
1590-1595	Combinación tensión >C=C< anillo quinoide y tensión C-C anillo bencenoide
1555-1560	Tensión C-C
1510	Combinación tensión C-C y tensión C-N en aminofenol
1486-1503	Tensión C=N quinoimina protonada
1465-1470	Tensión C=N quinoimina no protonada
1410	Tensión C-C anillo quinoide
1380-1390	Combinación tensión C-C anillo quinoide y flexión C-H anillo bencenoide
1330-1335	Tensión >C-$N^{\cdot+}$- semiquinoide
1255	Tensión >C-$N^{\cdot+}$- semiquinoide
1213-1218	Tensión >C-N- anillo bencenoide
1170	Flexión en el plano C-H anillo bencenoide
1161	Flexión en el plano C-H anillo quinoide
830	Deformación amina anillo bencenoide
810	Tensión simétrica anillo bencenoide
773	Deformación anillo quinoide
740	Deformación imina anillo quinoide
609	Deformación anillo bencenoide
574	Deformación anillo bencenoide
518	Deformación anillo bencenoide
410	Tensión simétrica metal-nitrógeno

Tabla 4.2: Asignaciones de la vibraciones Raman de los copolímeros de anilina y o-aminofenol.

La presencia de bandas correspondientes al anillo bencenoide y quinoide nos indica que el estado de las muestras utilizadas no es ni completamente oxidado ni reducido. En bibliografía podemos encontrar el estudio mediante Raman in-situ de copolímeros de anilina y o-aminofenol[19] obteniendo espectros similares incluso teniendo en cuenta que las longitudes de onda de los láseres utilizados son diferentes al aquí empleado. Como aquí, el copolímero con menor número de moléculas de o-aminofenol en la cadena tiene un espectro más similar al de la polianilina, mientras que los más ricos en o-aminofenol presentan la banda ya observada en poli(o-aminofenol)[18]

en 1637 cm^{-1}, y además la intensidad relativa de la banda de deformación de anillo bencenoide en 574 cm^{-1} aumenta, lo que confirma un mayor número de moléculas de o-aminofenol en la cadena del polímero, y según estos autores podrían indicar una estructura en escalera como la del poli(o-aminofenol). Para tratar de comprobar este aspecto se ha realizado el estudio mediante espectroscopía FTIR in situ.

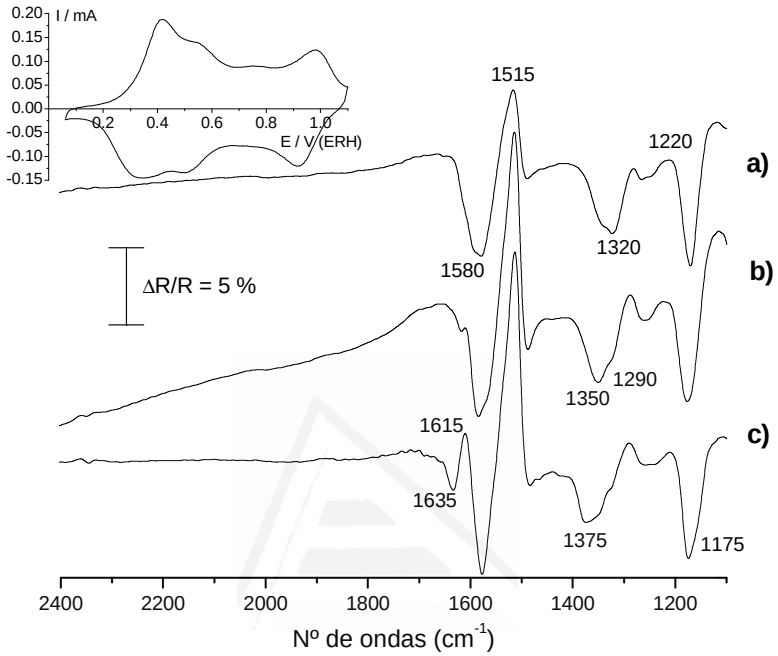


Figura 4.13: Espectro FTIR para un electrodo de Pt recubierto con poli(anilina-co-o-aminofenol) generado a partir de 0,1 M anilina + 0,005 M o-aminofenol aplicando un potencial superior de 1,10 V y 100 ciclos en una disolución 1 M $HClO_4$ en agua. Potencial de muestra a) 0,40 V, b) 0,70 V, c) 1,00 V y potencial de referencia 0,1 V, utilizando luz polarizada p y tomando 100 interferogramas.

La Figura 4.13 muestra los espectros obtenidos para el polímero obtenido a partir de una disolución de concentración 0,1 M anilina y 0,005 M o-aminofenol y utilizando como límite superior de potencial 1,10 V sobre un electrodo de platino. Una vez generado el depósito, se sacó el electrodo de Pt modificado de la disolución, se lavó con agua ultrapura para eliminar posibles restos de monómeros y se llevó a la célula de FTIR con $HClO_4$ 1 M. Se introdujo el electrodo a potencial controlado, en este caso 0,10 V, tomando el espectro referencia a este potencial en el que el polímero está en estado reducido. Posteriormente se aumenta el potencial y toman espectros para determinar los

cambios estructurales producidos en el copolímero. Los espectros son muy parecidos a los obtenidos con polianilina. En el espectro obtenido a potencial de muestra 0,40 V se puede observar como hay tres bandas positivas, cuyas intensidades aumentan con el aumento de potencial, la primera de ellas a 1515 cm^{-1} correspondiente la tensión -C-C- del anillo bencenoide, otra a 1290 cm^{-1} relacionada con la deformación de anillo aromático[20] y la tercera a 1220 cm^{-1} asignada a la desaparición de la tensión -C-N- del estado leucoemeraldina produciendo enlaces de tipo imínico[20,21]. En cuanto a las bandas negativas podemos observar una banda ancha a 1580 cm^{-1} asignada a la tensión -C=C- de anillos quinoides[22] en combinación con la tensión –C=N-[23], que en presencia de perclorato puede aparecer alrededor a 1565 cm^{-1}, especies que se están generando al oxidar la muestra, otra banda a 1350 cm^{-1} asignada a la tensión >C-$N^{\cdot+}$- de grupos semiquinoides[14] como ya se asignó en el caso de la polianilina por otros autores[24] y la última a 1175 cm^{-1} asignada a la flexión en el plano -C-H en anillos oxidados[21]. Al aumentar el potencial hasta 0,70 y 1,00 V se observa una banda débil negativa a 1635 cm^{-1} asignable a la aparición de algún tipo de tensión –C=N-, posiblemente procedente de los anillos sustituidos de las moléculas de aminofenol, que a estos potenciales ya han sido oxidados.

En el caso del copolímero obtenido a partir de una disolución 0,1 M de anilina + 0,01 M o-aminofenol y potencial límite superior 1,10 V se obtienen los espectros de la Figura 4.14. Como se puede observar cuando el potencial de trabajo es 0,40 V sólo está bien definida una banda ancha negativa centrada a 1580 cm^{-1}, que al aumentar el potencial hasta 0,70 V se observan tres contribuciones a la banda ancha a 1616, 1590 y 1565 cm^{-1}. Como antes estas bandas se pueden asignar a la combinación de distintas tensiones -C=N- y -C=C- de anillos quinoides, que están apareciendo al oxidar la muestra. Además se observa banda débil negativa a 1340 cm^{-1} correspondiente a la tensión >C-$N^{\cdot+}$- de grupos semiquinoides y a 1175 cm^{-1} la flexión en el plano -C-H en anillos oxidados, junto a la banda positiva a 1515 cm^{-1} de la tensión -C-C- del anillo aromático. Finalmente al aumentar el potencial de trabajo hasta 1,00 V se define mejor una banda a 1630 cm^{-1} correspondiente a la tensión -C=N- y se observa mejor una banda positiva a 1285 cm^{-1} relacionada con la deformación de anillo aromático. Este comportamiento es muy parecido al obtenido en el caso del poli(o-aminofenol) (Figura 3.22).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

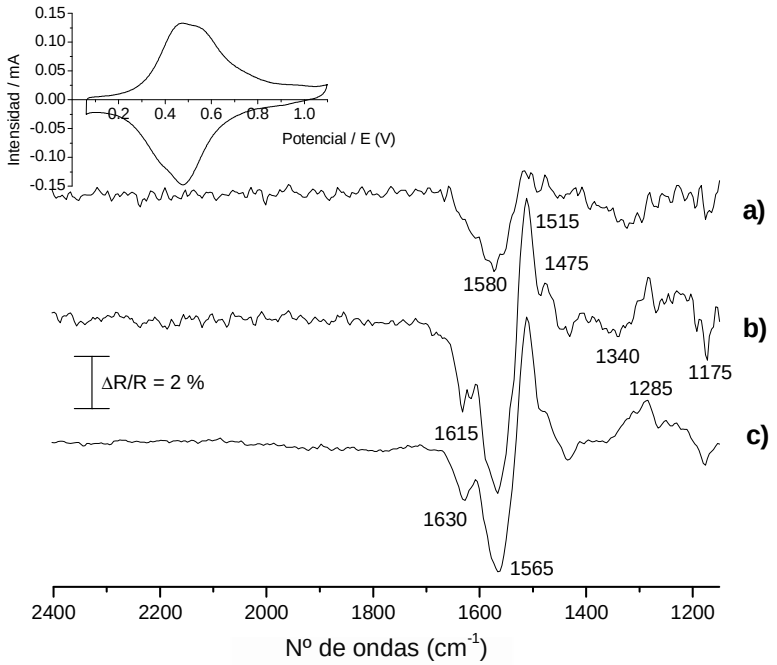
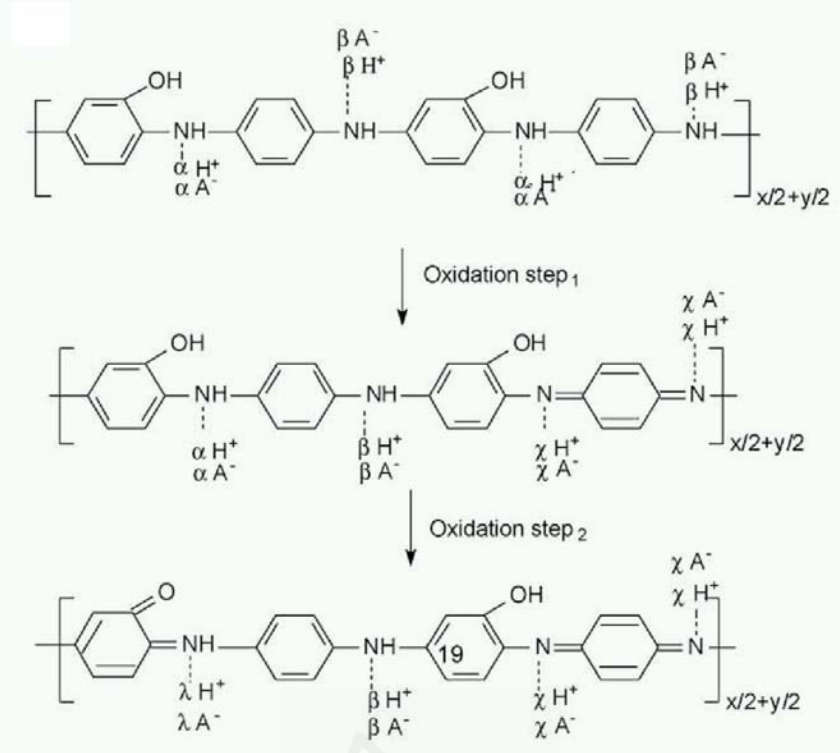


Figura 4.14: Espectro FTIR para un electrodo de Pt recubierto con poli(anilina-co-o-aminofenol) generado a partir de 0,1 M anilina + 0,01 M o-aminofenol durante 100 ciclos con límite superior 1,10 V en una disolución 1 M $HClO_4$ en agua. Potencial de muestra a) 0,40 V, b) 0,70 V, c) 1,00 V y potencial de referencia 0,1 V, utilizando luz polarizada p y tomando 100 interferogramas.

En la bibliografía es posible encontrar espectros de FTIR in situ de este tipo de materiales[25]. La mayor diferencia entre los resultados aquí obtenidos y los publicados es la ausencia en nuestros resultados de una banda a 1683 cm^{-1} asociada por ellos a la tensión C=O, lo que les lleva a proponer el Esquema 4.1 para los procesos de oxidación de los copolímeros de anilina y o-aminofenol. En nuestro caso, este esquema parece no ser válido. Por otra parte Shah y col.[19] han propuesto como estructura de los copolímeros una mezcla de unidades conductoras (tipo polianilina) y unidades redox (tipo poli(o-aminofenol), que no podemos descartar en nuestro caso. De hecho, parece que en concentraciones pequeñas de o-aminofenol o potenciales más positivos se obtiene un polímero más similar a la polianilina, mientras que éste es más parecido al poli(o-aminofenol) cuando aumenta la concentración de o-aminofenol.



Esquema 4.1: Esquema de oxidación propuesto por Liu y col.[25] para el poli(anilina-co-o-aminofenol), teniendo en cuenta la protonación de todos los átomos de nitrógeno y donde α, β, λ y χ representan la protonación de los diferentes átomos de nitrógeno.

4.1.4 Estudio gravimétrico de la copolimerización de anilina y o-aminofenol.

Mediante el estudio gravimétrico de la copolimerización de anilina y o-aminofenol se ha tratado de comprobar si existen diferencias en el mecanismo de polimerización en función de la concentración de o-aminofenol presente en la disolución de partida, para ello se han utilizado dos concentraciones diferentes 0,005 M y 0,01 M, junto con 0,1 M de anilina y se ha elegido como límite superior de potencial 1,10 V (vs. ERH). Durante el desarrollo de estos experimentos no se ha observado una variación importante de la admitancia, por lo que se puede asumir que las variaciones de frecuencia observadas son debidas exclusivamente a cambios de masa, como también ocurre en el estudio de Liu y col.[25]

En la Figura 4.15 se muestran los resultados obtenidos cuando la concentración de o-aminofenol en la disolución inicial es 0,005 M. La Figura 4.15.a muestra los diez primeros ciclos de copolimerización, observándose que en el primero se produce un mayor descenso de la frecuencia, alrededor de 100 Hz. Este descenso se produce a partir

0,80 V durante el barrido hacia potenciales más positivos, y prosigue hasta 0,40 V en el barrido hacia potenciales más negativos, produciéndose entonces hasta el final del barrido un aumento de la frecuencia. Este aumento puede deberse probablemente a la expulsión de contraaniones durante la reducción del polímero generado. El resto de barridos presenta un aspecto similar, pero se observa un ligerísimo aumento de frecuencia en la primera parte del ciclo (hasta 0,30 V) seguido de una apreciable disminución de frecuencia hasta 0,65 V, tras lo que se vuelve a producir la disminución importante en la frecuencia durante el ciclo.

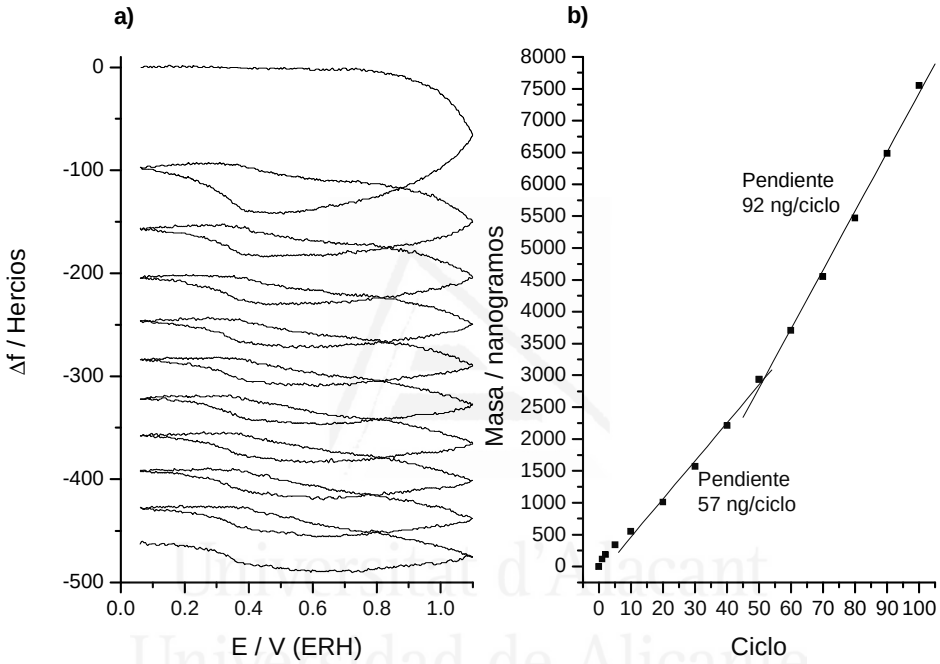


Figura 4.15: a) Variación de la frecuencia durante los diez primeros ciclos de copolimerización y b) aumento de masa en función del número de ciclos medido al potencial de final de ciclo (0,06 V) durante la copolimerización de 0,1 M anilina + 0,005 M o-aminofenol a 1,10 V y 50 $mV \cdot s^{-1}$.

La Figura 4.15.b muestra la variación en la masa medida a 0,06 V con el número de ciclos y se observa como durante la copolimerización podemos distinguir dos zonas de distinta velocidad de depósito. La primera durante los cincuenta primeros ciclos donde tras un primer aumento rápido de masa, el aumento es prácticamente constante y de 57 ng por ciclo. Durante la segunda parte de copolimerización parece producirse un aumento de la velocidad alcanzando los 90 ng por ciclo. Este efecto autocatalítico también se puede observar en el depósito de polianilina, y si bien la presencia de o-

aminofenol en la disolución de partida reduce la velocidad de polimerización, no impide que a partir de una cierta cantidad de polímero se produzca este efecto.

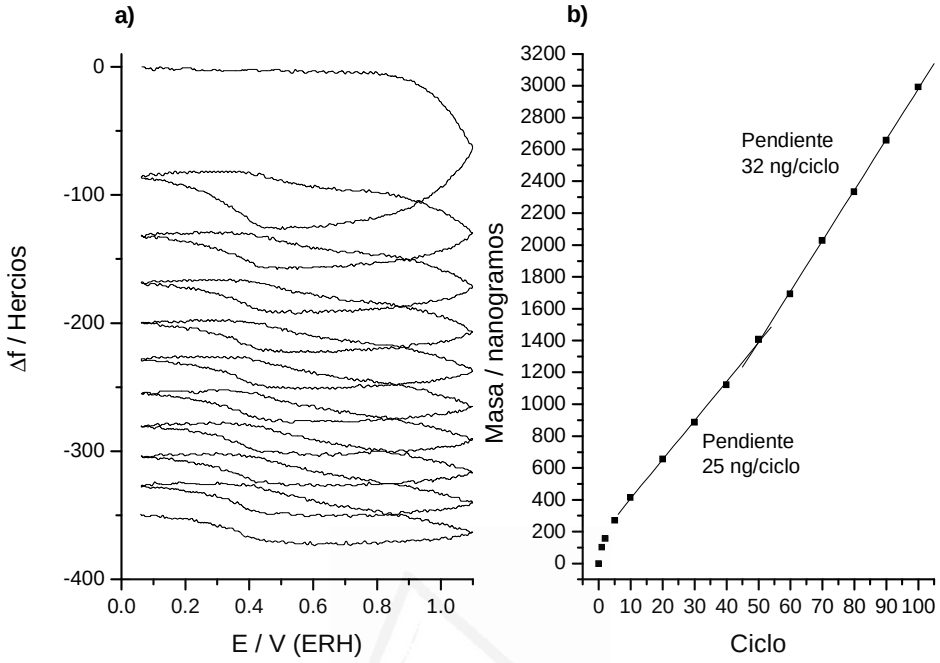


Figura 4.16: a) Variación de la frecuencia durante los diez primeros ciclos de copolimerización y b) Aumento de masa en función del número de ciclos medido al potencial de final de ciclo (0.06 V) durante la copolimerización de 0,1 M anilina + 0,01 M o-aminofenol a 1,10 V y 50 $mV \cdot s^{-1}$.

La Figura 4.16 muestra los resultados obtenidos cuando la concentración de o-aminofenol en la disolución inicial es 0,01 M. Como se puede observar en la Figura 4.16.a la forma de la evolución de la frecuencia durante los primeros diez ciclos no es muy diferente a la que se observó en la Figura 4.15.a. La principal diferencia provocada por el aumento de o-aminofenol en la disolución de partida es que el descenso de frecuencia (aumento de masa) es inferior. En la Figura 4.16.b se muestra que como antes se pueden observar dos zonas de distinta velocidad de polimerización, aunque con una menor diferencia de velocidad entre ellas. La primera hasta los cincuenta ciclos de oxidación con una aumento de masa de 25 ng por ciclo y la segunda donde la velocidad aumenta hasta los 32 ng por ciclo. Estas reducidas velocidades de polimerización hacen que la masa depositada tras cien ciclos es de unos 3000 ng, mientras que anteriormente se obtuvieron alrededor de 7500 ng. Esto supone que doblar la concentración de o-

aminofenol en la disolución de partida supone una disminución del 60 % en la masa depositada.

4.1.5 Estudio gravimétrico del intercambio iónico del copolímero.

Como ya realizó con el poli(o-aminofenol), una vez generado el polímero tras una exhaustiva limpieza y en una disolución libre de monómero es posible realizar el estudio del intercambio tanto iónico como de disolvente que tiene lugar durante un barrido de potencial, con lo que contaremos con mayor información sobre los procesos que tienen lugar durante el dopado-desdopado de los materiales generados.

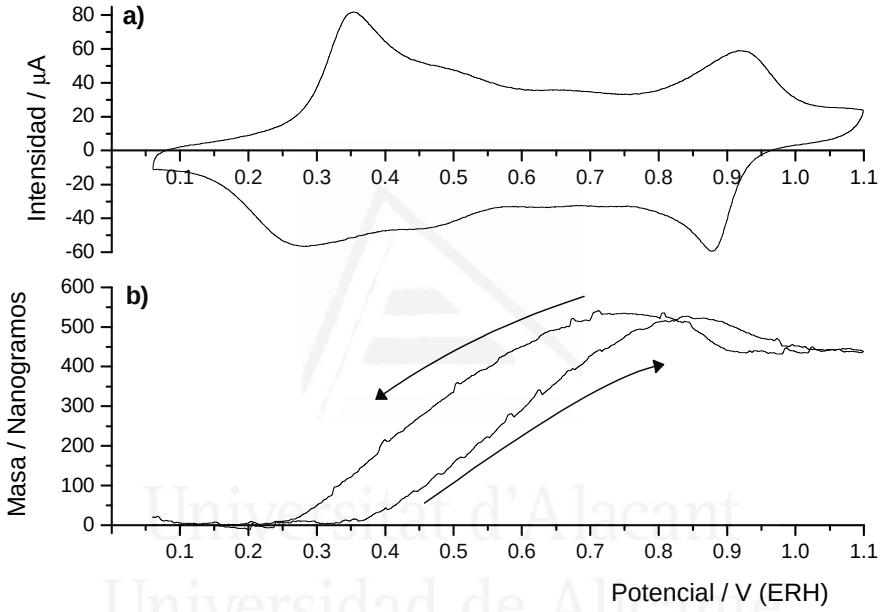


Figura 4.17: Evolución de a) la intensidad y b) la masa con la variación del potencial entre 0,06 y 1,10 V de una muestra de copolímero de anilina y o-aminofenol generado en una disolución 0,1 M anilina + 0,005 o-aminofenol ciclando a 1,10 V durante 100 ciclos en 1M $HClO_4$, a 10 $mV \cdot s^{-1}$.

En la Figura 4.17 se muestra el voltagrama y la variación de masa obtenidos durante el primer ciclo de potencial hasta 1,10 V de una muestra de copolímero obtenido a partir de una disolución 0,1 M de anilina y 0,005 M o-aminofenol a potencial superior 1,10 V durante 100 ciclos. Sólo se representa el primer ciclo puesto que al alcanzar un valor tan alto de potencial se observa una clara degradación del depósito con un claro desplazamiento del proceso correspondiente a la transición emeraldina a pernigranilina hacia valores de potencial inferiores y además una disminución

importante de masa con el número de ciclos. En cualquier caso, la variación de masa mostrada en la Figura 4.17.b es similar a la que presenta la polianilina[26] con un aumento importante de la masa a partir de 0,35 V que corresponde al máximo del pico de oxidación del par redox a potenciales más negativos, llegando al máximo alrededor de 0,80 V, y a partir de ahí la masa disminuye hasta llegar a 1,10 V durante el proceso correspondiente a la transición del estado emeraldina a pernigranilina. Durante el barrido hacia potenciales más negativos se observan los procesos complementarios a los anteriormente indicados, sin aumento o disminución neto de masa durante el barrido.

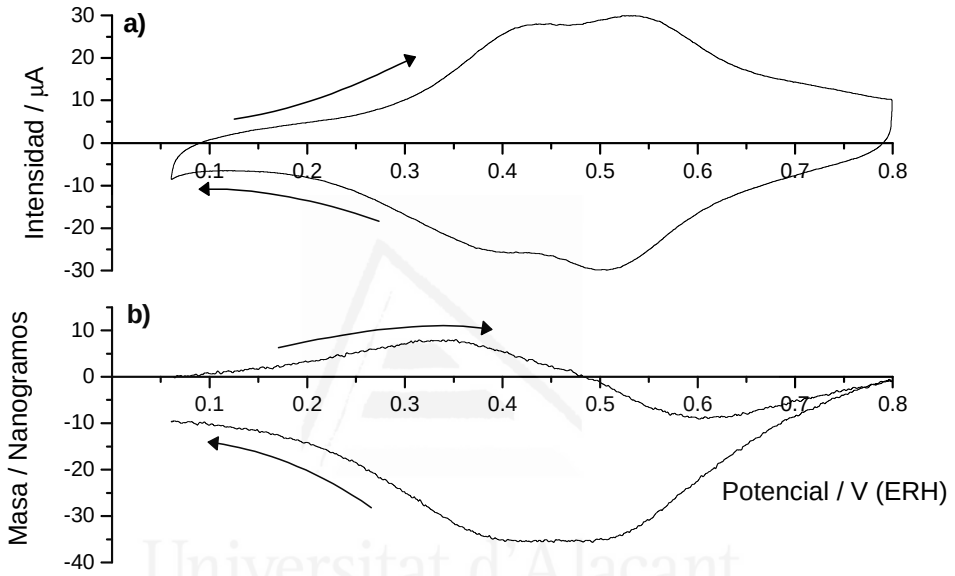


Figura 4.18: Evolución de a) la intensidad y b) la masa con la variación del potencial entre 0,06 y 0,80 V del copolímero de anilina y o-aminofenol generado en una disolución 0,1 M anilina + 0,01 o-aminofenol ciclando a 1,10 V en 1M $HClO_4$, a 10 $mV \cdot s^{-1}$.

La Figura 4.18, muestra el voltagrama y la variación de masa estacionaria con el potencial, de una muestra de copolímero obtenido a partir de una disolución 0,1 M de anilina y 0,01 M o-aminofenol y ciclando hasta 1,10 V durante 100 ciclos. Como se puede observar su aspecto es bastante diferente al de la Figura 4.17, puesto que durante el barrido hacia potenciales más positivos podemos observar hasta tres procesos de pérdida/aumento de masa. El primero de ellos de aumento de masa tiene lugar desde 0,06 hasta 0,35 V, para luego producirse una disminución hasta 0,6 V de prácticamente el doble de la cantidad que aumentó en el primer proceso. Finalmente se produce un segundo aumento de masa hasta llegar a 0,80 V, que coloca la muestra prácticamente en

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

la masa inicial. Durante el barrido hacia potenciales menos positivos se observa una gran pérdida de masa hasta alcanzar 0,50 V, seguida de una zona donde prácticamente no hay cambio de masa y finalmente vuelve aumentar aunque no se recupera la masa inicial. Este comportamiento también es diferente al que presenta el POAP (Figura 3.37), puesto que allí sólo se observaron dos procesos y no tres como ocurre aquí.

4.2 Copolimerización electroquímica de anilina y m-aminofenol.

4.2.1 Efecto del límite superior de potencial.

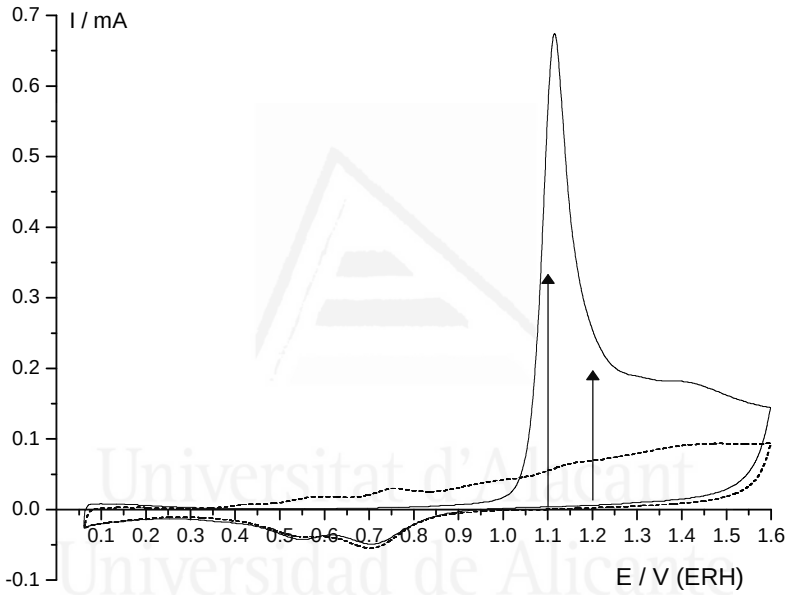


Figura 4.19: Voltagrama de un electrodo de Pt sumergido en una disolución de 1 M $HClO_4$ + 0,1 M anilina + 0,01 M m-aminofenol a 50 $mV \cdot s^{-1}$. El primer ciclo se presenta en línea contínua y el segundo en línea discontínua.

Como ya se realizó en la copolimerización de la anilina y el o-aminofenol, para elegir los potenciales a los que se va a realizar el estudio, primero se realiza la oxidación hasta 1,60 V de una disolución 0,1 M anilina y 0,01 M m-aminofenol como se muestra en la Figura 4.19. Se puede observar que durante el primer barrido hacia potenciales más positivos aparece un pico agudo de oxidación con máximo en 1,10 V y un segundo proceso de oxidación con máximo en 1,40 V. Al barrer hacia potenciales menos positivos aparecen dos picos claros de reducción a 0,70 V y 0,54 V. Durante el segundo

ciclo hacia potenciales más positivos se puede observar sus correspondientes picos de oxidación 0,74 V y 0,56 V respectivamente. Estos procesos aparecen en los mismos potenciales que en el caso de la copolimerización de anilina y o-aminofenol, pero aquí lo hacen con menor intensidad. La asignación por tanto puede ser la misma, es decir, el par a 0,74/0,70 V debe estar relacionado con la sobreoxidación de la anilina y el par a 0,56/0,54 V se puede asignar a algún tipo de dímero formado como consecuencia de la oxidación del m-aminofenol, aunque este aspecto no se observa cuando se realiza la oxidación del m-aminofenol en ausencia de anilina (Figura 3.4).

Los potenciales elegidos para realizar la copolimerización de anilina y m-aminofenol han sido 1,10 V y 1,20 V. El primero de ellos es aproximadamente en el máximo del pico y el segundo de ellos se sitúa tras el agudo pico de oxidación con lo que podemos estar seguros de estar oxidando tanto anilina como m-aminofenol. No se han utilizado potenciales mayores para evitar obtener depósitos excesivamente degradados. En este estudio variando el límite superior de potencial se ha utilizado una concentración de anilina 0,1 M mientras que la de m-aminofenol ha sido 0,005 M.

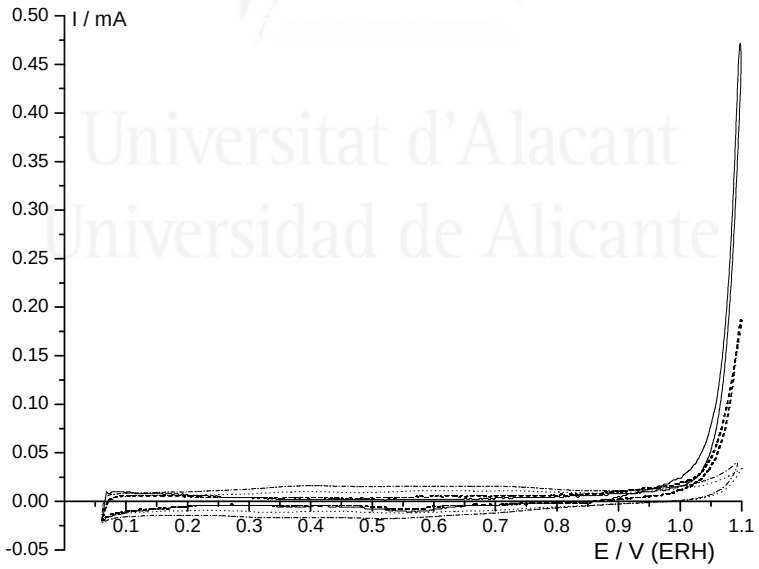


Figura 4.20: Voltagramas cíclicos obtenidos para una electrodo de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$ + 0,1 M anilina + $5 \cdot 10^{-3}$ M m-aminofenol a 50 $mV \cdot s^{-1}$. El primer ciclo se presenta en línea contínua, el segundo en línea discontínua, el vigésimoquinto en línea punteada y el centésimo con linea discontínua alternada con puntos.

La Figura 4.20 muestra los voltagramas obtenidos durante la polimerización hasta 1,10 V. Como se puede observar durante el primer barrido hacia potenciales más positivos, comienza la oxidación aproximadamente a 0,90 V y en el barrido hacia potenciales menos positivos, sólo se observa un proceso de reducción amplio alrededor de 0,56 V. Al seguir realizando ciclos de potencial, se empiezan a desarrollar una serie de procesos entre 0,30 V y 0,80 V, mientras que la corriente de oxidación en 1,10 V disminuye, indicando que se está produciendo un bloqueo de la superficie del electrodo.

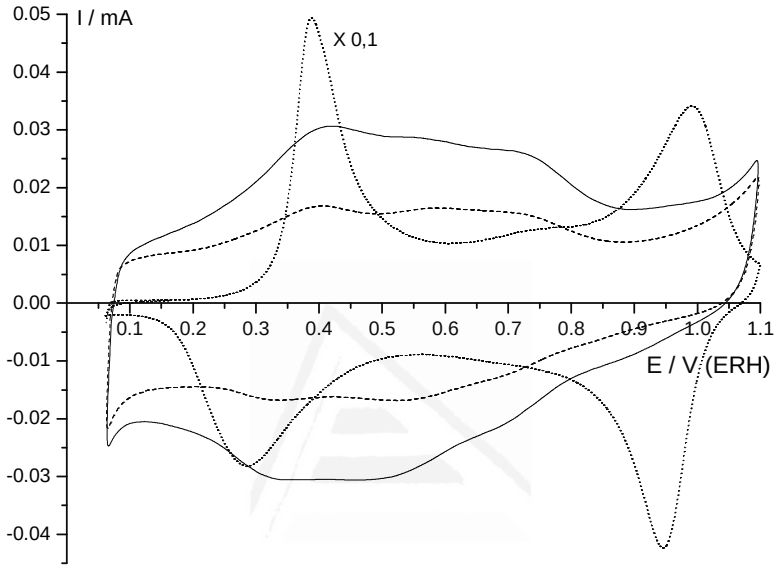


Figura 4.21: Voltagramas cíclicos obtenidos para un electrodo de platino cubierto por el copolímero electroactivo creado tras 50 ciclos (línea discontinua), 100 ciclos (línea continua) ciclando hasta 1,10 V y polianilina (línea punteada) generada en 50 ciclos y mismo potencial superior. Voltagramas registrados en 1 M $HClO_4$ y 50 mV/s.

Para comprobar que los procesos que se han desarrollado pertenecen a un depósito sobre el electrodo, se extrae de la disolución, se lava con abundante agua para eliminar cualquier resto de monómeros y se registra su respuesta voltamétrica en una célula con electrolito soporte tras 50 (línea discontinua) y 100 ciclos (línea continua) de polimerización, mostrados en la Figura 4.21. Como se puede observar no hay grandes diferencias en la forma de los voltagramas, excepto en la carga, pero lo procesos son los mimos, un total de tres, situados en 0,41/0,32 V, 0,56/0,50 V y 0,74/ 0,72 V. En la misma figura se muestra la respuesta de polianilina generada durante 50 ciclos utilizando el mismo límite superior de potencial, pero para poder compararla se ha

multiplicado por 0,1, indicando claramente que la presencia de m-aminofenol reduce la carga voltamétrica del depósito obtenido, mostrando por tanto, carácter inhibidor para la polimerización, incluso en mayor medida que el o-aminofenol. El proceso a valores de potencial más bajos podría corresponder a la transición leucoemeraldina a emeraldina, que como ya ocurrió en el caso de los copolímeros de anilina y o-aminofenol, aparece a potenciales ligeramente superiores que en el caso de polianilina, siendo el segundo proceso probablemente debido a las moléculas de m-aminofenol, y el proceso a valores de potencial más positivos ocurre en los mismos potenciales donde en polianilina aparece un proceso asignado a productos de degradación debido a utilizar un límite superior de potencial demasiado alto y sobreoxidar el polímero generado.

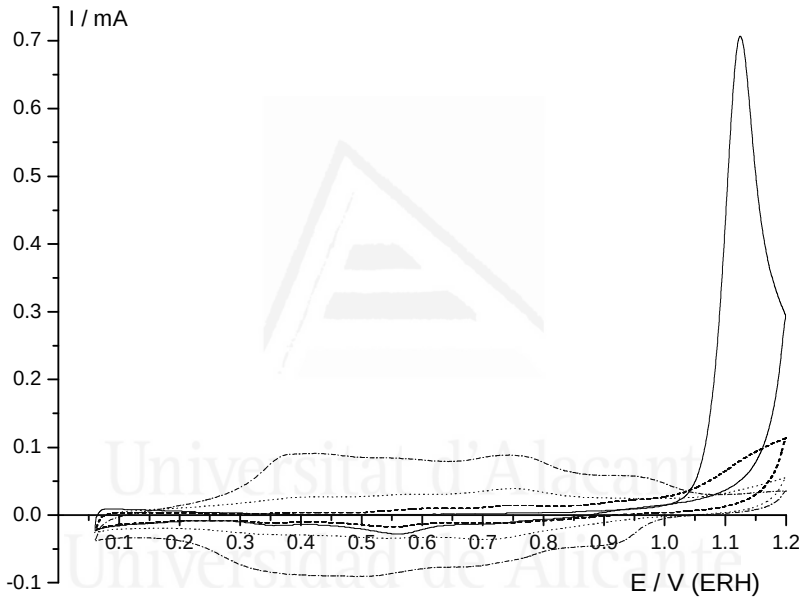


Figura 4.22: Voltagramas cíclicos obtenidos para una electrodo de Pt en una disolución 1 M $HClO_4$ + 0,1 M anilina + 0,005 M m-aminofenol a una velocidad de 50 $mV \cdot s^{-1}$. El primer ciclo se presenta en línea contínua, el segundo en línea discontínua, el vigésimoquinto en línea punteada y el centésimo con linea discontínua alternada con puntos.

Manteniendo las mismas concentraciones de anilina y m-aminofenol en la disolución de partida y aumentando el límite superior de potencial a 1,20 V se obtiene la Figura 4.22. Durante el primer barrido a hacia valores de potenciales más positivos se observa un máximo de oxidación a 1,12 V correspondiente a la oxidación de m-aminofenol y anilina, y durante el barrido hacia potenciales más negativos se observa en

0,56 V un proceso de reducción pero sin estar acompañado por un pico de oxidación claro durante el segundo ciclo. Al seguir realizando ciclos de potencial se empiezan a desarrollar una serie de procesos procedentes del polímero que se caracterizarán en una disolución de electrolito sin monómeros.

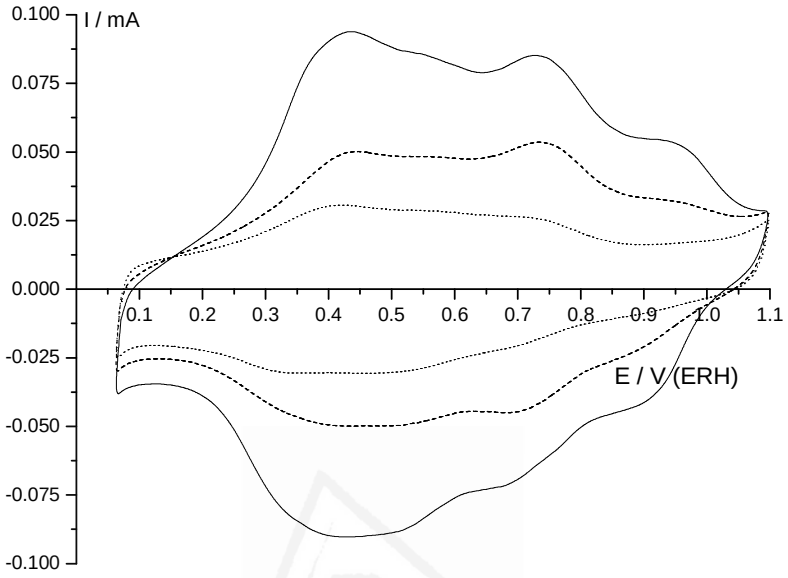


Figura 4.23: Voltagramas cíclicos obtenidos para un electrodo de platino cubierto por el copolímero electroactivo creado tras 50 ciclos (línea discontinua), 100 ciclos (línea continua) ciclando hasta 1,20 V y 100 ciclos ciclando hasta 1,10 V (línea punteada) Voltagramas registrados en 1 M $HClO_4$ y 50 $mV \cdot s^{-1}$.

La Figura 4.23 muestra la respuesta voltamétrica del polímero generado tras 50 ciclos (línea discontinua) y 100 ciclos (línea continua) de polimerización ciclando hasta 1,20 V. Como se puede observar la respuesta es muy similar en ambos casos con la presencia de cuatro procesos redox, situados respectivamente en 0,43/0,40 V, 0,56/0,58 V, 0,73/0,68 V y 0,94/0,90 V. Los tres primeros procesos ya se observaron anteriormente al utilizar como límite superior de potencial 1,10 V (línea punteada en la Figura 4.23). El cuarto proceso (0,94 V/0,90 V), como ya ocurrió en caso de la polimerización de anilina y o-aminofenol, puede corresponder a la transición de emeraldina a pernigranilina pero a valores de potencial menos positivos que en el caso de la polianilina, efecto ya observado en distintos copolímeros de anilina[1,4,5]. Finalmente, de la comparación de los voltagramas para el mismo número de ciclos, se puede concluir que al aumentar el límite de superior de potencial durante la

copolimerización se obtiene un depósito con una mayor carga voltamétrica y aparece un proceso redox asociado a la degradación del polímero.

Mu y col.[27,28] también han estudiado la copolimerización de anilina y m-aminofenol pero utilizando concentraciones y medio de disolución diferentes a los aquí empleados. La concentración de m-aminofenol utilizada es 0,012 M mientras que las concentraciones de anilina son más elevadas 0,44 M, 0,34 M y 0,24 M, aunque en algún caso la relación de concentraciones si que se puede comparar. El medio utilizado es sulfúrico en mayor concentración que la aquí empleada, mientras que el límite superior de potencial empleado es cercano a 1,20 V. Los voltagramas mostrados en medio ácido son similares a los aquí obtenidos pero el rango de potenciales utilizado no es el mismo y no observan el proceso a potenciales más positivos.

4.2.2 Efecto de la relación de concentraciones de anilina y m-aminofenol.

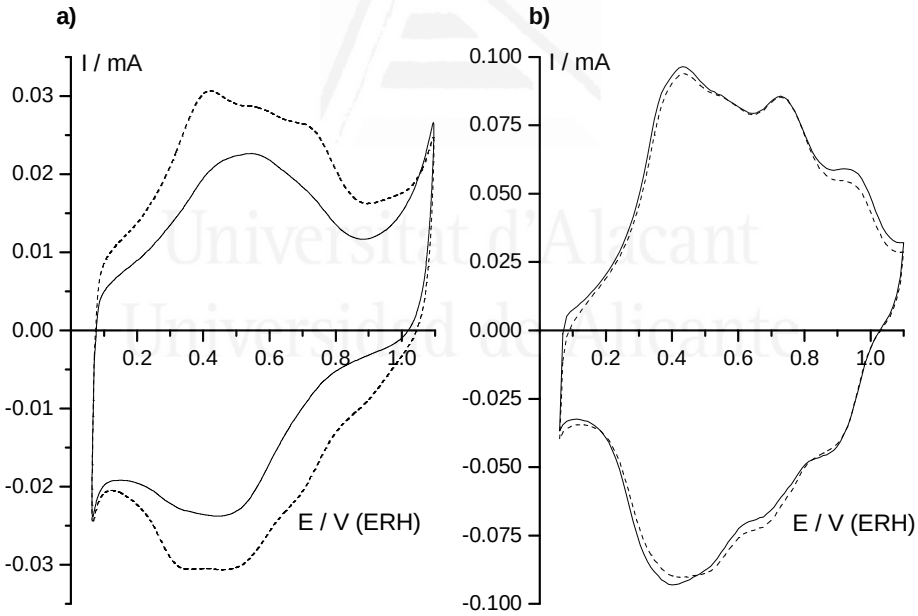


Figura 4.24: Comparación de los depósitos obtenidos a partir de 0,1 M anilina y diferentes concentraciones de m-aminofenol en la disolución de partida, 0,005 M (línea discontinua) y 0,01 M (línea continua) y diferentes límites superiores de potencial a) 1,10 V y b) 1,20 V.

En el apartado anterior se ha utilizado una disolución inicial con una proporción anilina:m-aminofenol 20:1, si se aumenta la cantidad de m-aminofenol hasta llegar a

una relación 10:1, se obtienen copolímeros cuya respuesta voltamétrica se muestra en línea continua en la Figura 4.24, mientras que en línea discontinua se muestran los obtenidos anteriormente con una disolución con relación 20:1. En este caso no se presentan voltagramas durante la polimerización puesto que no presentan diferencias con los obtenidos en el apartado anterior. Como se puede observar cuando el límite superior de potencial utilizado durante la obtención del depósito es 1,10 V se obtiene mayor carga voltamétrica cuando hay menos m-aminofenol en la disolución. Este resultado es consistente con el hecho de que, como en el caso del o-aminofenol, el m-aminofenol presenta un carácter inhibidor en la polimerización.

En cambio al utilizar como límite superior de potencial 1,20 V la carga voltamétrica calculada para los depósitos obtenidos a ambas concentraciones es muy similar de forma que parece no afectar tanto la concentración de m-aminofenol al menos en el intervalo estudiado, debido probablemente que al aumentar el límite superior de potencial se está oxidando una gran cantidad de anilina, siendo predominante en este caso. Además, observando los voltagramas obtenidos son más similares al de la polianilina, que aquellos obtenidos cuando el límite superior de potencial es 1,10 V.

4.2.3 Estudio mediante espectroscopías Raman e Infrarroja.

Para intentar determinar la estructura de los copolímeros obtenidos se ha utilizado dos técnicas espectroscópicas complementarias, la espectroscopía IR y Raman. Comenzando por la espectroscopía IR ex situ, es decir, sin aplicación de potencial, se ha estudiado una muestra preparada a partir de una disolución 0,1 M anilina y 0,01 M m-aminofenol y límite superior de potencial 1,20 V. Como se puede observar en la Figura 4.25 el espectro obtenido es similar al de la polianilina, también representado para comparación, aunque se observan algunas bandas nuevas. Estas aparecen a 1607 cm^{-1} asignada a la tensión asimétrica C-C de los anillos de aminofenol[8], 1461 cm^{-1} corresponde a una combinación de tensión simétrica y asimétrica de C-C y flexión C-H del anillo de aminofenol[9], 1410 cm^{-1} correspondiente a la combinación de la flexión O-H y tensión C-O en fenoles[10] y finalmente tensiones C-H[8,9] a 930 cm^{-1} y 830 cm^{-1}. Además como ya ocurrió en el caso del copolímero de anilina y o-aminofenol se observa una banda en 1726 cm^{-1} probablemente correspondiente a productos de degradación. Estas asignaciones y el resto de bandas observadas se encuentran en la Tabla 4.3.

Al comparar los espectros del copolímero de anilina y m-aminofenol y el del copolímero de anilina y o-aminofenol son prácticamente iguales excepto por la diferencia de intensidad de alguna banda y por los pequeños desplazamientos en la posición de las bandas. En el Esquema 4.2, asumiendo que el ataque de una molécula de anilina sobre una de aminofenol se produzca sobre la posición para respecto al grupo amino se observa como se obtiene el mismo tipo de sustitución en ambos casos, aunque como se ya se vio en el capítulo anterior, la reactividad del o-aminofenol y m-aminofenol es muy diferente por lo que el ataque de las moléculas de anilina se puede producir en otras posiciones y proporciones.

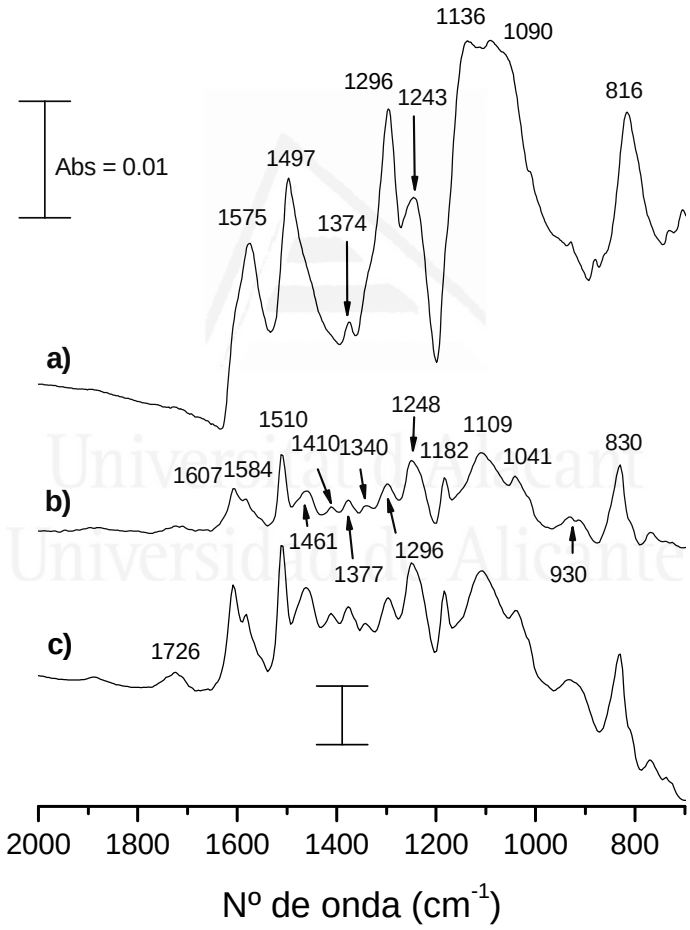
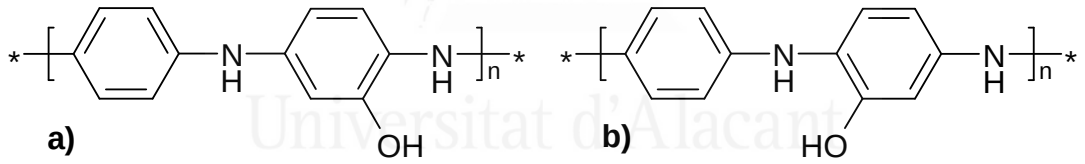


Figura 4.25: Espectros FTIR-ATR de a) Polianilina obtenida ciclando hasta 1,00 V b) Copolímero anilina y m-aminofenol obtenido a partir de disolución 0,1 M anilina y 0,01 M m-aminofenol y límite superior potencial 1,20 V c) Copolímero anilina y o-aminofenol obtenido a partir de disolución 0,1 M anilina y 0,01 o-aminofenol y límite superior potencial 1,10 V.

Nº de onda (cm^{-1})	Asignaciones
1607	Tensión asimétrico C-C, anillo aminofenol
1584	Tensión >C=C<, anillo quinoide
1510	Tensión >C=C<, anillo aromático
1461	Combinación tensión simétrica y asimétrica C-C y flexión C-H, anillo aminofenol
1410	Combinación flexión O-H y tensión C-O en fenoles
1377	Tensión C-N-C
1340	Tensión C-N intermedia entre -C-N- y –C=N-
1296	Tensión C-H
1248	Combinación C-N y C-O
1182	Combinación flexión C-H y tensión asimétrica C-C
1109	Absorción perclorato
1041	Absorción perclorato
930	Flexión fuera del plano C-H, anillo aminofenol
830	Torsión fuera del plano C-H anillo aromático

Tabla 4.3: Asignaciones de las vibraciones infrarrojas del copolímero de anilina y m-aminofenol.



Esquema 4.2: Unidad de repetición obtenida a partir del ataque de una molécula de anilina sobre a) o-aminofenol y b) m-aminofenol.

Comparando los espectros infrarrojos obtenidos con los publicados por Mu y col.[27] se observan ciertas diferencias. Por ejemplo en sus espectros no aparece la banda a 1607 cm^{-1} asignada a la tensión C-C procedente de un anillo de aminofenol en la cadena o la banda a 1461 cm^{-1} asignada a una combinación de tensión simétrica y asimétrica de C-C y flexión C-H del anillo de aminofenol o la banda a 1410 cm^{-1} correspondiente a la combinación de la flexión O-H y tensión C-O en fenoles.

La Figura 4.26 muestra los espectros obtenidos utilizando la espectroscopía Raman para las mismas muestras estudiadas mediante espectroscopía infrarroja y las asignaciones de las bandas observadas en el copolímero de anilina y m-aminofenol se

recogen en la Tabla 4.4. Como se puede observar los espectros de los copolímeros de anilina y m-aminofenol y o-aminofenol son muy similares entre sí, únicamente variando en un par de bandas y la relación de intensidades de otras.

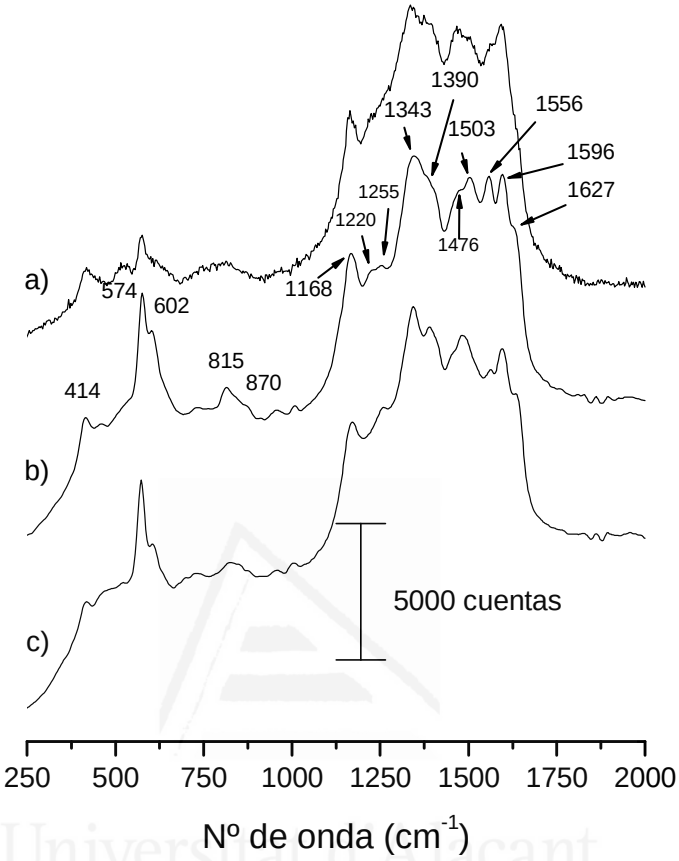


Figura 4.26: Espectros Raman de a) Polianilina, b) poli(anilina-co-m-aminofenol) generado a partir de una disolución 0,1 M anilina + 0,01 M m-aminofenol y potencial superior límite 1,20 V y c) poli(anilina-co-o-aminofenol) generado a partir de una disolución 0,1 M anilina + 0,01 M o-aminofenol y potencial superior límite 1,10 V.

Las principales diferencias entre los espectros de los copolímeros son las siguientes: El copolímero de anilina y m-aminofenol presenta una banda en 1220 cm^{-1} asignada a la tensión >C-N- de anillo bencenoide[14] que no se observa en el copolímero anilina y o-aminofenol, la banda a 1556 cm^{-1} correspondiente a la tensión C-C es más intensa y la banda asignada a la tensión -C=N- en unidades quinoiminas a 1627 cm-1 aparece a menores número de onda que en el caso del copolímero de anilina y o-aminofenol. Observando la Tabla 4.4, la mayor parte de las bandas asignadas para el

copolímero de anilina y m-aminofenol corresponden a anillos bencénicos, lo que nos indica que la muestra se encuentra en estado reducido. Mientras que las principales diferencias con el espectro de polianilina son la diferencia en la tensión C-H, que en el caso de la polianilina es tensión en anillo quinoide, no se observan las tensiones a 1220 cm^{-1} y 1255 cm^{-1} asignadas a la tensión >C-N- de anillo bencenoide y la tensión >C-$N^{\cdot+}$- de semiquinoide y la principal diferencia es la ausencia en polianilina de la banda a 1627 cm^{-1} asignada a la tensión -C=N- en unidades quinoiminas.

Nº de onda (cm^{-1})	Asignaciones
1627	Tensión -C=N- en unidades quinoiminas
1590-1596	Combinación tensión >C=C< anillo quinoide y tensión C-C anillo bencenoide
1555-1560	Tensión C-C
1486-1503	Tensión C=N quinoimina protonada
1476	Tensión C=N quinoimina no protonada
1380-1390	Combinación tensión C-C anillo quinoide y flexión C-H anillo bencenoide
1343	Tensión >C-$N^{\cdot+}$- semiquinoide
1255	Tensión >C-$N^{\cdot+}$- semiquinoide
1220	Tensión >C-N- anillo bencenoide
1168	Flexión en el plano C-H anillo bencenoide
870	Deformación anillo bencenoide
815	Tensión simétrica anillo bencenoide
602	Deformación anillo bencenoide
574	Deformación anillo bencenoide
414	Tensión simétrica metal-nitrógeno

Tabla 4.4: Asignaciones de las vibraciones Raman del copolímero de anilina y m-aminofenol.

Tras el estudio ex situ del copolímero de anilina y m-aminofenol se ha realizado el estudio in situ mediante espectroscopía IR in situ, para intentar determinar el cambio de estructura con el potencial aplicado. En la Figura 4.27 se muestran los espectros obtenidos a los potenciales de trabajo 0,40 V, 0,60 V, 0,80 V y 1,00 V referidos al potencial 0,10 V. Los espectros obtenidos son bastante similares a los obtenidos en la Figura 4.13 para el copolímero anilina-o-aminofenol. En los espectros obtenidos a 0,40 V y 0,60 V se observan las mismas bandas, tres de ellas positivas de desaparición a 1515 cm^{-1} correspondiente a la tensión -C-C- aromático de anillo bencenoide, 1285 cm^{-1}

relacionada con la deformación de anillo aromático y 1220 cm^{-1} asignada a la tensión -C-N- del estado leucoemeraldina. En cuanto a las bandas negativas de aparición se observa a 1580 cm^{-1} y 1565 cm^{-1} asignadas a la tensión -C=C- de anillo quinoides y la tensión -C=N-, a 1350 cm^{-1} asignada a la tensión >C-$N^{\cdot+}$- de grupos semiquinoides y 1175 cm^{-1} asignada a la flexión en el plano -C-H- en anillos oxidados. Al aumentar el potencial hasta 0,80 V se observa la aparición de una nueva banda negativa a 1632 cm^{-1}, asignable a la aparición de la tensión –C=N- probablemente procedente de anillos sustituidos.

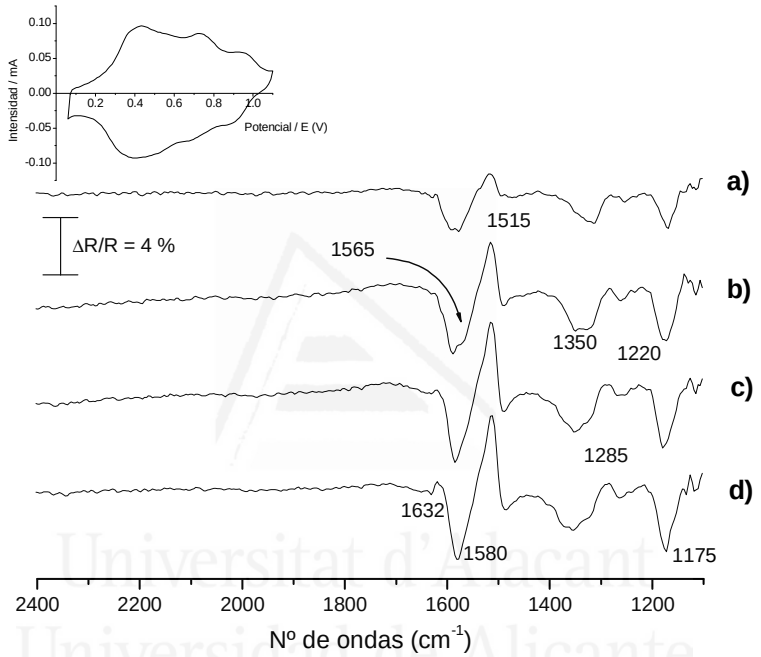


Figura 4.27: Espectro FTIR para una electrodo de Pt recubierto con poli(anilina-co-o-aminofenol) generado a partir de 0,1 M anilina + 0,01 M m-aminofenol aplicando un potencial superior límite de 1,20 V en una disolución 1 M $HClO_4$ en agua. Potencial de muestra a) 0,40 V, b) 0,60 V, c) 0,80 V, d) 1,00 V y potencial de referencia 0,1 V, utilizando luz polarizada p y tomando 100 interferogramas.

4.2.4 Estudio gravimétrico de la copolimerización de anilina y m-aminofenol.

El estudio gravimétrico de la copolimerización se ha realizado utilizando como disolución inicial 0,1 M anilina y 0,01 M m-aminofenol a los dos diferentes potenciales utilizados durante este estudio 1,10 V y 1,20 V y durante 100 ciclos de potencial.

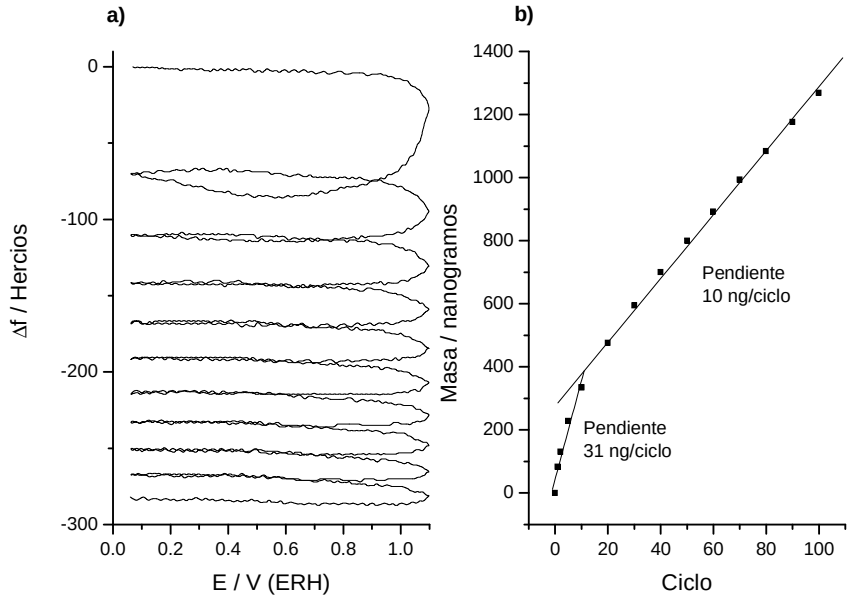


Figura 4.28: a) Variación de la frecuencia durante los diez primeros ciclos de copolimerización y b) aumento de masa en función del número de ciclos medido al potencial de final del ciclo (0.06 V) durante la copolimerización de 0,1 M anilina + 0,01 M m-aminofenol a 1,10 V y 50 $mV \cdot s^{-1}$.

En la Figura 4.28 se muestran los resultados obtenidos cuando se emplea como límite superior de potencial 1,10 V. Como se puede observar en la Figura 4.28.a, es en el primer ciclo de polimerización donde se produce un mayor descenso de la frecuencia del cristal de cuarzo utilizado en la microbalanza electroquímica. Esta disminución de frecuencia alrededor de 70 Hz se produce a partir de 0,90 V durante el barrido hacia potenciales más positivos y prosigue hasta que durante el barrido hacia potenciales menos positivos se alcanza el potencial de 0,55 V, produciéndose entonces un aumento de la frecuencia. Este comportamiento es similar al observado anteriormente en el caso de la copolimerización de anilina y o-aminofenol, si bien los valores de potenciales son ligeramente diferentes. Pero en la copolimerización de anilina y m-aminofenol el aumento de frecuencia al final del barrido hacia valores menos positivos sólo se produce durante el primer ciclo de potencial, en el resto no se observa, lo que nos indica cierta diferencia en el intercambio iónico entre las dos copolimerizaciones. En la Figura 4.28.b se observa como en los 10 primeros ciclos la velocidad de depósito es de 31 ng por ciclo, y posteriormente de 10 ng por ciclo de potencial, siendo ésta última menor que en el caso de la copolimerización de anilina y o-aminofenol.

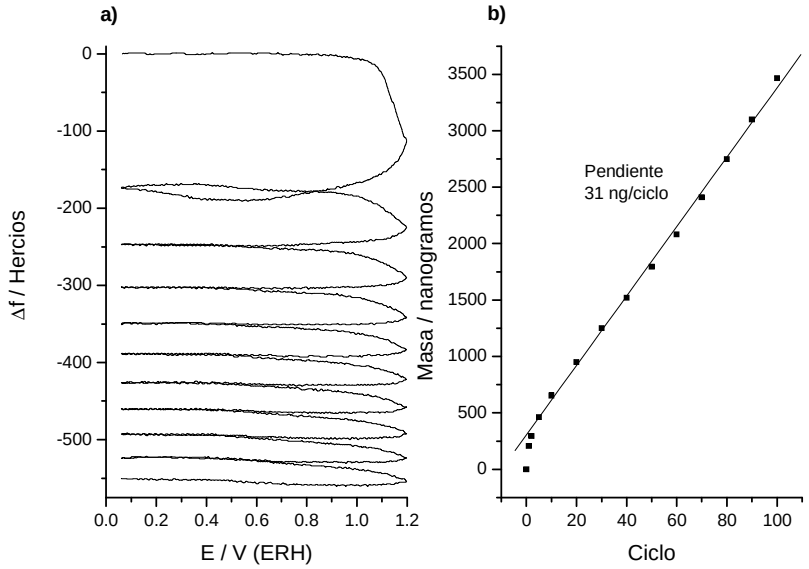


Figura 4.29: a) Variación de la frecuencia durante los diez primeros ciclos de copolimerización y b) aumento de masa en función del número de ciclos medido al potencial de final de ciclo (0.06 V) durante la copolimerización de 0,1 M anilina + 0,01 M m-aminofenol a 1,20 V y 50 $mV \cdot s^{-1}$.

En la Figura 4.29 se muestran los resultados obtenidos cuando el potencial superior es 1,20 V. Como se puede observar en la Figura 4.29.a la evolución de la frecuencia durante los primeros 10 barridos de potencial no se observan grandes diferencias a lo ya comentado en la Figura 4.28.a, si bien durante el primer barrido de potencial en este caso la frecuencia disminuye alrededor de 170 Hz. Pero el resto de características son iguales que las ya comentadas en el sentido de que sólo se produce un ligero aumento de frecuencia al final del primer ciclo y luego en el resto de ciclos no hay aumento de frecuencia. En la Figura 4.29.b podemos observar como en estas condiciones tras diez ciclos, la velocidad constante que se alcanza es de 31 ng/ciclo. De la comparación de las masas obtenidas en las dos experiencias de copolimerización de anilina y m-aminofenol podemos determinar que al aumentar el límite superior de potencial de 1,10 V a 1,20 V se obtiene un aumento del 150% de la masa del depósito obtenido. Si comparamos las masas obtenidas durante la copolimerización de anilina con m-aminofenol/o-aminofenol utilizando como límite superior de potencial 1,10 V y concentración 0,01 M del aminofenol correspondiente en la disolución inicial se obtiene una diferencia alrededor del 130 % a favor del o-aminofenol, confirmando la mayor inhibición de la polimerización provocada por el m-aminofenol.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

4.2.5 Estudio gravimétrico del intercambio iónico del copolímero.

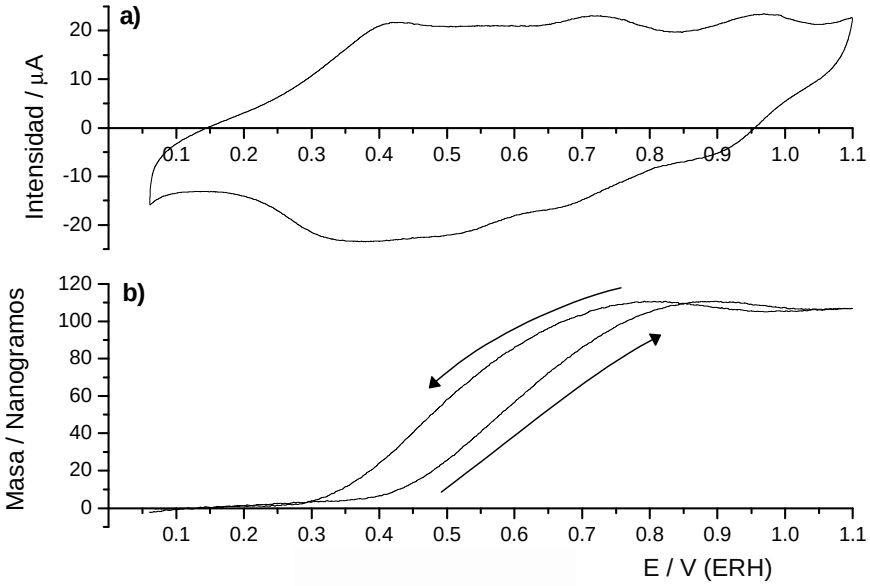


Figura 4.30: Evolución de a) la intensidad y b) la masa con el potencial entre 0,06 y 1,10 V de una muestra de copolímero de anilina y m-aminofenol generado desde una disolución de 0,1 M anilina + 0,01 m-aminofenol tras 100 ciclos a 1,20 V en medio 1 M $HClO_4$ a 10 $mV \cdot s^{-1}$.

Como ya se realizó en el caso de la copolimerización de anilina y o-aminofenol, también se ha estudiado el intercambio iónico de una muestra de depósito obtenido a partir de anilina y m-aminofenol. La Figura 4.30 donde se muestra el voltagrama y la variación de masa obtenidos durante el primer ciclo de potencial hasta 1,10 V, la variación de la masa es similar a la que presenta la polianilina con un aumento importante a partir de 0,40 V que corresponde al máximo del pico de oxidación del par redox a potenciales más negativos, obteniendo el máximo de masa alrededor de 0,90 V, y a partir de ahí la masa disminuye hasta llegar a 1,10 V. Durante el barrido hacia valores de potencial menos positivos se observan los procesos complementarios a los observados durante el barrido hacia potenciales más positivos.

Este comportamiento es idéntico al de la polianilina, pero aquí hay más procesos a valores de potencial intermedios entre la transición de leucoemeraldina a emeraldina y la transición de emeraldina a pernigranilina, pero no parecen modificar el cambio de masa durante la polarización.

4.3 Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la copolimerización en medio ácido de la anilina y o-aminofenol y m-aminofenol mediante voltametría cíclica, espectroscopías FTIR y Raman y microbalanza de cuarzo sobre un electrodo de platino.

Se ha estudiado tanto el efecto de la concentración de los isómeros de aminofenol y del límite superior de potencial en la velocidad de copolimerización y en su estructura, observando que ambos isómeros presentan un efecto inhibidor en la velocidad de polimerización con respecto a la polianilina y poliaminofenol conforme aumenta la concentración, excepto para bajo potencial de oxidación en el caso m-aminofenol, mientras que al aumentar el límite superior de potencial se obtiene una mayor masa de copolímero pero degradado por la aplicación de un potencial más alto.

En el caso de la copolimerización de anilina y o-aminofenol, el aumento del límite superior de potencial durante la oxidación para un mismo número de barridos nos proporciona depósitos voltamétricamente diferentes. Los más delgados no presentan la transición de emeraldina a pernigranilina, que sí que se observa en la polianilina desde los primeros ciclos, mientras que los polímeros más gruesos son voltamétricamente muy similares a polianilina pero presentan un proceso intermedio probablemente correspondiente a las moléculas de aminofenol integradas en la cadena, tras el correspondiente al paso de leucoemeraldina a emeraldina, que se observa a potenciales mayores debido a que la inclusión de un grupo hidroxilo en el anillo dificulta la oxidación de la cadena. También se observa como la transición del estado emeraldina a pernigranilina ocurre a potenciales menos positivos, fenómeno ya observado en el caso de otros copolímeros de anilina.

Mediante FTIR los copolímeros obtenidos mediante distintas condiciones de concentración y potencial no presentan prácticamente diferencias, sólo la espectroscopía Raman ha sido capaz de observar diferencias en el caso del copolímero más grueso pero básicamente en bandas de deformación del anillo, probablemente debido a que presenta una mayor conjugación y posiblemente la mayor relación señal/ruido en esta técnica. El estudio mediante FTIR in situ si que ha proporcionado diferencias estructurales entre un

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

depósito grueso y otro más delgado, al igual que el intercambio iónico durante la polarización que indica que en el caso de un depósito delgado su comportamiento no es el de la polianilina ni tampoco el del poli(o-aminofenol).

En el caso de la copolimerización de anilina y m-aminofenol se ha obtenido resultados bastante similares a los de la copolimerización de anilina y o-aminofenol, puesto que la única diferencia entre estos isómeros es la posición relativa del grupo hidroxilo, si bien este pequeño cambio influye en la velocidad de depósito y también en los potenciales a utilizar, teniendo que ser más elevados para obtener una cantidad similar de depósito, pero obteniéndolo también más degradado como se puede observar en los voltagramas, puesto que el proceso a valores de potenciales intermedios entre las transiciones en polianilina está mucho más desarrollado, por ejemplo, que en los copolímeros de anilina y o-aminofenol. Es de destacar que los copolímeros obtenidos son electroactivos y que presentan un comportamiento diferente al de la polianilina.

Estructuralmente los resultados obtenidos son prácticamente iguales a los de los copolímeros de anilina y o-aminofenol, siendo esperable debido a que si la mayor parte de los ataques se produce en la posición para con respecto a grupo amino en el anillo, la posición relativa del grupo hidroxilo en la cadena es la misma en ambos casos, pero la distinta distribución de la carga en el m-aminofenol produce que la velocidad de depósito empleando las mismas condiciones de concentración y límite superior de potencial se reduzca un 130 % si se compara con el o-aminofenol.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

4.4 Referencias

1 J. Yue, Z.H. Wang, K.R. Cromack, A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid, J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 2665.

2 Y. Wei, R. Hariharan, S.A. Patel, Macromolecules, 23 (1990) 758.

3 H.J. Salavagione, D.F. Acevedo, M.C. Miras, A.J. Motheo, C.A. Barbero, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 42 (2004) 5587.

4 J. Arias-Pardilla, H.J. Salavagione, C. Barbero, E. Morallón, J.L. Vázquez, Eur. Polym. J., 42 (2006) 1521.

5 C. Barbero, M.C. Miras, O. Haas, R. Kotz, J. Electroanal. Chem., 310 (1991) 437.

6 S. Mu, Synth. Met., 143 (2004) 259.

7 J.P. Espinós, Medida de espesores en capas finas, Curso de Postgrado "Métodos Físicos de análisis de capas finas y superficies de sólidos", Sevilla.

8 D. Philip, G. Aruldhas, J. Solid State Chem., 116 (1995) 427.

9 K. Bahgat, A.S. Orabi, Polyhedron, 21 (2002) 987.

10 G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Wiley, 2001.

11 S. Mu, Electrochem. Acta, 51 (2006) 3434.

12 A.A. Shah, R. Holze, Synth. Met., 156 (2006) 566.

13 M. Baibarac, M. Cochet, M. Lapkowski, L. Mihut, S. Lefrant, I. Baltog, Synth. Met., 96 (1998) 63.

14 T. Lindfors, C. Kvarnstrom, A. Ivaska, J. Electroanal. Chem., 518 (2000) 131.

15 M. Baibarac, L. Mihut, G. Louarn, S. Lefrant, I. Baltog, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 38 (2000) 2599.

16 Y. Buyukmurat, S. Akyuz, J. Mol. Struct., 744-747 (2005) 921.

17 H. Ju, Y. Xiao, X. Lu, H. Chen, J. Electroanal. Chem. 518 (2002) 123.

18 H.J. Salavagione, J. Arias-Pardilla, J.M. Pérez, J.L. Vázquez, E. Morallón, M.C. Miras, C. Barbero, J. Electroanal. Chem., 576 (2005) 139.

19 A.A. Shah, R. Holze, Electrochim. Acta, 52 (2006) 342.

20 G. Louarn, M. Lapkowski, S. Quillard, A. Pron, J.P. Buisson, S. Lefrant, J. Phys. Chem., 100 (1996) 6998.

21 Z. Ping, G.E. Nauer, H. Neugebauer, J. Theiner, J. Electroanal. Chem., 420 (1997) 301.

22 Z. Ping, H. Neugebauer, A. Neckel, Electrochim. Acta, 41 (1996) 767.

23 E.M. Andrade, F.V. Molina, M.I. Florit, D. Posadas, J. Electroanal. Chem., 419 (1996) 15.

24 A. Zimmerman, U. Künzelmann, L. Dünsch, Synth. Met., 93 (1998) 17.

25 M. Liu, M. Ye, Q. Yang, Y. Zhang, Q. Xie, S. Yao, Electrochim. Acta, 52 (2006) 342.

26 D. Orata, D.A. Buttry, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 3574.

27 J. Zhang, D. Shan, S. Mu, Electrochim. Acta, 51 (2006) 4262.

28 J. Zhang, D. Shan, S. Mu, J. Power Sources, 161 (2006) 685.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 5:

COPOLIMERIZACIÓN QUÍMICA DE ANILINA Y ÁCIDO 2-AMINOTEREFTÁLICO EN MEDIO ÁCIDO.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE DE CONTENIDOS

5.1 Método de síntesis 191
5.2 Perfiles de potencial..... 191
5.3 Composición de los copolímeros..... 194
5.3.1 Modelos para el cálculo de la reactividad de los monómeros. 196
5.3.2 Relaciones de reactividad de los monómeros..... 207
5.3.3 Microestructura de los copolímeros. 209
5.3.4 Comparación composición instantánea-acumulada. 213
5.4 Caracterización de los copolímeros..... 215
5.5 Propiedades de los copolímeros. 228
5.5.1 Solubilidad..... 228
5.5.2 Conductividad..... 229
5.5.3 Respuesta electroquímica. 230
5.5.4 Intercambio iónico..... 231
5.6 Conclusiones..... 239
5.7 Referencias 240

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

5.1 Método de síntesis

Los copolímeros de anilina y ácido 2-aminotereftálico (2-ATA) de diferentes composiciones fueron sintetizados mediante oxidación química con persulfato de amonio en proporción equimolar con los monómeros, en medio ácido (HCl 1 M) siguiendo el procedimiento común para la síntesis de polianilina[1]. Todas las copolimerizaciones fueron realizadas en un baño con hielo (0ºC)[2] con agitación continua durante al menos 3 horas. Tras esto se filtraron y fueron lavados con disolución HCl 1 M y agua con lo que los oligómeros solubles se separaron del polímero. Los materiales así obtenidos fueron colocados en vacío dinámico durante 24 horas para extraer todo el agua que pudieran contener. Se ha sintetizado copolímeros a partir de diferentes composiciones de partida, en el rango desde 70/30 a 20/80, en los que el primer número es la fracción molar de anilina. Los copolímeros fueron obtenidos en estado dopado, y no fue posible obtenerlos en su estado base debido a su solubilidad en medio básico.

5.2 Perfiles de potencial

Durante la copolimerización se registró el potencial de la disolución, utilizando un electrodo de Pt como sensor y un electro de calomelanos como referencia, estando este último separado de la disolución mediante un luggin, evitando que se pueda contaminar con los productos obtenidos durante la polimerización. Esto se realizó para intentar conocer el mecanismo de la polimerización, tal como hicieron en su momento MacDiarmid y col. con la polianilina[3-5].

En el caso de la polianilina, utilizando las mismas condiciones experimentales que las empleadas en la síntesis de los copolímeros, se obtuvo el perfil de potenciométrico que se muestra en la Figura 5.1. Como se puede observar se parte de un potencial cercano a 0,2 V (todos los potenciales de esta sección están medidos frente al electrodo de calomelanos saturado (ECS) si no se indica lo contrario) al inicio de la polimerización, tras añadir el oxidante que fue enfriado hasta la misma temperatura del baño utilizado, el potencial aumenta hasta un valor de 0,8 V donde permanece prácticamente constante durante algún tiempo hasta que decae a un potencial final,

cercano a 0,5 V. En este caso no se observa como se indica en bibliografía[6], un período de inducción entre la adicción del oxidante y el aumento del potencial hasta el valor de 0,8 V. Este tiempo de inducción puede ser atribuido a la reacción de formación de oligómeros por dimerización del monómero[7]. El tiempo entre la adición del oxidante y el punto de inflexión del decaimiento se define como tiempo global de reacción. Por otra parte, la caída del potencial desde el valor de 0,8 V hasta 0,5 V es debido a la oxidación del monómero remanente por el polímero oxidado, en este caso, polianilina en estado pernigranilina, que se reduce al estado emeraldina.

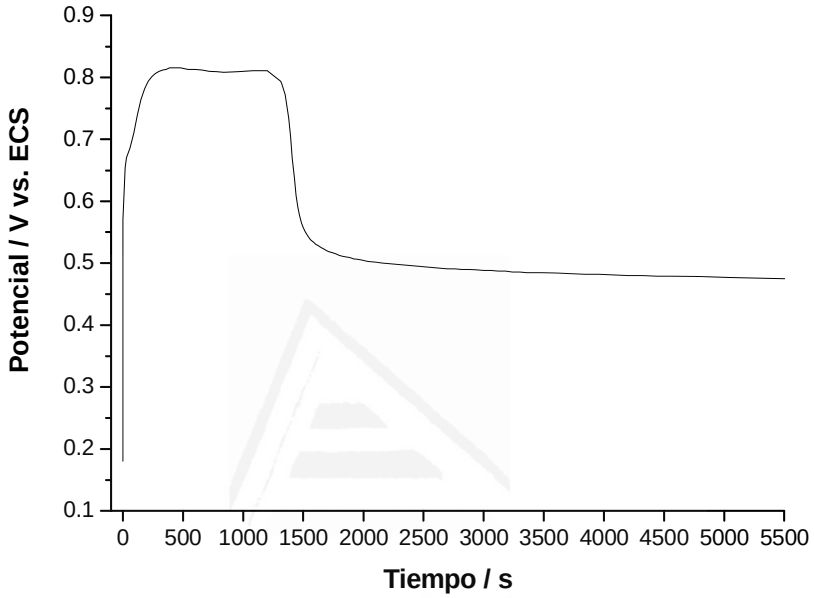


Figura 5.1: Perfil potenciométrico obtenido en la polimerización de anilina . Concentración anilina = 0,1 M, oxidante persulfato de amonio equimolar anilina, HCl 1 M.

A partir de lo observado en el caso de la polianilina se puede explicar lo observado en el caso de las copolimerizaciones de anilina y 2-ATA en diferentes mezclas de partida. Los diferentes perfiles potenciométricos se muestran en la Figura 5.2. Como se puede observar en el caso de las mezclas de partida con mayor cantidad de anilina, la forma del potenciograma es parecido al obtenido en el caso de la PANI. Conforme se aumenta la cantidad de 2-ATA en la mezcla de partida es más difícil observar el decaimiento del potencial desde 0,8 V, hasta no producirse en el tiempo que se ha realizado la polimerización, como en el caso de las composiciones ANI/2-ATA 40/60, 30/70 y 20/80. Esto podría indicar que hemos detenido la reacción antes de que se haya completado la copolimerización. También se puede observar como en un par de experimentos se produjo un pequeño período de inducción, tras la adición del oxidante.

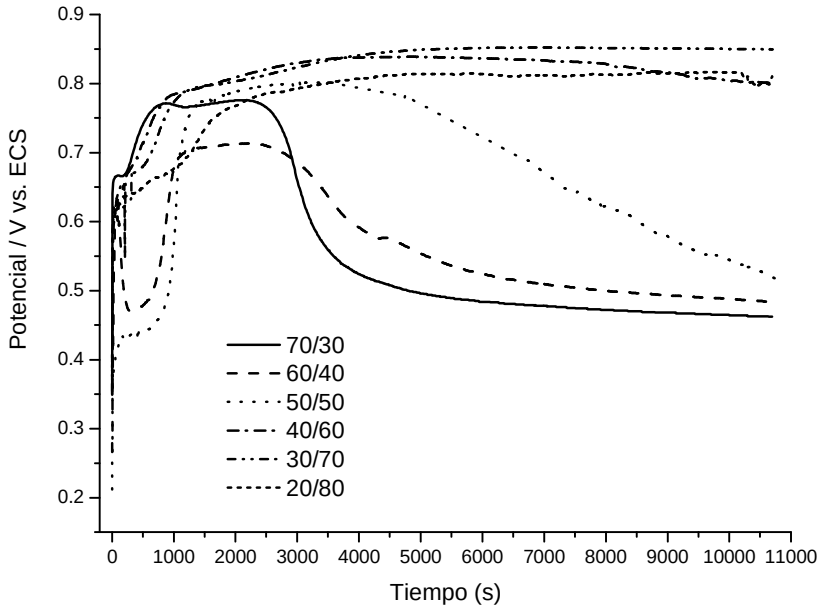


Figura 5.2: Perfiles potenciométricos obtenidos durante la copolimerización de anilina y 2-ATA de diferentes mezclas de alimentación. La composición de las mezclas se indica en la figura.

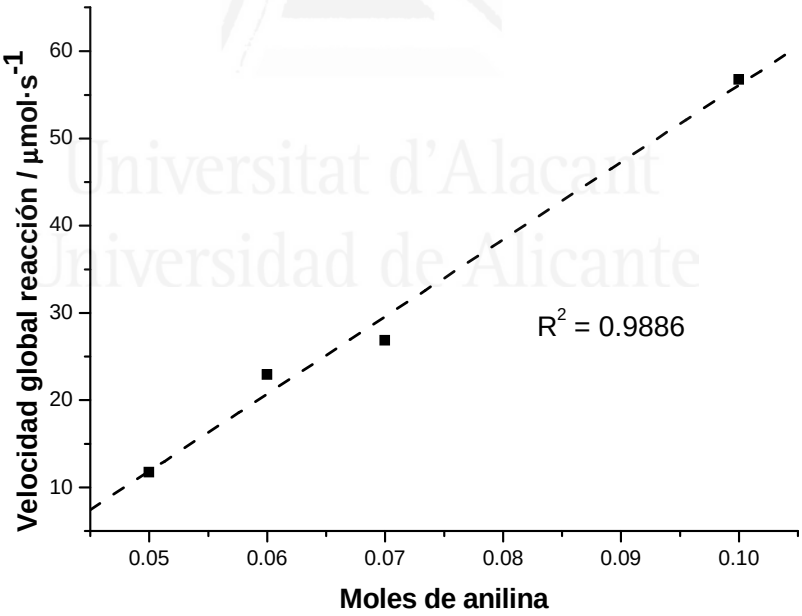


Figura 5.3: Variación de la velocidad global de la reacción con la cantidad inicial de anilina en la disolución de alimentación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

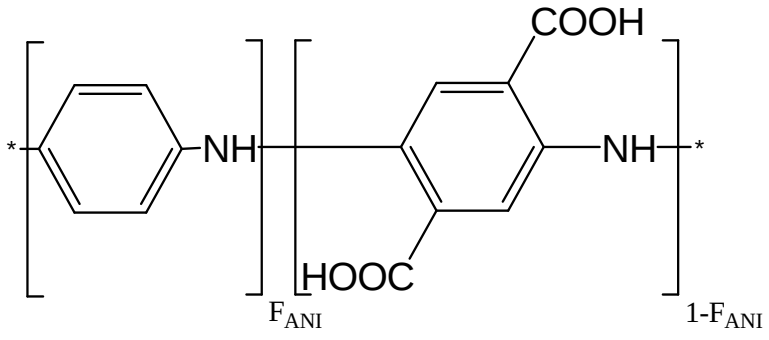
Utilizando el tiempo total de reacción de aquellas experiencias para las que se ha podido determinar, y teniendo en cuenta que se consume 1 mol de anilina por cada 1,25 moles de persulfato de amonio[8], se puede calcular la velocidad global de reacción. Como se puede observar en la Figura 5.3, la velocidad presenta una variación lineal con la concentración de anilina en la mezcla inicial, lo que indica una cinética de primer orden con respecto a la concentración de anilina, para fracciones de alimentación superiores al 50%. Además se puede observar como los valores obtenidos de velocidad global son comparables a los obtenidos por Salavagione[9] en la copolimerización de anilina con los ácidos aminobenzoicos.

5.3 Composición de los copolímeros.

La estructura general de los copolímeros de anilina y 2-ATA obtenidos en este capítulo se puede observar en el Esquema 5.1, donde F_{ANI} es la fracción molar de la anilina en el copolímero. La fracción molar de anilina se calculó a partir de la fracción másica experimental de C (%C) y N (%N) que se muestran en la Tabla 5.1 obtenidas mediante análisis elemental a partir de la proporción C/N. Se ha asumido que la polianilina tiene una proporción C/N igual a 6 y un hipotético homopolímero de 2-ATA tendría una proporción C/N igual a 8.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

La relación entre la fracción de anilina en la alimentación (f_{ANI}) y la fracción de anilina en los copolímeros (F_{ANI}) se muestra en la Figura 5.4, donde la línea discontinua de pendiente unidad representa el caso en que ambos comonómeros tienen la misma reactividad. Como se puede observar, los valores de F_{ANI} son mayores que los correspondientes a la línea de pendiente unitaria, lo que se significa que el 2-ATA es menos reactivo que la anilina.



Esquema 5.1: Estructura general de los copolímeros.

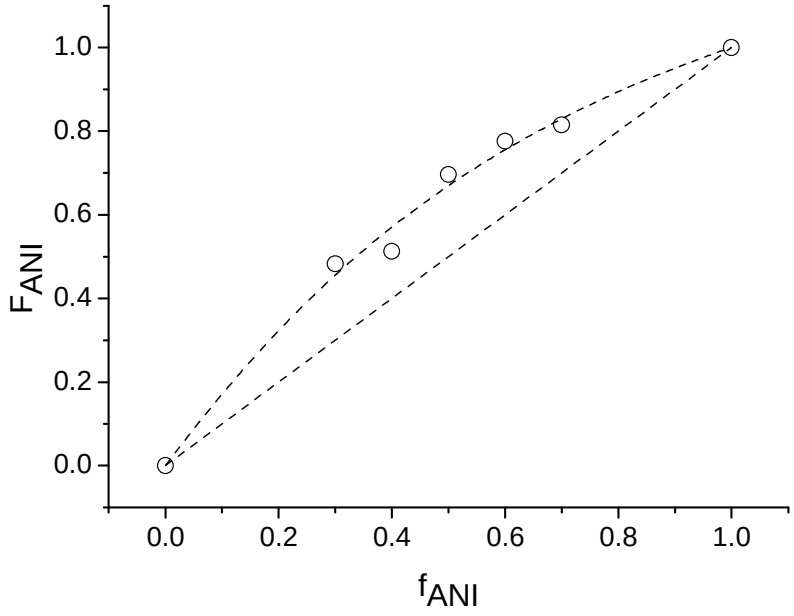


Figura 5.4: Variación en la composición F_{ANI} en los copolímeros en función de la composición de partida f_{ANI}.

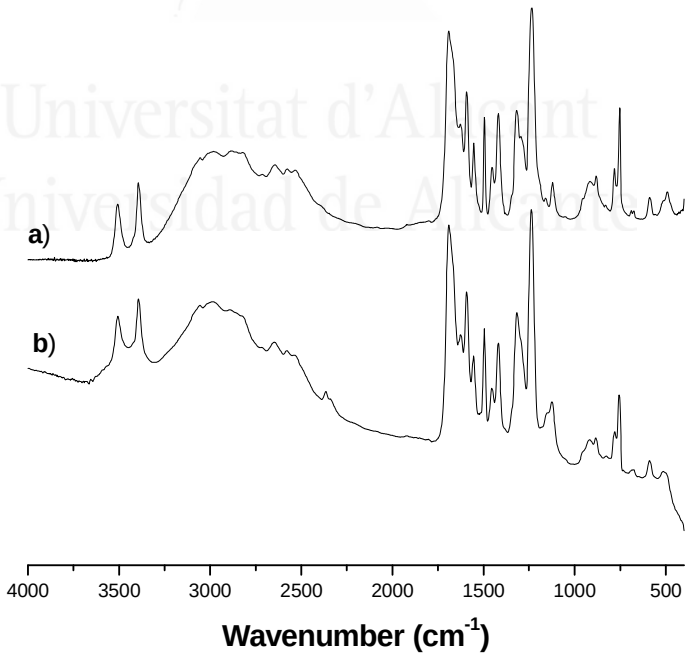


Figura 5.5: Espectros FTIR de a) 2-ATA y b) copolímero de composición de partida 20/80.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

f_{ANI}	Composición elemental			F_{ANI}	Fórmula atómica
	C (%)	N (%)	H (%)		
0,2	60,91	9,03	3,61	0,065	$C_{15,7}H_{11,1}N_2O_x$
0,3	70,37	11,67	4,19	0,482	$C_{14,1}H_{10,0}N_2O_x$
0,4	69,72	11,66	4,10	0,512	$C_{14,0}H_{9,8}N_2O_x$
0,5	72,58	12,81	4,71	0,696	$C_{13,2}H_{10,2}N_2O_x$
0,6	72,66	13,41	4,76	0,776	$C_{12,9}H_{10,1}N_2O_x$
0,7	74,19	13,58	4,86	0,815	$C_{12,7}H_{10,0}N_2O_x$

Tabla 5.1: Fracción de alimentación de anilina (f_{ANI}), fracción de anilina en el copolímero (F_{ANI}), fórmula atómica y composición elemental de los diferentes copolímeros.

En la Tabla 5.1 se puede observar un elevado valor de %C para el copolímero 20/80 (a la hora de identificar a los copolímeros se hablará de su composición de partida en la mezcla de polimerización, f_{ANI} = 0,2 por tanto en este caso) muy cercano al valor correspondiente a un homopolímero de 2-ATA. El homopolímero de 2-ATA no se ha podido obtener en las mismas condiciones de polimerización, debido a la baja reactividad del monómero. La Figura 5.5 muestra los espectros FTIR obtenidos en transmisión del ácido 2-aminotereftálico (monómero) y del polímero 20/80. Podemos observar que ambos espectros son similares. Por tanto, este espectro junto con el valor de %C, y el análisis térmico (discutido más adelante) indican que no se ha obtenido copolímero en esta relación de monómeros (20/80), por este motivo, el punto correspondiente a f_{ANI} = 0,2 ha sido omitido en la Figura 5.4.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

5.3.1 Modelos para el cálculo de la reactividad de los monómeros.

Ya en 1939 Staundinger indicó que la tendencia de cada monómero a entrar en la cadena puede ser marcadamente diferente[10]. Esto es, que la composición final del copolímero no puede predecirse a partir de la composición inicial de la disolución de alimentación. Esto es debido a que, normalmente, existe diferencia entre las reactividades de los monómeros utilizados en la copolimerización e incluso la reactividad puede ser diferente a la que cada monómero presenta en su homopolimerización. Por lo tanto, es importante conocer la reactividad de los monómeros. En bibliografía[11-13] se pueden encontrar diferentes modelos para el cálculo de las reactividades, los dos más extendidos son el modelo terminal y el modelo penúltimo. El modelo terminal fue el modelo históricamente aceptado como válido para

describir la gran mayoría de las copolimerizaciones en cadena. Sin embargo, en las dos últimas décadas, ha ido cobrando importancia el modelo penúltimo de forma que hoy en día se considera como el modelo con mayor significado físico, aunque es un modelo difícil de manejar e interpretar que no ofrece soluciones únicas. Por todas estas dificultades y debido a que (en muchas ocasiones) el modelo terminal predice correctamente composiciones y microestructuras (no así cinéticas), sigue siendo el modelo utilizado en la práctica.

La base del modelo terminal es el mecanismo de copolimerización propuesto por Dostal[14] en 1936 en el que se asumía que la velocidad de adición de un monómero a la cadena en crecimiento depende sólo del tipo de grupo terminal en la cadena. Así los monómeros M_1 y M_2 dan lugar a los radicales M_1^* y M_2^*, y sólo se pueden producir cuatro posibles reacciones de propagación:

$$--M_1^* + M_1 \xrightarrow{k_{11}} -M_1^* \qquad Velocidad = k_{11}\left[M_1^*\right]\left[M_1\right]$$
$$--M_1^* + M_2 \xrightarrow{k_{12}} -M_2^* \qquad Velocidad = k_{12}\left[M_1^*\right]\left[M_2\right]$$
$$--M_2^* + M_2 \xrightarrow{k_{22}} -M_2^* \qquad Velocidad = k_{22}\left[M_2^*\right]\left[M_2\right]$$
$$--M_2^* + M_1 \xrightarrow{k_{21}} -M_1^* \qquad Velocidad = k_{21}\left[M_2^*\right]\left[M_1\right]$$

donde k_{11} y k_{22} son las constantes de velocidad de las reacciones de autopropagación y k_{12} y k_{21} corresponden a las constantes de propagación cruzada.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Sobre esta primera aportación, en 1944, Mayo y Lewis[15], Alfrey y Goldfinger[16] y Wall[17] obtuvieron las expresiones cinéticas del modelo. Realizaron una serie de suposiciones, como que el consumo de los monómeros se produce principalmente en la reacción de propagación, despreciaron los cambios producidos en las etapas de iniciación y terminación, y asumieron que la reactividad de los radicales es independiente de la longitud de la cadena y que depende sólo del tipo de unidad terminal.

La velocidad de consumo de M_1 y M_2 a partir de la mezcla inicial son:

$$-\frac{d\left[M_1\right]}{dt} = k_{11}\left[M_1^*\right]\left[M_1\right] + k_{21}\left[M_2^*\right]\left[M_1\right] \qquad \textbf{Ec. 5. 1}$$

$$-\frac{d\left[M_2\right]}{dt} = k_{12}\left[M_1^*\right]\left[M_2\right] + k_{22}\left[M_2^*\right]\left[M_2\right] \qquad \textbf{Ec. 5. 2}$$

Dividiendo las dos expresiones anteriores podemos obtener la ecuación de copolimerización:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \qquad \textbf{Ec. 5. 3}$$

Suponiendo que se alcanza el estado estacionario, esto es que, la concentración de M_1^* y M_2^* (intermedios de la reacción) permanece constante, se obtiene que la velocidad con la que se convierten los radicales del tipo M_1^* a M_2^* es igual a la que los de tipo M_2^* se convierten en M_1^*, es decir que:

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \qquad \textbf{Ec. 5. 4}$$

Combinando las dos ecuaciones anteriores, reordenando y definiendo las reactividades relativas de los monómeros como $r_1 = k_{11}/k_{12}$ y $r_2 = k_{22}/k_{21}$ se obtiene la siguiente expresión conocida como la ecuación Mayo-Lewis o ecuación de composición del copolímero:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)\left(\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]}\right) \qquad \textbf{Ec. 5. 5}$$

donde $[M_1]$ y $[M_2]$ son las concentraciones iniciales de los monómeros M_1 y M_2, y las relaciones de reactividad r_1 y r_2 que por definición son la relación entre la constante de velocidad de la reacción de homopolimerización y la de copolimerización (reacción con el otro monómero). A partir de la definición de las relaciones de reactividad se observa que si r_1, por ejemplo, es mayor que 1 significa que la especie en propagación $[M_1^*]$ prefiere otra molécula de M_1 y no de M_2 para reaccionar. Si por el contrario r_1 es menor que 1, significa que la especie que se propaga se adicionará preferentemente a una molécula de M_2. Otra posibilidad es que el valor sea cero, lo que indica que es incapaz de homopolimerizar pero sí de copolimerizar.

La ecuación de composición del copolímero se ha obtenido asumiendo estado estacionario, pero se puede obtener la misma expresión mediante métodos estadísticos sin tener que realizar esa aproximación, por lo que se puede decir que la ecuación de composición del copolímero es útil en casos de copolimerización tanto en estado estacionario como no estacionario bajo las condiciones de este modelo. La limitación más importante de la ecuación de composición es que es una ecuación diferencial y las

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

reacciones de copolimerización estudiadas deben de ser a baja conversión (por debajo del 5%) para minimizar el error intrínseco asociado al uso de datos no instantáneos con la ecuación diferencial.

Para obtener una expresión más útil desde el punto de vista práctico, lo que se hace es emplear la fracción molar de los monómeros en lugar de las concentraciones, esto es posible porque la disminución infinitesimal del monómero 1 ó 2 corresponden en realidad a la incorporación infinitesimal de los mismos a las cadenas en crecimiento. Definiendo f_1 y f_2 como las fracciones molares de los monómeros en la disolución de alimentación y F_1 y F_2 como las fracciones molares en el copolímero final, esto es:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1]+[M_2]} \qquad \textbf{Ec. 5. 6}$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1]+d[M_2]} \qquad \textbf{Ec. 5. 7}$$

sustituyendo en la ecuación Mayo-Lewis se obtiene:

$$F_1 = \frac{r_1 \cdot f_1^{\,2} + f_1 \cdot f_2}{r_1 \cdot f_1^{\,2} + 2 f_1 \cdot f_2 + r_2 \cdot f_2^{\,2}} \qquad \textbf{Ec. 5. 8}$$

Además se puede calcular un valor para la constante de propagación de la copolimerización[18], a partir de:

$$k_p = \frac{r_1 \cdot f_1^{\,2} + 2 \cdot f_1 \cdot f_2 + r_2 \cdot f_2^{\,2}}{\left[\frac{r_1 f_1}{k_{11}}\right] + \left[\frac{r_2 f_2}{k_{22}}\right]} \qquad \textbf{Ec. 5. 9}$$

Existen diversas técnicas para estimar experimentalmente el valor de la constante de propagación a partir de los datos de velocidad, entre ellos, el método del sector rotante[19], la polimerización espacial intermitente[20], la utilización de la resonancia de spin electrónico[21,22] (ESR) y el método de la polimerización seguida con pulsos de láser[23], siendo los dos últimos los más interesantes, y con la ventaja de que se utiliza un modelo simple para a partir de las mediciones obtener el valor de la constante de propagación.

Los valores de las relaciones de reactividad se pueden obtener por diferentes métodos. Los primeros, previos al gran desarrollo de la informática y al desarrollo de

los métodos de ajuste no lineal, linealizan la ecuación de composición del copolímero y realizan un ajuste lineal por mínimos cuadrados. En bibliografía se pueden encontrar diferentes métodos de estas características como el Fineman y Ross[24], Joshi y Joshi[25], Ezrielev, Brokhina y Roskin[26], Kelen y Tüdös[27,28], extendido de Kelen y Tüdös[29] y Mao y Huglin[30], de los que algunos serán descritos a continuación.

El método de Fineman y Ross[24] supone la reordenación de la ecuación de composición, definiendo F = F_1/F_2 y $f = f_1/f_2$, obteniendo:

$$\left[\frac{f(1-F)}{F}\right] = r_2 - \left(\frac{f^2}{F}\right) r_1 \qquad \textbf{Ec. 5. 10}$$

por lo que a partir de la representación de $f(1-F)/F$ frente f^2/F se puede obtener r_1 del valor de la pendiente y de r_2 de la ordenada en el origen. El problema de este método es que r_1 y r_2 no juegan el mismo papel en la ecuación, no son simétricos. Esto supone, que el mismo cambio en $[M_1]$ o $[M_2]$ no produce el mismo efecto en los valores calculados, por ejemplo, intercambiando los subíndices entre los monómeros se pueden obtener valores de r_1 y r_2 diferentes.

El método Ezrielev, Brokhina y Roskin[26], se obtiene a partir de la expresión de Fineman y Ross, pero elimina el inconveniente de la no simetría de r_1 y r_2. Definiendo $k = F/f$ y reordenando se obtiene:

$$\sqrt{kf} - \frac{1}{\sqrt{kf}} = r_1\sqrt{\frac{f}{k}} - r_2\sqrt{\frac{k}{f}} \qquad \textbf{Ec. 5. 11}$$

De la que como antes es posible obtener el valor de r_1 y r_2

El método de Kelen y Tüdös[27,28] es más refinado que la ecuación de Fineman y Ross, puesto que introduce una constante arbitraria α para separar los datos uniformemente, y así conseguir que todos los puntos tengan el mismo peso estadístico. Su expresión:

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)\xi - \frac{r_2}{\alpha} \qquad \textbf{Ec. 5. 12}$$

donde

$$\eta = \frac{G}{\alpha + H} \quad \xi = \frac{H}{\alpha + H} \quad \alpha = \sqrt{H_{\min} \cdot H_{\max}} \quad \textbf{Ec. 5. 13}$$

siendo

$$G = \frac{f(F-1)}{F} \quad H = \frac{f^2}{F} \quad \textbf{Ec. 5. 14}$$

Como antes, si se representa η frente a ξ podemos obtener el valor de r_2 y r_1 de la ordenada en el origen y de la pendiente. Este método evita en parte el problema de falta de simetría.

El método extendido de Kelen y Tüdös[29] mejora al anterior, realizando la misma representación η frente a ξ pero redefiniendo los parámetros G y H para obtener valores de r_1 y r_2 más precisos.

Finalmente dentro de los métodos de ajuste lineal, el método de Mao y Huglin[30], supone un procedimiento iterativo basado en el método de Kelen y Tüdös, en el que f es recalculada a partir del valor calculado para la composición del copolímero, F^c, mediante la siguiente expresión:

$$f = \frac{(F^c - 1) + \sqrt{(1 + F^c)^2 + 4 \cdot r_1 \cdot r_2 \cdot F^c}}{2 \cdot r_1} \quad \textbf{Ec. 5. 15}$$

A partir de unos valores para las relaciones de reactividad obtenidos con otro método, se itera, utilizando como criterio de convergencia que los valores de reactividad relativa obtenidos sean iguales a los introducidos.

Sin embargo, con el tiempo se ha observado que estos métodos de ajuste lineal no son válidos desde un punto de vista estadístico[31], aunque si pueden ser útiles como primera aproximación para un método no lineal. Aparecieron entonces los métodos de ajuste no lineal como el de Tidwell-Mortimer[32], o el método de error en variables (modelo EVM)[33] implementado en el programa RREVM®, aunque el algoritmo más habitual en los métodos de ajuste no lineal es el de Levenberg-Marquardt[34,35], que se encuentra implementado en los diferentes programas de tratamiento de datos, como por ejemplo Origin®, o programas específicos para este tipo de cálculos como el COPOL®[36].

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Las relaciones de reactividad en el modelo terminal no solo predicen la composición instantánea en el copolímero por medio de la ecuación de composición, sino que también son capaces de predecir la distribución instantánea de secuencias de estas cadenas. Aplicando la estadística, se pueden calcular las diferentes probabilidades condicionales de que un monómero M_1 o M_2 se adicione a una cadena en crecimiento acabada en M_1^* o M_2^*. Los valores de estas probabilidades dependerán de las reactividades y de las concentraciones de los diferentes monómeros, y vendrá dada por la relación de velocidades de propagación. Las expresiones para las probabilidades son las siguientes:

$$p_{11} = \frac{R_{11}}{(R_{11}+R_{12})} = \frac{r_1[M_1]}{r_1[M_1]+[M_2]} \qquad \textbf{Ec. 5. 16}$$

$$p_{12} = \frac{R_{12}}{(R_{11}+R_{12})} = \frac{[M_2]}{r_1[M_1]+[M_2]} = (1-p_{11}) \qquad \textbf{Ec. 5. 17}$$

$$p_{21} = \frac{R_{21}}{(R_{21}+R_{22})} = \frac{[M_1]}{r_2[M_2]+[M_1]} \qquad \textbf{Ec. 5. 18}$$

$$p_{22} = \frac{R_{22}}{(R_{21}+R_{22})} = \frac{r_2[M_2]}{r_2[M_2]+[M_1]} = (1-p_{21}) \qquad \textbf{Ec. 5. 19}$$

A partir de estas probabilidades condicionales podemos calcular la fracción molar de una secuencia de unidades de M_1 de longitud n en un copolímero ideal a partir de la siguiente expresión[37]:

$$N_1(n) = p_{11}^{(n-1)} \cdot p_{12} \qquad \textbf{Ec. 5. 20}$$

Conociendo los valores de las diferentes secuencias y sus fracciones molares es posible calcular la longitud promedia de ellas $(\overline{N})$ó también a partir de las reactividades relativas y los cocientes de concentración en la alimentación:

$$\overline{N}_1 = \sum_{n=1}^{n=\infty} n(N_1(n)) = N_1(1) + 2 \cdot N_1(2) + 3 \cdot N_1(3) + 4 \cdot N_1(4) + \cdots \qquad \textbf{Ec. 5. 21}$$

$$\overline{N}_1 = 1 + r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} \qquad \overline{N}_2 = 1 + r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} \qquad \textbf{Ec. 5. 22}$$

Además podemos calcular fácilmente la fracción molar instantánea de cualquier secuencia para una reacción determinada, que vendrá dada por la probabilidad de existencia de la primera unidad (que es la fracción molar instantánea en el copolímero),

multiplicada sucesivamente por las correspondientes probabilidades condicionales, así por ejemplo, se puede obtener la fracción molar de los posibles dímeros (D) y de los trímeros (T) bien con una unidad de M_1 o M_2 en el centro:

$$\begin{aligned} &D_{11} = f_1 \cdot p_{11} \qquad D_{12} = f_1 \cdot p_{12} \\ &D_{21} = f_2 \cdot p_{21} \qquad D_{22} = f_2 \cdot p_{22} \\ &T_{111} = f_1 \cdot p_{11} \cdot p_{11} \quad T_{112} = T_{211} = f_1 \cdot p_{11} \cdot p_{12} \quad T_{212} = f_2 \cdot p_{21} \cdot p_{12} \\ &T_{222} = f_2 \cdot p_{22} \cdot p_{22} \quad T_{221} = T_{122} = f_2 \cdot p_{22} \cdot p_{12} \quad T_{121} = f_1 \cdot p_{12} \cdot p_{21} \end{aligned} \qquad \textbf{Ec. 5. 23}$$

Estas expresiones son de nuevo instantáneas, varían con la conversión. Un análisis microestructural de distribución de secuencias de un acumulado de polímero, es decir, de un polímero obtenido a alta conversión, nos ofrece información diferente de la del simple análisis composicional, ya que puede dar idea de la heterogeneidad del copolímero.

La situación habitual es que uno de los comonómeros sea más reactivo y se consuma más rápidamente, por lo que hay un desplazamiento continuo de la composición en la disolución de alimentación y por tanto de la composición en el copolímero. La ecuación de composición del copolímero describe la reacción a nivel diferencial y da información composicional en un determinado momento, pero no del copolímero que se forma en otro instante de la reacción ni del acumulado de las cadenas de copolímero con la conversión. Si queremos esta información, hay que realizar la integración de esa ecuación. En bibliografía podemos encontrar diferentes expresiones fruto de distintas estrategias para realizar esa tarea. Una de las expresiones más utilizadas es la expresión obtenida por Meyer y Lowry[38] obtenida a partir del método de Skeist[39] y válida para sistemas en los que $F_1 > f_1$, que relaciona la conversión definida como 1- M/M_0 con la composición de la disolución de alimentación.

$$1-\frac{M}{M_0} = 1-\left(\frac{f_1}{(f_1)_0}\right)^{\alpha}\left(\frac{f_2}{(f_2)_0}\right)^{\beta}\left(\frac{(f_1)_0-\delta}{f_1-\delta}\right)^{\gamma} \qquad \textbf{Ec. 5. 24}$$

donde los subíndices cero indican cantidades iniciales, siendo M el número de moles de monómero y los otros símbolos se definen según:

$$\begin{aligned} &\alpha = \frac{r_2}{1-r_2} \qquad \beta = \frac{r_1}{1-r_1} \\ &\gamma = \frac{1-r_1 \cdot r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \qquad \delta = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2} \end{aligned} \qquad \textbf{Ec. 5. 25}$$

Hay otras expresiones obtenidas por diferentes autores a partir siempre de la ecuación Mayo-Lewis, un ejemplo de solución exacta sería la siguiente expresión[31,40]:

$$\frac{[M_2]}{[M_2]_0}=\left(\frac{[M_2]_0[M_1]}{[M_1]_0[M_2]}\right)^{\frac{r_2}{1-r_2}}\left(\frac{(r_1-1)\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)-r_2+1}{(r_1-1)\left(\frac{[M_1]_0}{[M_2]_0}\right)-r_2+1}\right)^{\frac{r_1r_2-1}{(1-r_1)(1-r_2)}} \qquad \textbf{Ec. 5. 26}$$

donde $[M_i]_0$ y $[M_i]$ representan la concentración inicial y remanente del monómero i. A partir de esa expresión, con simples balances de materia podemos calcular la conversión o la composición acumulada (no instantánea) del copolímero de la siguiente manera[41]:

$$Conv.=\frac{[M_1]_0+[M_2]_0-[M_1]-[M_2]}{[M_1]_0+[M_2]_0} \qquad \textbf{Ec. 5. 27}$$

$$(F_1)_{acum}=\frac{[M_1]_0-[M_1]}{[M_1]_0+[M_2]_0-[M_1]-[M_2]} \qquad \textbf{Ec. 5. 28}$$

El modelo de unidad terminal no es el único modelo existente en bibliografía, como ya se indicó. Puede ocurrir que no sólo influya en la reacción de propagación de la cadena la última unidad introducida, también puede influir la penúltima unidad de la cadena, esto puede ocurrir cuando se utilizan monómeros con sustituyentes altamente polares o voluminosos. En este caso se habla del modelo penúltimo. Este modelo fue inicialmente propuesto por Merz[42] y col. en 1946. Más adelante Fukuda[18] y col. en 1985 desarrollaron este modelo, distinguiendo dos posibilidades, que reciben el nombre de modelo penúltimo explícito y modelo penúltimo implícito.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En el caso del modelo penúltimo explícito hay que considerar ocho posibles reacciones de propagación:

$$--M_1M_1^* + M_1 \xrightarrow{k_{111}} --M_1M_1M_1^*$$
$$--M_1M_1^* + M_2 \xrightarrow{k_{112}} --M_1M_1M_2^*$$
$$--M_2M_2^* + M_1 \xrightarrow{k_{221}} --M_2M_2M_1^*$$
$$--M_2M_2^* + M_2 \xrightarrow{k_{222}} --M_2M_2M_2^*$$
$$--M_2M_1^* + M_1 \xrightarrow{k_{211}} --M_2M_1M_1^*$$
$$--M_2M_1^* + M_2 \xrightarrow{k_{212}} --M_2M_1M_2^*$$
$$--M_1M_2^* + M_1 \xrightarrow{k_{121}} --M_1M_2M_1^*$$
$$--M_1M_2^* + M_2 \xrightarrow{k_{122}} --M_1M_2M_2^*$$

con cuatro relaciones de reactividad de los monómeros:

$$r_{11} = \frac{k_{111}}{k_{112}} \qquad r_{21} = \frac{k_{211}}{k_{212}}$$
$$r_{22} = \frac{k_{222}}{k_{221}} \qquad r_{12} = \frac{k_{122}}{k_{121}}$$

y dos relaciones de reactividad de los radicales:

$$s_1 = \frac{k_{211}}{k_{111}}$$
$$s_2 = \frac{k_{122}}{k_{222}}$$

Cada monómero está caracterizado por dos relaciones de reactividad. Una de ellas representa las especies de propagación en las que la última y penúltima unidad monomérica son iguales, por ejemplo r_{11}. La otra representa las especies de propagación en las que la última y penúltima unidad son diferentes, por ejemplo r_{21}. Cada relación de reactividad de radical es la fracción de la constante de velocidad de la reacción de propagación para la reacción en la que la penúltima unidad difiere de la última dividida por la constante de velocidad de la reacción en la que la penúltima y última unidad coinciden.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En este modelo la composición instantánea viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + r_{21}\dfrac{[M_1]\cdot r_{11}\cdot[M_1] + [M_2]}{[M_2]\cdot r_{21}\cdot[M_1] + [M_2]}}{1 + r_{12}\dfrac{[M_2]\cdot r_{22}\cdot[M_2] + [M_1]}{[M_1]\cdot r_{12}\cdot[M_2] + [M_1]}} \qquad \textbf{Ec. 5. 29}$$

De nuevo empleando las fracciones molares de los monómeros en lugar de las concentraciones se obtiene la siguiente expresión:

$$F_1 = \frac{r_{21}\cdot f_1^2\left(\dfrac{r_{11}\cdot f_1 + f_2}{r_{21}\cdot f_1 + f_2}\right) + f_1\cdot f_2}{r_{21}\cdot f_1^2\left(\dfrac{r_{11}\cdot f_1 + f_2}{r_{21}\cdot f_1 + f_2}\right) + 2 f_1\cdot f_2 + r_{12}\cdot f_2^2\left(\dfrac{r_{22}\cdot f_2 + f_1}{r_{12}\cdot f_2 + f_1}\right)} \qquad \textbf{Ec. 5. 30}$$

si ahora realizamos las siguientes definiciones:

$$\bar{r}_1 = r_{21}\left(\frac{r_{11}\cdot f_1 + f_2}{r_{21}\cdot f_1 + f_2}\right) \qquad \textbf{Ec. 5. 31}$$

$$\bar{r}_2 = r_{12}\left(\frac{r_{22}\cdot f_2 + f_1}{r_{12}\cdot f_2 + f_1}\right) \qquad \textbf{Ec. 5. 32}$$

y sustituimos en la expresión en función de las fracciones molares obtenemos:

$$F_1 = \frac{\bar{r}_1\cdot f_1^{\,2} + f_1\cdot f_2}{\bar{r}_1\cdot f_1^{\,2} + 2 f_1\cdot f_2 + \bar{r}_2\cdot f_2^{\,2}} \qquad \textbf{Ec. 5. 33}$$

una expresión equivalente a la Ec. Mayo-Lewis del modelo terminal (Ec. 5.8).

En este modelo también se puede obtener un valor para la constante de velocidad de propagación, de expresión similar a la que se obtiene con el modelo terminal, si introducimos las siguientes definiciones:

$$\bar{k}_{11} = k_{111}\frac{\left(f_1\cdot r_{11} + f_2\right)}{\left(f_1\cdot r_{11} + \frac{f_2}{s_1}\right)} \qquad \textbf{Ec. 5. 34}$$

$$\bar{k}_{22} = k_{222}\frac{\left(f_2\cdot r_{22} + f_1\right)}{\left(f_2\cdot r_{22} + \frac{f_1}{s_2}\right)} \qquad \textbf{Ec. 5. 35}$$

con estas definiciones el valor para la constante de propagación es:

$$k_p = \frac{\bar{r}_1\cdot f_1^{\,2} + 2\cdot f_1\cdot f_2 + \bar{r}_2\cdot f_2^{\,2}}{\left[\frac{\bar{r}_1 f_1}{\bar{k}_{11}}\right] + \left[\frac{\bar{r}_2 f_2}{\bar{k}_{22}}\right]} \qquad \textbf{Ec. 5. 36}$$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En vista de lo anterior, se observa que el modelo terminal está incluido en el modelo penúltimo explícito cuando se produce que $r_{11} = r_{21}$ y $r_{22} = r_{12}$ y $s_1 = s_2 = 1$.

El modelo penúltimo implícito se propuso para copolimerizaciones donde el modelo terminal describe la composición y distribución de las unidades en las cadenas del copolímero, pero no así la velocidad de propagación y constante de velocidad. Por lo que se asume que no hay efecto de la penúltima unidad en la reactividad de los monómeros, lo que supone que:

$$\bar{r}_1 = r_{21} = r_{11}$$
$$\bar{r}_2 = r_{12} = r_{22}$$

y por tanto se obtienen los mismos valores para las relaciones de reactividad que en el modelo terminal. Solamente existe un efecto de la unidad penúltima en las relaciones de reactividad de los radicales, que influye a la hora de calcular el valor de la constante de propagación de la reacción. Por lo tanto, el modelo penúltimo implícito tiene un efecto de la unidad penúltima en la reactividad, que determina la velocidad de propagación y constante de velocidad, pero no en la selectividad, que determina la composición y distribución de los monómeros en la cadena.

5.3.2 Relaciones de reactividad de los monómeros.

Utilizando tanto el modelo de copolimerización terminal, el penúltimo explícito e implícito, se ha determinado la relación de reactividades para la anilina y el 2-ATA, mediante un ajuste no lineal por mínimos cuadrados utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt y el método Simplex de los datos experimentales a la ecuación de composición del copolímero. En todos los casos se ha utilizado diferentes valores iniciales para los parámetros de ajuste obteniendo siempre la misma pareja o cuarteto de soluciones lo que nos indica que son la mejor solución posible para cada modelo.

Modelo terminal	r_1		r_2	
	2,16		0,56	
Modelo penúltimo explícito	r_{11}	r_{21}	r_{22}	r_{12}
	3,35	0,83	0,14	0,84
Modelo penúltimo implícito	r_{11}	r_{21}	r_{22}	r_{12}
	2,16	2,16	0,56	0,56

Tabla 5.2: Valores de relaciones de reactividad obtenidos con el modelo terminal y el modelo penúltimo explícito e implícito.

En la Tabla 5.2 se pueden observar los valores de las relaciones de reactividad obtenidos para los modelos donde el subíndice 1 corresponde a la anilina y el 2 al 2-ATA. En el caso del modelo terminal y modelo penúltimo implícito la relación de reactividad para anilina como era de esperar es mayor que la del 2-ATA. Esto también ocurre en el caso del modelo penúltimo explícito incluso de forma más marcada puesto que hay una mayor diferencia en los valores de r_{11} y r_{22}, llamando la atención el hecho

de que r_{21} tiene un valor prácticamente igual que r_{12}, lo que indica que hay una relación de reactividad parecida si se añade una unidad de anilina siendo la penúltima unidad una de 2-ATA, a que lo haga una de 2-ATA cuando la unidad penúltima es una de anilina. Los valores obtenidos para las relaciones de reactividades con el modelo penúltimo explícito vienen a indicar que sí que existiría un efecto de la penúltima unidad monómerica sobre la adición de otra unidad. En la Figura 5.6 se muestran las curvas de composición del copolímero en función de la composición de la disolución de alimentación obtenidas para cada uno de los modelos. Como se puede observar las curvas para el modelo terminal y penúltimo implícito se superponen, como no podía ser de otra manera al tener los mismos valores de parámetros de relaciones de reactividad, observándose la mayor diferencia con el modelo penúltimo explícito en la zona de baja concentración de anilina en la alimentación, zona en la que no se ha obtenido copolímero de forma experimental.

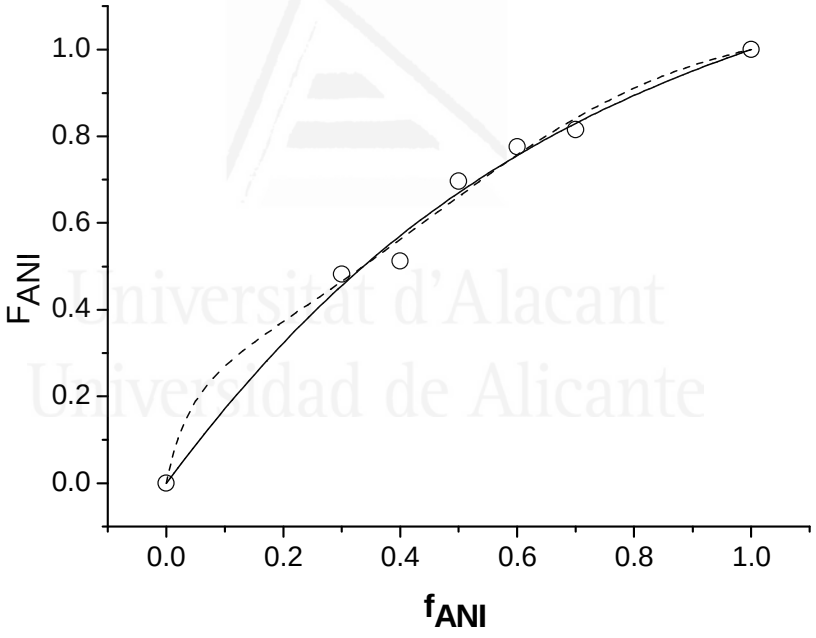


Figura 5.6: Comparación entre las curvas teóricas de composición del copolímero en función de la composición de la disolución de alimentación, obtenidas para los modelos terminal y penúltimo implícito (línea continua), penúltimo explícito (línea discontinua).

A la hora de discernir qué modelo es el que ajusta mejor los datos experimentales, si se utiliza el valor de χ^2, esto es, la suma de los cuadrados de la desviación entre los datos experimentales y los calculados, se obtiene un valor de 0,0011 para el modelo

terminal, 0,00169 para el modelo penúltimo explícito y 0,00183 para el modelo penúltimo implícito. Además la incertidumbre que el ajuste proporciona en los parámetros calculados con los modelos penúltimos son mucho mayores que para los obtenidos con el modelo terminal. Esto indicaría que el ajuste con el modelo terminal es el mejor, aunque con la reserva de no disponer de valores de la constante de velocidad de propagación con lo que no es posible discernir si es este modelo es el mejor o podría ser el penúltimo implícito, puesto que los valores de las relaciones de reactividad de estos modelos coinciden.

Los valores de relación de reactividad obtenidos confirman que el 2-ATA es menos reactivo que la anilina y que los copolímeros están formados en su mayor parte por secuencias de unidades de anilina y unidades de 2-ATA. Como en casos anteriores[43,44] estos valores pueden no ser exactos debido al cambio en la composición de la mezcla de polimerización que se produce durante la generación del copolímero, puesto que se consume en mayor medida el comonómero más reactivo y se produce por tanto un cambio en la relación de composición, y los copolímeros analizados no son productos obtenidos a bajas conversiones.

Por otro lado es interesante comparar la reactividad de los copolímeros de anilina y 2-ATA, con los copolímeros de anilina y ácido 2-aminobenzoico (2ABA) o los copolímeros de anilina y ácido 3-aminobenzoico (3ABA). Asumiendo que la reacción de polimerización ocurre a través de sustitución electrófila aromática y considerando que el grupo ácido adicional que tiene el 2-ATA frente a los ABA es desactivador para estas reacciones, se esperaría que el 2-ATA fuera menos reactivo que el 2ABA y 3ABA. En cualquier caso, el valor de relación de reactividad obtenido es del orden del monómero ABA más reactivo, el 3ABA. Mientras que el 3ABA es 12 veces menos reactivo que la anilina, el 2-ATA es sólo 4 veces y el 2ABA es 7000 veces menos reactivo que la anilina[43]. Por ello es posible que el 2-ATA se comporte durante la polimerización como un 3ABA modificado, como se puede observar en el Esquema 5.1.

5.3.3 Microestructura de los copolímeros.

Habiendo determinado los valores para las relaciones de reactividad es posible conocer la microestructura de los copolímeros. En base al modelo terminal, se puede calcular la probabilidad de adición de cada tipo de monómero a la cadena en

crecimiento, como se muestra en la Figura 5.7. La línea vertical en $f_{ANI} = 0,3$ recuerda que experimentalmente sólo se han podido obtener los copolímeros con disoluciones de alimentación situadas a la derecha de esa línea, encontrándose prácticamente en la zona donde en función de la composición de la mezcla de partida pasamos de una mayor probabilidad de adición de unidades de 2-ATA a una probabilidad igual o superior de adición de anilina, pudiendo ser esto una condición necesaria para que se pueda producir la copolimerización en nuestro caso.

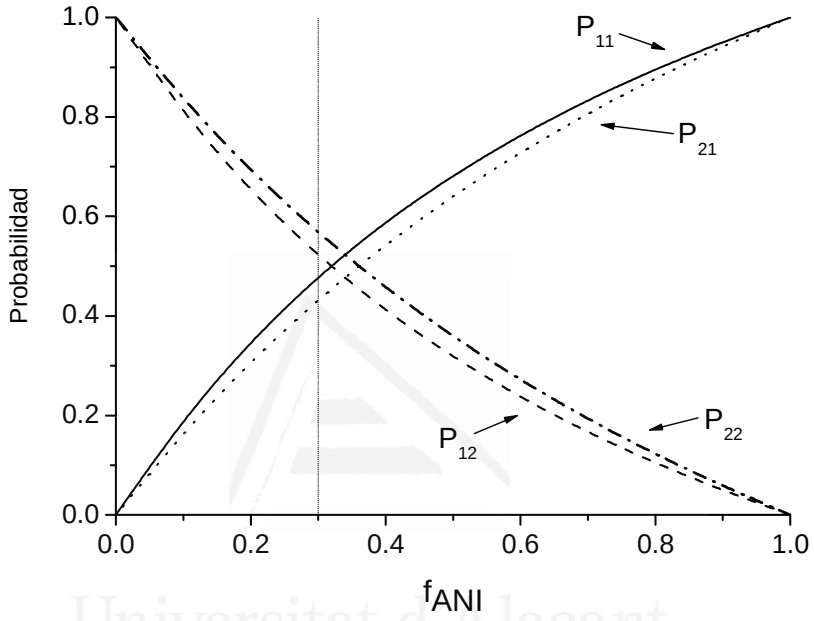


Figura 5.7: Probabilidades de adición de una unidad monómerica de anilina (1) ó 2-ATA (2) en función de la unidad final y composición de la disolución de alimentación.

A partir de estos valores de probabilidad de adición a la cadena en crecimiento podemos también calcular las fracciones de los diferentes dímeros y trímeros que podemos encontrar en las cadenas, que se muestran en las Figuras 5.8 y 5.9. Como antes se ha introducido una línea vertical en $f_{ANI} = 0,3$ para indicar que hacia la derecha de esa línea se ha podido obtener experimentalmente copolímero. En la Figura 5.8 se observa como los copolímeros obtenidos experimentalmente presentan en la zona de composición de alimentación entre $0,3 < f_{ANi} < 0,48$ como fracción más importante los dímeros D_{12} y D_{21} (es decir, una unidad de anilina junto a una de 2-ATA) con una fracción cercana al 50% del total. Conforme aumenta la cantidad de anilina en la

alimentación la fracción más importante corresponde al dímero D_{11}, como no podía ser de otra forma.

Por otra parte, en el caso de los trímeros en la Figura 5.9, se observa cómo en el intervalo de composición de la alimentación entre $0,3 < f_{ANi} < 0,4$ tenemos dos tipos de trímeros $T_{122}+T_{221}$ y $T_{112}+T_{211}$ como fracciones mayoritarias en unas cantidades prácticamente iguales. Como antes conforme aumenta la cantidad de anilina en la alimentación aumenta la fracción de $T_{112}+T_{211}$ y a partir de una valor de $f_{ANI} = 0,48$, la fracción más importante pasa a ser el trímero T_{111}.

Otros parámetros interesantes en el estudio de la microestructura de los copolímeros son la probabilidad de formación de secuencias de la misma unidad monomérica, que se muestra en la Figura 5.10 y también la longitud promedio de estas secuencias que se muestra en la Figura 5.11.

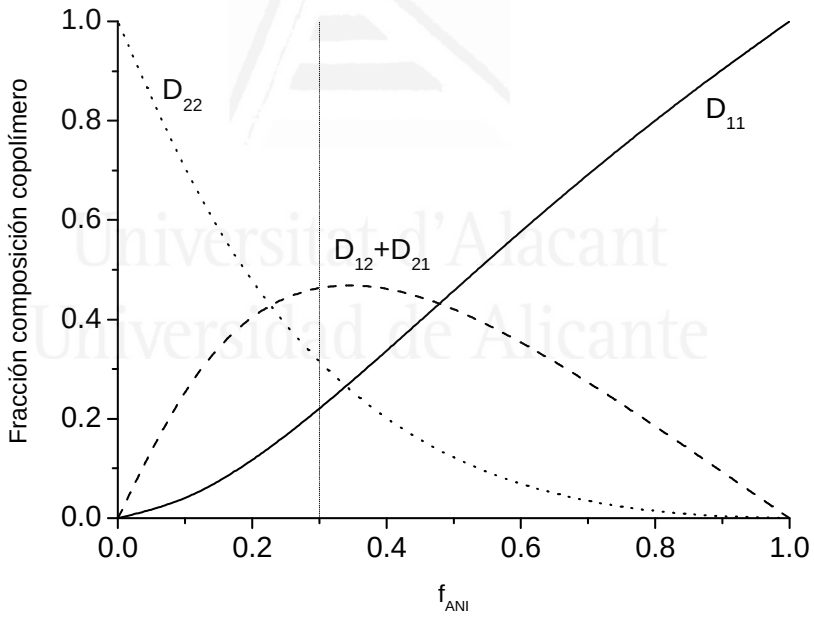


Figura 5.8: Fracciones de dímeros D_{11}, D_{22} y $D_{12}+D_{21}$ en las cadenas de copolímero en función de la composición de la disolución de alimentación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

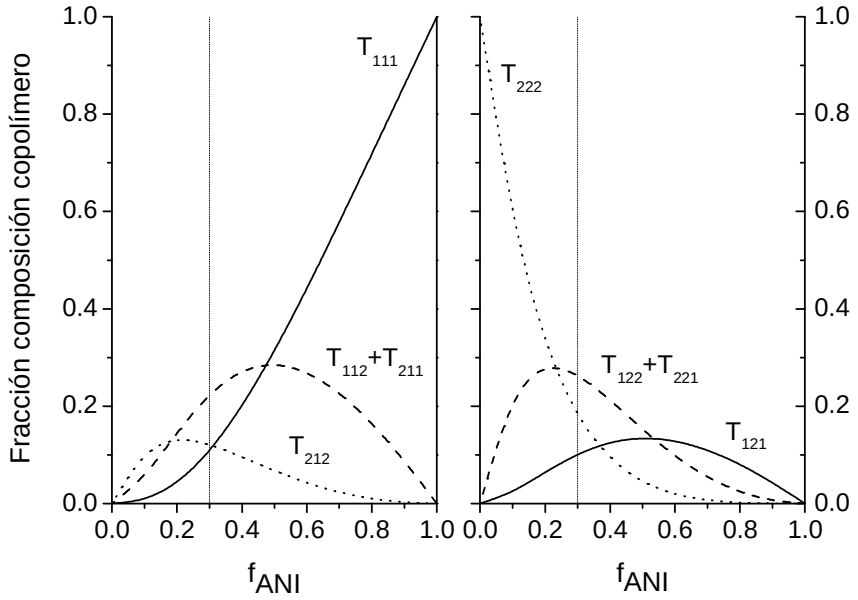


Figura 5.9: Fracciones de trímeros T_{111}, T_{212}, $T_{112}+T_{211}$, T_{222}, T_{121} y $T_{122}+T_{221}$ en las cadenas de copolímero en función de la composición de la disolución de alimentación.

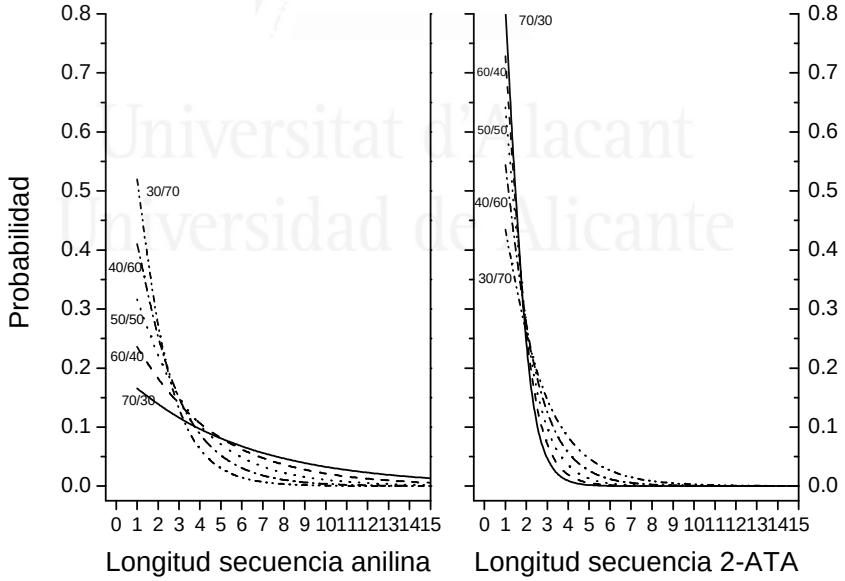
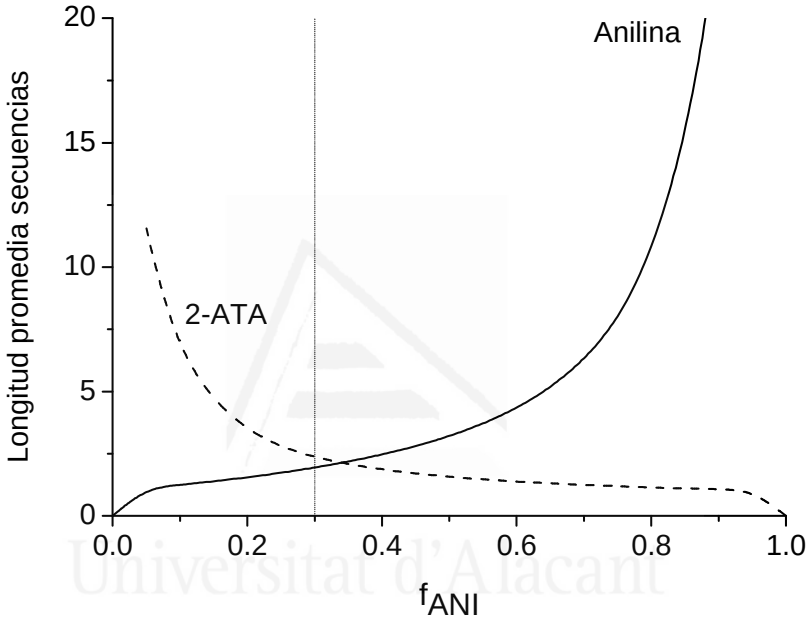


Figura 5.10: Probabilidad de formación de una secuencia de longitud determinada para la anilina y 2-ATA para determinadas composiciones de la disolución de alimentación.

Como se observa en la Figura 5.10, en general, conforme aumenta la concentración del monómero en la disolución de alimentación aumenta la longitud de

las secuencias en el copolímero de ese monómero. Como se puede observar en la Figura 5.11 en el caso de los copolímeros obtenidos experimentalmente, excepto en el caso del obtenido a partir de la mezcla de alimentación de fracción molar 30% anilina y 70% 2-ATA donde las longitudes de secuencias de anilina y 2-ATA son prácticamente iguales, las secuencias de anilina son siempre más largas, pasando desde un valor de dos a seis en los copolímeros obtenidos experimentalmente. Las secuencias de anilina y 2-ATA tienen la misma longitud en el caso de una mezcla de alimentación con una fracción molar del 34% de anilina con un valor de 2,2 unidades por secuencia.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura 5.11: Dependencia de la longitud promedia de secuencias de anilina y 2-ATA en la cadena de copolímero en función de la composición de la disolución de alimentación.

5.3.4 Comparación composición instantánea-acumulada.

Como ya se indicó anteriormente, puesto que uno de los monómeros es más reactivo que el otro puede ocurrir un consumo preferencial de este, produciéndose un cambio importante en la composición de la disolución de alimentación. Para comprobar este efecto se ha calculado tanto la composición instantánea como acumulada de las cadenas de copolímero en función de la conversión mediante el programa COPOL®. En las Figura 5.12 se muestran los diagramas tridimensionales de las composiciones en función de la conversión y fracción inicial de anilina en la disolución de alimentación.

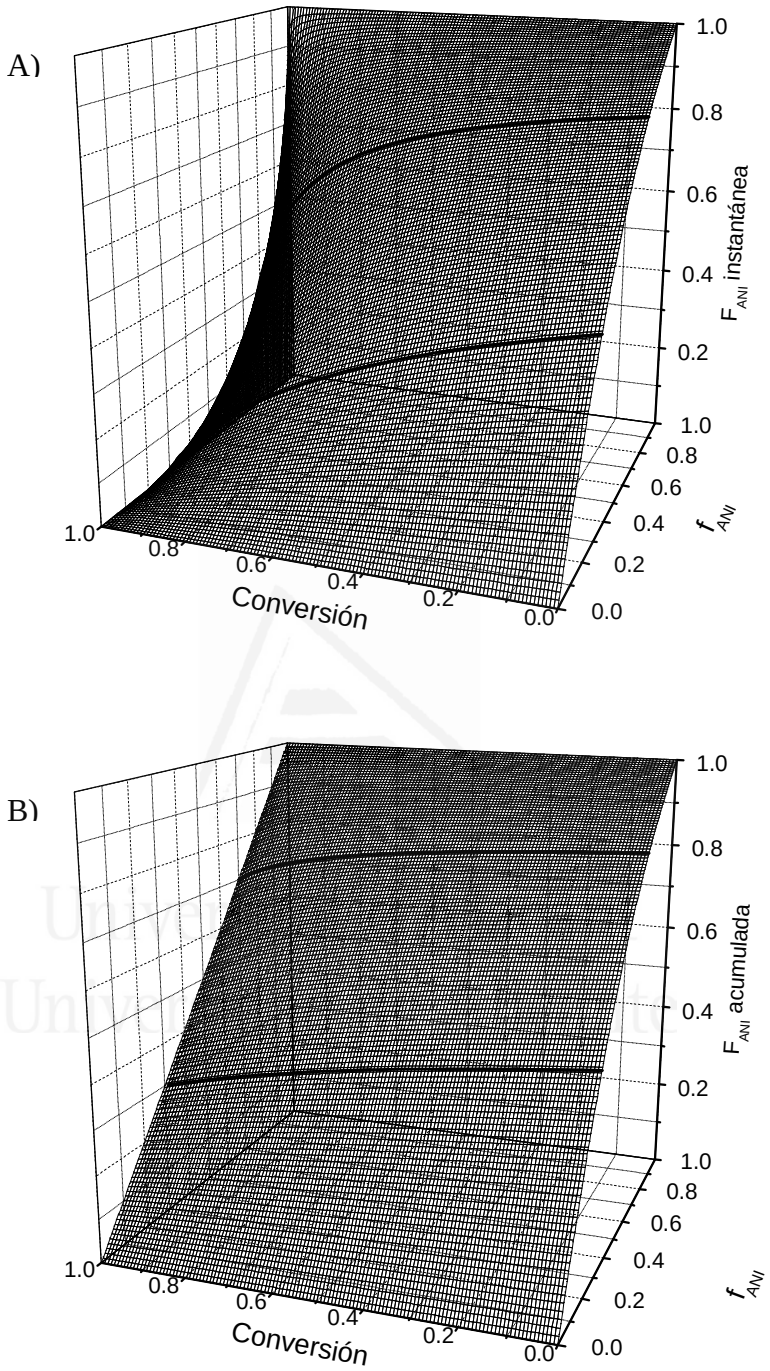


Figura 5.12: A) Fracción molar instantánea y B) acumulada de anilina en los copolímeros en función de la fracción molar de anilina en la alimentación y conversión. Las líneas gruesas corresponden al curso de la reacción para las mezclas de fracción molar inicial 0,3 y 0,7 de anilina.

Como se puede observar en la Figura 5.12, existe una gran diferencia entre las composiciones instantánea y acumulada de las cadenas de copolímero cuando la conversión es alta. Por ejemplo en el caso del copolímero obtenido a partir de una disolución con fracción molar inicial de anilina de 0,3 se obtiene una diferencia en la composición por encima del 5% cuando la conversión es sólo del 20%, y en el caso del copolímero obtenido a partir de una disolución inicial de fracción molar 0,7 de anilina esto ocurre con una conversión del 48%. Desgraciadamente no se conoce hasta que grado de conversión se ha trabajado durante las polimerizaciones, aspecto que debería ser mejorado en próximas ocasiones para tratar de minimizar en lo posible la diferencia entre las composiciones instantánea y acumulada puesto que para calcular las relaciones de reactividad se utilizan expresiones diferenciales, esto es, composición instantánea.

5.4 Caracterización de los copolímeros.

La caracterización de los copolímeros se ha realizado utilizando diferentes técnicas, entre ellas termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido, FTIR de transmisión, Raman, XPS, UV-visible y fluorescencia.

Mediante la termogravimetría y la calorimetría diferencial de barrido, se ha estudiado la estabilidad y procesos térmicos que sufren los copolímeros al variar la temperatura, además permiten dilucidar si realmente se ha producido la copolimeración o tan sólo existe una mezcla física de polianilina y ácido 2-aminotereftálico. La Figura 5.13 muestra la pérdida de masa y flujo de calor de la polianilina, los copolímeros PANI2ATA con fracción de alimentación 20/80 y 50/50 y el monómero 2-ATA. Como se puede observar el comportamiento termogravimétrico del copolímero PANI2ATA 20/80 es muy similar al observado en el caso del monómero 2-ATA, con una pérdida de peso muy bien definida alrededor de los 325 ºC, presentando también un claro proceso endotérmico en la curva de calorimetría diferencial de barrido, que corresponde a la descomposición del 2-ATA. Estos resultados indican que no se ha producido copolimerización en este caso, estando de acuerdo con lo comentado anteriormente en la sección 5.1.

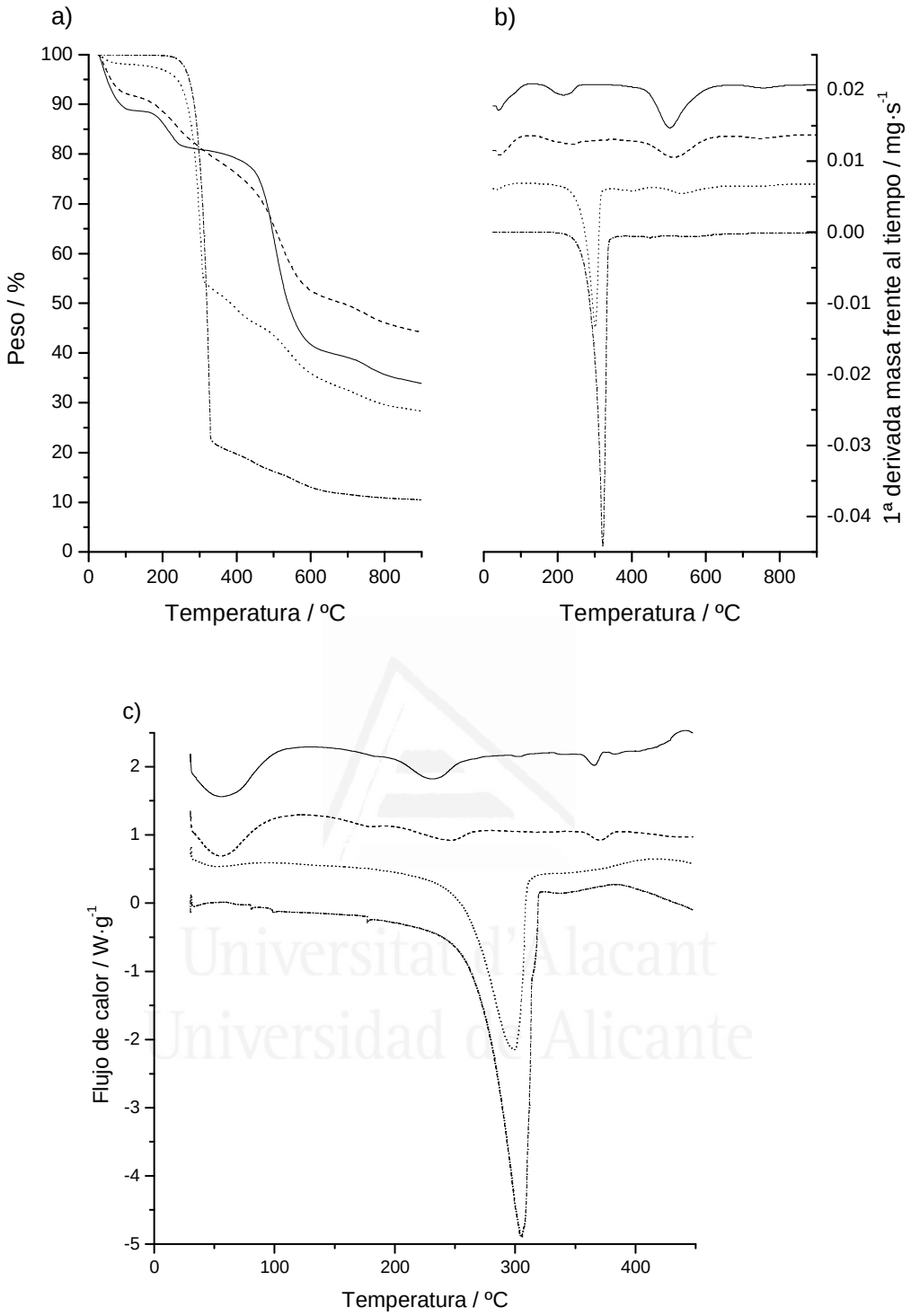


Figura 5.13: Curvas obtenidas por a) Termogravimetría, b) Termogravimetría Diferencial y c) Calorimetría Diferencial de Barrido de PANI (—), copolímeros PANI2ATA 20/80 (· · ·), 50/50 (- - -) ymonómero 2-ATA (-·-·-).

El comportamiento térmico del copolímero PANI2ATA 50/50 y la PANI[45,46] es similar, mostrando cuatro procesos de descomposición. El primero se observa por debajo de 100 ºC y corresponde a las moléculas de agua ocluidas en el polímero. El segundo proceso alrededor de 200 ºC se atribuye al desdopado de la cadena polimérica,

mientras que el tercer y cuarto proceso corresponden a la degradación completa y descomposición del polímero, respectivamente. Estos resultados indican que con una composición de alimentación superior a 0,3 en anilina si que se obtiene copolímero.

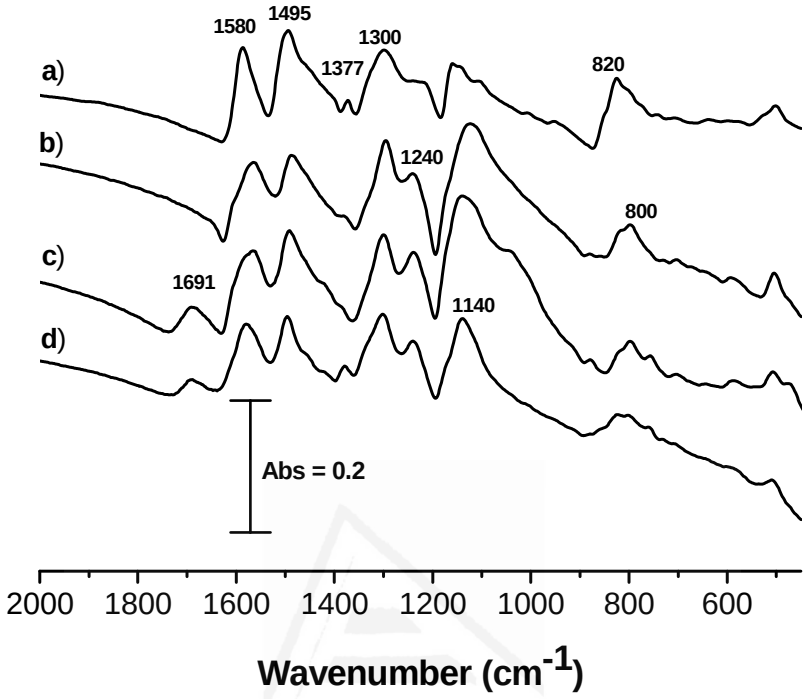


Figura 5.14: Espectros FTIR de a) PANI y copolímeros con diferentes composiciones de partida: b) 70/30, c) 40/60 y d) 30/70 .

Pasando a las técnicas espectroscópicas de caracterización, en la Figura 5.14 se muestra los espectros FTIR de diferentes composiciones. Todos los espectros muestran bandas similares al espectro de polianilina (PANI)[47], como se puede observar en la Figura 5.14.a. Las bandas características observadas en la Figura 5.14 para los copolímeros y PANI, se asignan en la Tabla 5.3. Comparando los espectros de los copolímeros con el de la PANI, se observan dos nuevas bandas en 1691 cm^{-1}, debida a la tensión C=O en grupos carboxílicos y 800 cm^{-1} debida a la diferente sustitución en el anillo, confirmando la incorporación de unidades de 2-ATA en el copolímero. Se puede observar que cuando la proporción de anilina en la alimentación es alto (70/30), la banda en 1691 cm^{-1} no es visible, probablemente debido a quedar solapada por la banda de conducción[48]. La intensidad de la banda de conducción disminuye conforme la proporción de anilina en la alimentación disminuye, sugiriendo que la incorporación de unidades de 2-ATA produce una disminución en la conductividad.

Nº de onda (cm^{-1})	Asignaciones
1691	Tensión C=O, ácido carboxílico
1580	Tensión >C=C<, anillo quinoide
1495	Tensión >C=C<, anillo aromático
1376	Tensión C-N-C
1300	Tensión C-H
1239	Combinación tensión C-N y tensión C-O
1140	Flexión en el plano C-H anillo aromático
820	Flexión fuera del plano C-H anillo aromático

Tabla 5.3: Asignaciones de las bandas vibracionales para los copolímeros PANI2ATA obtenidas mediante FTIR.

La espectroscopía Raman complementa la información obtenida mediante FTIR. En la Figura 5.15 se muestra los espectros de los diferentes copolímeros PANI2ATA en forma de sal, es decir, dopados. Los espectros de los copolímeros con una mayor cantidad de anilina (f_{ANI} =0,7) son similares al espectro de la PANI[49]. En la Tabla 5.4 se muestran las asignaciones para las bandas observadas en los espectros Raman de los copolímeros, estando de acuerdo un gran número de ellas con las observadas para PANI en trabajos anteriores[50]. La incorporación de unidades de 2-ATA produce los siguientes efectos en los espectros:

1) Se observan dos nuevas bandas en 1632 y 1562 cm^{-1}. La primera de ellas se asigna a la tensión C=O en ácidos carboxílicos y la segunda es atribuida a la tensión asimétrica de carboxilato[51].

2) La intensidad de la banda en 1470 cm^{-1} asignada a la tensión C=N en quinonaiminas no protonadas, disminuye si se compara en polianilina, mientras que la banda en 1510 cm^{-1}, atribuida a la tensión C=N en las quinonaiminas protonadas prácticamente no cambia. Estos hechos suponen que la concentración de catión radical localizado aumenta conforme aumenta la cantidad de 2-ATA en la cadena de copolímero.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

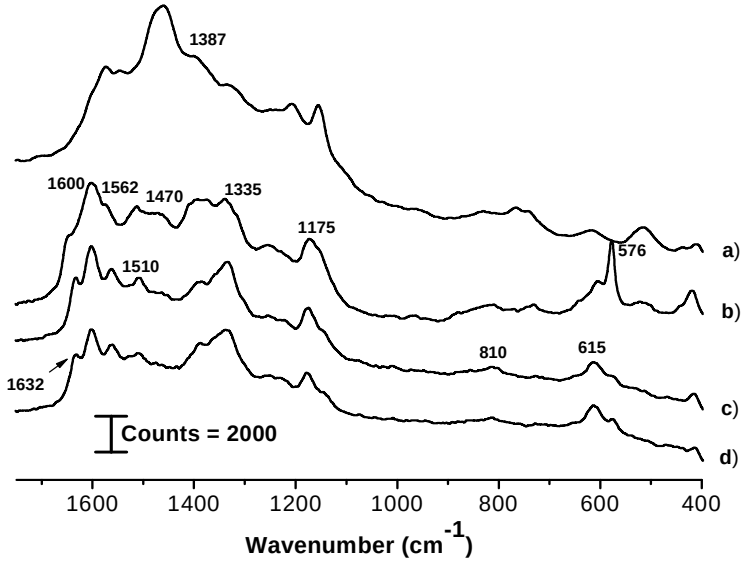


Figura 5.15: Espectros Raman de a) PANI y los copolímeros con diferentes composiciones de partida: b) 70/30, c) 50/50 y d) 30/70.

Este último efecto observado, es similar a lo ocurrido en el caso de los copolímeros de anilina y 3-ABA. En ese caso, la concentración de cationes radicales está relacionada con la localización de cargas positivas en átomos de nitrógeno, lo que provoca la caída en la conductividad del copolímero[43].

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Wavenumber (cm^{-1})	**Asignaciones**
1632	Tensión C=O, ácido carboxílico
1595-1601	Tensión >C=C<, anillo quinoide + tensión C-C, anillo aromático
1562	Tensión asimétrica del carboxilato
1510	Tensión C=N, quinonaimina protonada
1470	Tensión C=N quinonaimina no protonada
1387	Tensión C-C, anillo quinoide + flexión C-H, anillo aromático
1335	Tensión >C-$N^{\cdot+}$-, semiquinoide
1175	Flexión C-H en el plano, anillo aromático
810	Tensión simétrica de anillo aromático
615	Deformación anillo aromático
576	Deformación anillo aromático

Tabla 5.4: Asignaciones de las bandas vibracionales para los copolímeros PANI2-ATA obtenidas mediante espectroscopía Raman.

Como se propuso para el caso de polianilina sulfonada[52] y los copolímeros de anilina y ácidos aminobenzoicos[43,53], es posible que en el caso de los copolímeros obtenidos en este trabajo se produzca un autodopado de las cadenas a través de la formación de un anillo de cinco miembros por parte de los grupos ácidos y los grupos amínicos, para comprobar esto se ha realizado el estudio de los copolímeros mediante XPS.

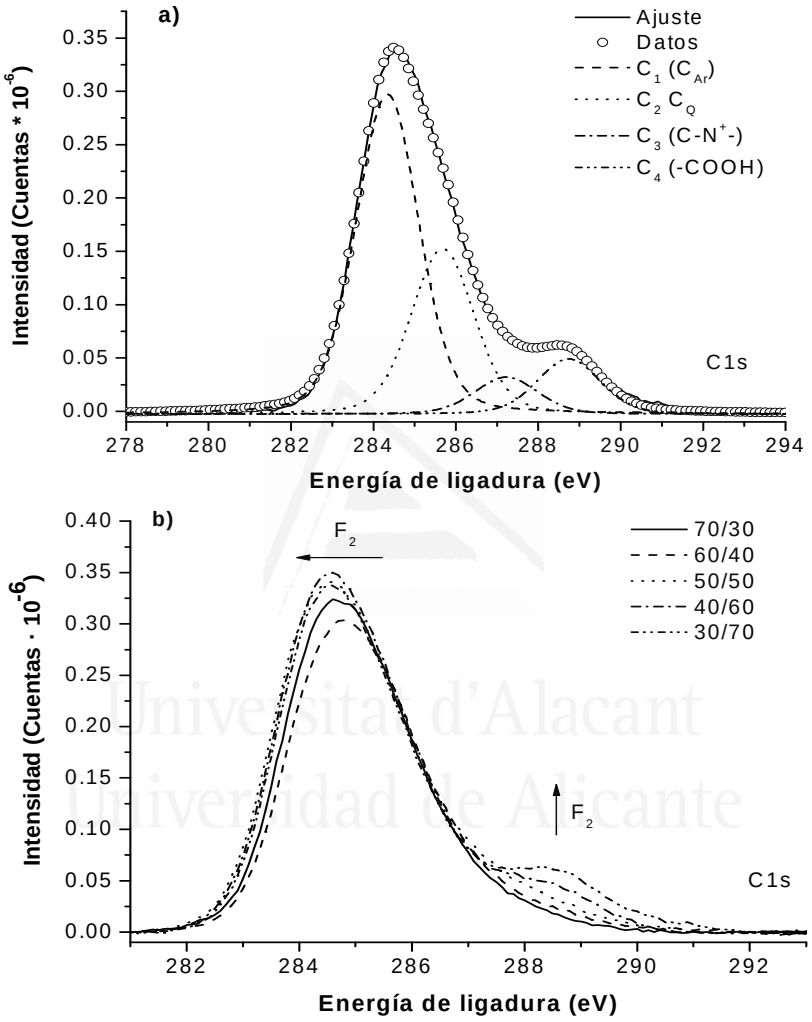


Figura 5.16: Espectro XPS del nivel C1s de los copolímeros. a) Ajuste del espectro del copolímero de composición de alimentación 30/70 con las asignaciones de los distintos tipos de átomos de carbono presentes. b) Espectro de los diferentes copolímeros mostrando el efecto del aumento del contenido de 2-ATA en la estructura.

En la Figura 5.16 se muestra el espectro obtenido mediante XPS para el nivel C1s. La Figura 5.16.a muestra la señal C1s para el copolímero 30/70 de composición de partida que ha sido deconvolucionada en cuatro picos. La primera contribución en 284,4

eV se asigna al carbono aromático. La segunda contribución en 285,6 eV se asigna al carbono en unidades quinonaimínicas. El pico en 287,1 eV sugiere la presencia de especies cargadas como C-N+ o C=N+[54] y finalmente el pico en 288,6 eV indica la presencia de grupos carboxílicos o carboxilato[55].

En la Figura 5.16.b se muestran los espectros C1s de los diferentes copolímeros. La intensidad de la señal C1s, asignada a los grupos carboxílicos/carboxilatos (pico en 288,6 eV), incrementa con la cantidad relativa de 2-ATA en el copolímero. La energía de ligadura de los picos principales se desplaza a valores más bajos de energía, probablemente debido a la mayor localización de los electrones cuando aumenta la cantidad de 2-ATA en la cadena. En este sentido, la estructura electrónica del carbono principal se parece más a una estructura aromática y menos a una estructura quinonaimínica. La cantidad de carbono en grupos carboxílicos/carboxilatos disminuye con la cantidad de anilina en el copolímero.

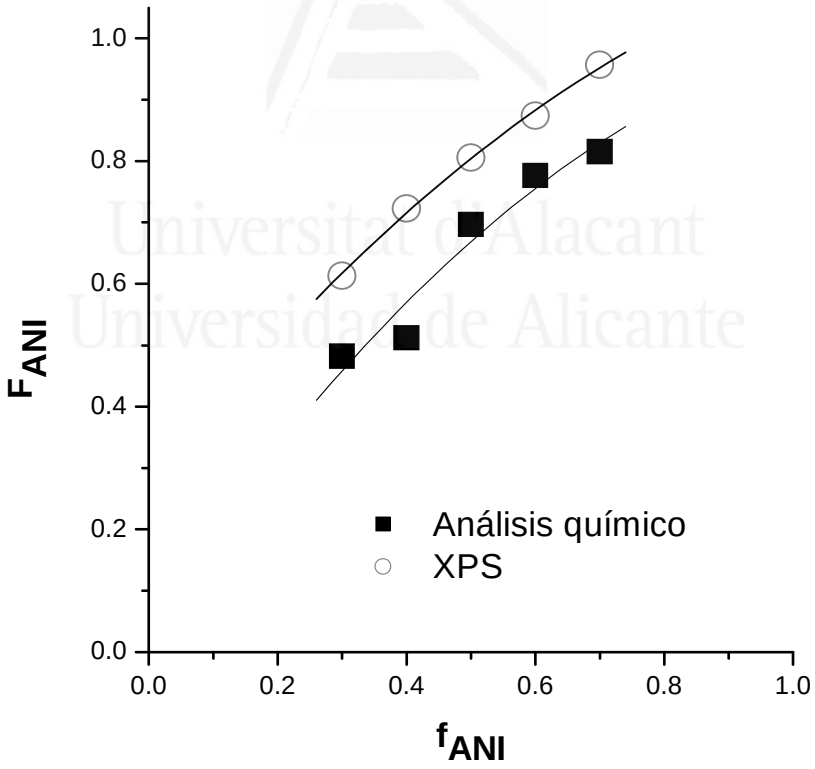


Figura 5.17: Comparación de la composición de los copolímeros calculada a partir de los datos de análisis químico (cuadrados) y XPS (círculos).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

La fracción de unidades 2-ATA (1-F_{ANI}) presente en el copolímero se puede calcular a partir de la determinación de la relación entre el carbono carboxílico/carboxilato y el carbono aromático a través de la deconvolución de los picos de XPS. La relación entre las unidades de anilina (F_{ANI}) en el copolímero y la proporción de alimentación anilina/2-ATA es similar cuando se calcula mediante análisis elemental y XPS, como se puede ver en la Figura 5.17. Esta coincidencia sugiere que la composición superficial y del seno de las muestras es similar. La Tabla 5.5 muestra los cambios en el área total de los cuatros picos del carbono en función de la composición de los copolímeros. El área total correspondiente a carbono aromático y unidades quinonaimínicas permanecen prácticamente invariable cuando se cambia la proporción de alimentación.

	Energía de ligadura (eV)	**Señales integradas**				
		PANI2-ATA 70/30	**PANI2-ATA 60/40**	**PANI2-ATA 50/50**	**PANI2-ATA 40/60**	**PANI2-ATA 30/70**
C1s en anillo aromático (a)	284,4±0,2	55,37	50,42	52,52	53,75	54,22
C1s en unidades quinonamínicas (b)	285,6±0,2	34,49	36,19	32,14	31,59	28,99
C1s en especies cargadas (c)	287,1±0,2	9,05	10,20	10,46	7,71	7,10
C1s en grupos carboxílicos (d)	288,6±0,2	1,08	3,16	4,86	6,93	9,67
Suma áreas (a)+(b)+(c)		98,91	96,81	95,12	93,05	90,31
N1s en grupos amino o imínicos	399,2±0,2	86,79	81,42	82,88	82,43	82,86
N1s en especies cargadas	400,8±0,2	13,20	18,57	17,11	17,56	17,13
Relación N^+/N		0,15	0,23	0,21	0,21	0,21
Cloro $C=N^+Cl^-$	197,0±0,2	79,00	68,80	55,35	0	0
Cloro $C-N^+Cl^-$	200,2±0,2	21,00	31,19	44,64	100	100

Tabla 5.5: Resultados de las deconvoluciones realizadas a partir de los espectros XPS de los copolímeros.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En la Figura 5.18 se muestra el nivel N1s para el copolímero PANI2ATA 30/70 que ha sido deconvolucionado en dos picos a 399,2 eV y 400,8 eV, respectivamente. El primer pico se ha atribuido a grupos amino neutros o grupos imínicos[56], mientras que el segundo pico ha sido asignado a especies con átomos de N cargados positivamente[56]. La Tabla 5.5 también muestra la proporción entre los átomos de N con y sin carga, que está relacionada con el nivel de dopado en el copolímero o la localización de la carga. En la tabla se puede observar que esta relación N^+/N tiene un valor prácticamente constante, sugiriendo que es independiente de la concentración de las unidades de 2-ATA en la cadena. Este comportamiento implica que cuando la concentración de 2-ATA aumenta, el nivel de dopado se mantiene constante.

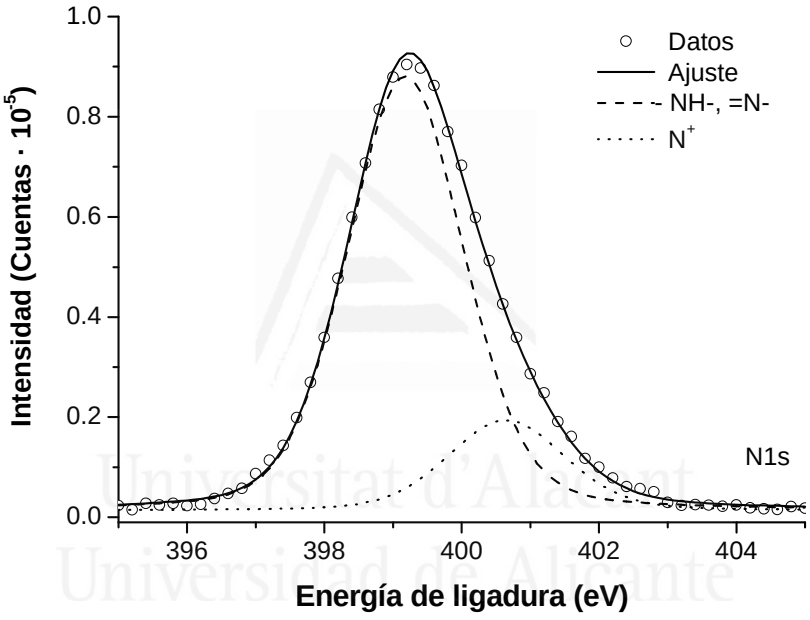


Figura 5.18: Espectro de XPS del nivel N1s del copolímero 30/70, con la asignación de los diferentes tipos de átomos de N.

Finalmente, la Figura 5.19 muestra el análisis de la señal de XPS Cl2p para los diferentes copolímeros. La Figura 5.19.a muestra la deconvolución para el copolímero 50/50. Como se puede observar el espectro se ha deconvolucionado en 4 picos correspondientes a dos dobletes con máximos en 197,0 eV y 200,2 eV, respectivamente. Para los copolímeros de ácido 2-aminobenzoico y anilina, Chan y col.[54] mostraron que la señal del nivel Cl2p podría ser deconvolucionada en seis picos correspondientes a tres ambientes químicos diferentes que dan lugar a señales en forma de dobletes. Estos fueron $C=N^+Cl^-$ en 197,6 eV, $C-N^+Cl^-$ en 199,1 eV, H-Cl y C-Cl en 200,6 eV. En nuestro caso, las dos bandas principales pueden ser atribuidas a cloro iónico, según

$C=N^+Cl^-$ en 197 eV y $C\text{-}N^+Cl^-$ en 200 eV, puesto que en polianilinas producidas en concentraciones intermedias de ácido clorhídrico (1 M) se encuentra una cantidad despreciable de cloro covalente (por debajo del 5%)[57]. Además, la proporción Cl/N en los copolímeros se mantiene prácticamente constante cuando se varía la cantidad anilina/2-ATA.

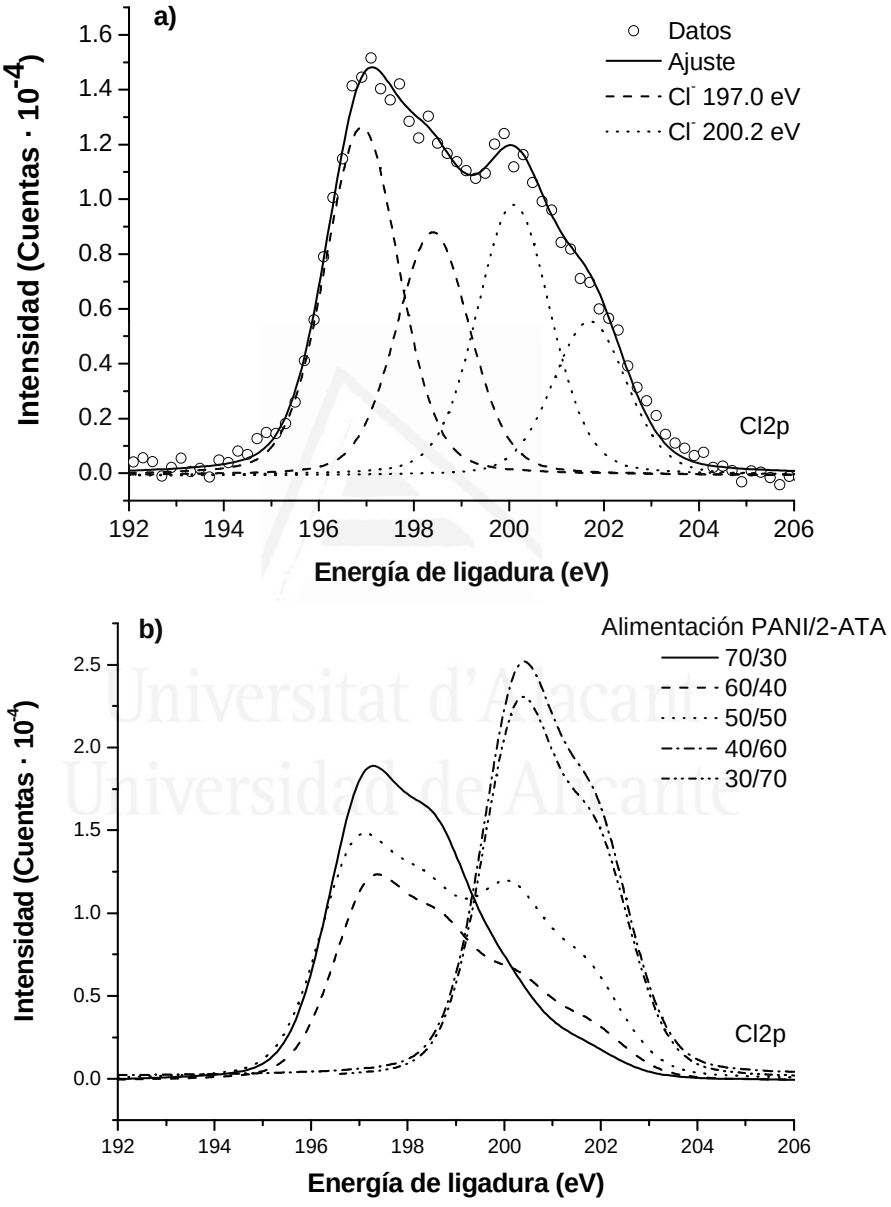


Figura 5.19: Espectros XPS del nivel Cl2p de los copolímeros. a) Ajuste fino del copolímero de composición inicial 50/50 con la asignación de los diferentes tipos de átomos de Cl. b) Espectros de los diferentes copolímeros mostrando el efecto del aumento del contenido de 2-ATA en la cadena.

Es improbable que el cloro covalente compense equitativamente la cantidad de cloro iónico. El desplazamiento desde la energía de ligadura usual desde 199,2 eV a 200 eV podría ser debido a la transferencia de carga parcial del Cl^- al catión. También se observa que la fracción de $C=N^+Cl^-$ (197,6 eV) aumenta y la de $C-N^+Cl^-$ (200,2 eV) disminuye de igual manera que aumenta la cantidad de unidades de anilina en los copolímeros (Figura 5.20), siendo iguales estas componentes cuando la fracción de anilina en la cadena de los copolímeros es 0,21 como se puede observar en la figura 5.20, en la que se representa la fracción atómica de Cl en función de la fracción molar de ATA en el copolímero.

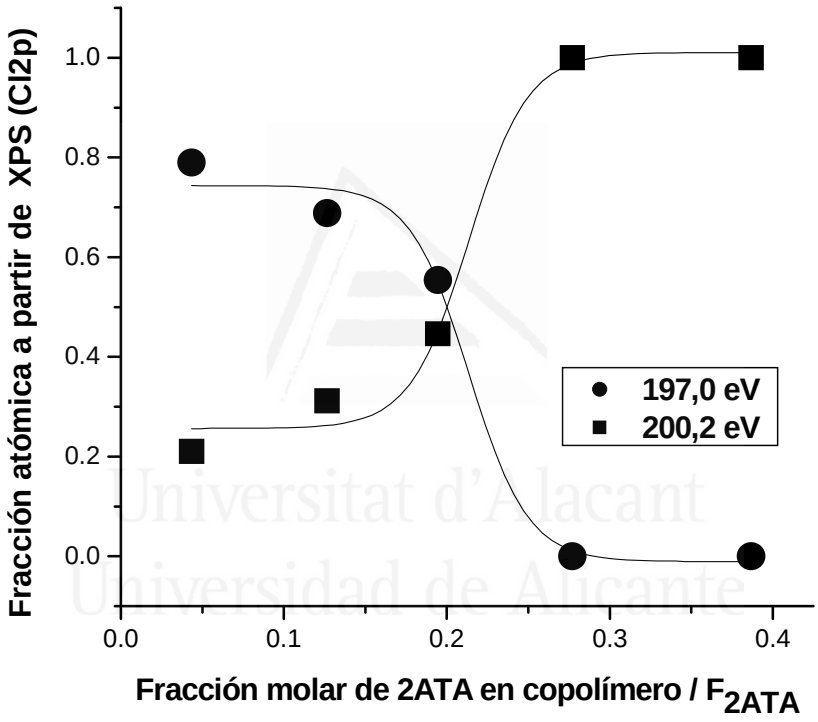


Figura 5.20: Cantidad relativa de los diferentes tipos de cloruros en función de la fracción de anilina en los copolímeros.

Es difícil explicar el mecanismo de formación de un enlace covalente C-Cl que produzca semejante cambio en ese rango de composición. Es más probable que cationes radicales deslocalizados ($C=N^+Cl^-$) que pueden actuar como portadores de carga, se conviertan en cationes radicales localizados ($C-N^+Cl^-$) cuando la cantidad relativa de anilina disminuye en las cadenas de los copolímeros. Esto concuerda además con la disminución de la conductividad de estos materiales como se verá más adelante. Cabe indicar también, que no se han observados indicios claros de formación de anillos de

cinco miembros y por tanto de autodopado de la cadena por parte de los grupos carboxílicos de las moléculas de 2-ATA.

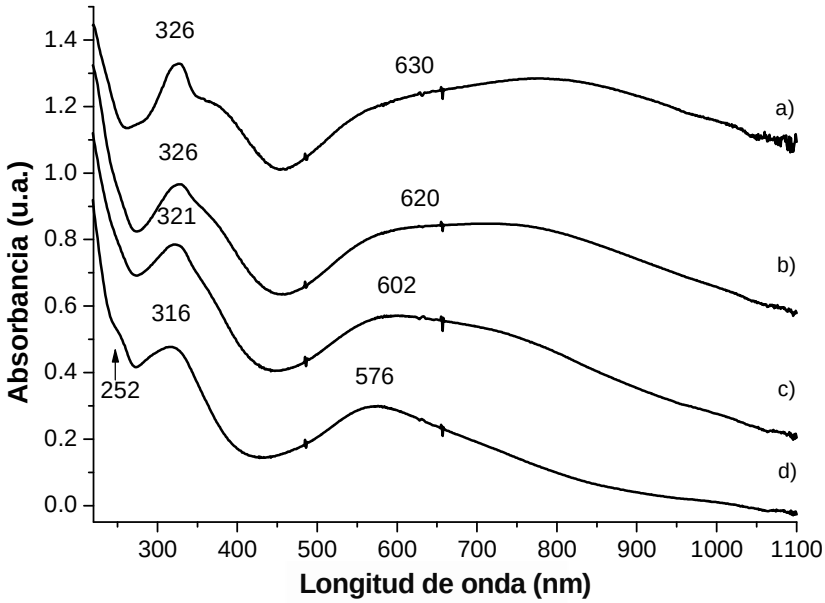


Figura 5.21: Espectro UV-visible de a) polianilina, b) copolímero PANI2-ATA 70/30, c) 50/50, d) 30/70 en disolución 1 M NH_4OH.

La microscopia UV-visible nos proporciona información a partir de la absorción electrónica del nivel de dopado, la longitud de la conjugación de las cadenas o características del salto electrónico entre cadenas, por ejemplo. La Figura 5.21 muestra los espectros UV-visible de la polianilina y diferentes copolímeros de anilina y 2-ATA disueltos en NH_4OH 1 M. Se observan diferentes bandas de absorción, la primera aparece a 326 nm en el caso de la polianilina y ésta se desplaza a longitudes de onda más bajos al disminuir la anilina en el copolímero llegando a 316 nm en el caso del copolímero 30/70. Esta banda se asocia a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ y está relacionada con la conjugación extendida entre anillos en la cadena de polímero. Teniendo en cuenta que los copolímeros están menos conjugados que la polianilina, es razonable que la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ ocurra a menores longitudes de onda que en la polianilina (Figura 5.21.a) debido a que la energía de transición aumenta[58]. La segunda banda entre 576 y 630 nm, ya en la zona del visible, se asigna a la transición del excitón de la quinona y está relacionada con el salto electrónico dentro de una cadena y también entre cadenas[59,60]. El máximo de esta banda depende del nivel de oxidación de la muestra[58,61], y también se observa un desplazamiento hipsocrómico desde 630 a 576 nm cuando la cantidad de unidades de 2-ATA aumentan en el copolímero, como

también ocurría en los copolímeros de anilina y ácidos aminobenzoicos[43]. Este comportamiento puede ser debido al efecto estérico inducido por los grupos carboxilatos rompiendo la coplanaridad del sistema π, dificultando la transferencia electrónica y disminuyendo la conductividad. Finalmente, se observa un hombro alrededor de 250 nm en el caso del copolímero con mayor cantidad de 2-ATA (Figura 5.21.d), que puede asignarse a la transición n → π* debido a la presencia de electrones no enlazantes en los grupos carboxilatos[62].

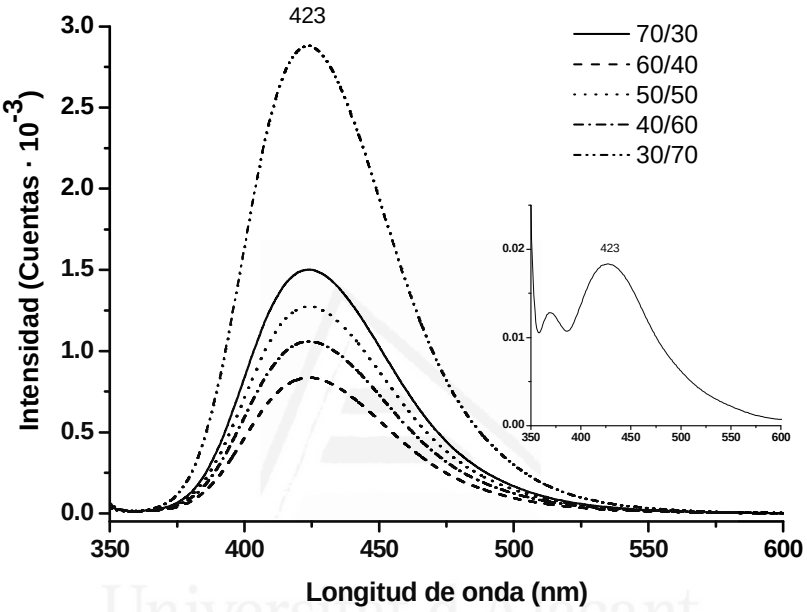


Figura 5.22: Espectro de emisión de las diferentes composiciones del copolímero anilina y 2-ATA en disolución 1 M $HClO_4$. La inserción corresponde al espectro de emisión de polianilina en las mismas condiciones.

La utilización de los polímeros conductores como dispositivos electroluminiscentes es hoy en día campo importante de investigación. Por ello, se ha estudiado la fluorescencia de los diferentes copolímeros. La Figura 5.22 muestra el espectro de fluorescencia de disoluciones de los copolímeros en NH_4OH 1 M. Las disoluciones presentan una banda de emisión con máximo en 423 nm cuando se excitan con radiación de longitud de onda de 327 nm, que corresponde el máximo que se observó en los espectros UV-visible. Si se comparan estos espectros con el espectro de emisión de la polianilina, tomado en las mismas condiciones, se observa que no hay cambio en la longitud de onda del máximo. Esto puede ser explicado por la baja reactividad del 2-ATA que permite que en las cadenas del copolímero haya largas

secuencias de polianilina. La polianilina presenta luminiscencia sólo en el estado reducido[63] (leucoemeraldina) debido a la extinción interna redox de las unidades excitadas por las unidades oxidadas (grupos quinonaimínicos). Además, las películas de polianilina en estado emeraldina presentan luminiscencia cuando el polímero presenta dominios completamente reducidos y otros oxidados, aislados entre sí. En los copolímeros de anilina y 2-ATA, la presencia de unidades de 2-ATA pueden actuar aislando dichos dominios presentando, por tanto, luminiscencia. También es posible que el 2-ATA actúe como fluoróforo y la intensidad de la fluorescencia aumente conforme aumenta la concentración de 2-ATA en el copolímero. Apoyando esta hipótesis, el espectro de emisión de los copolímeros de anilina y 2-ATA son parecidos a los obtenidos para los copolímeros de anilina y 3-ABA con una gran cantidad de 3-ABA[43], lo que concordaría también con los valores similares de reactividad obtenidos para ambos copolímeros. Por otra parte, los espectros de emisión difieren de los obtenidos para los copolímeros de anilina y 2-ABA, y anilina y 3-ABA pero con un bajo contenido en 3-ABA en la cadena. Parece ser que el 2-ATA actúa más eficientemente que los ácidos aminobenzoicos aislando los bloques fluorescentes de los sitios de extinción (inhibición).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

5.5 Propiedades de los copolímeros.

5.5.1 Solubilidad.

Todos los copolímeros de anilina y 2-ATA analizados muestran solubilidad en medio acuoso básico. La alta solubilidad de los copolímeros (comparados con la polianilina) se debe a la presencia de los grupos aniónicos presentes en las unidades de 2-ATA y por tanto unidos a la cadena del polímero, aunque la polianilina sulfonada presenta una mayor solubilidad en este medio[52,64]. La Figura 5.23 muestra la relación entre la solubilidad de los copolímeros en una disolución NH_4OH 1M y la composición del copolímero. Se puede observar como la solubilidad disminuye conforme aumenta la cantidad de unidades de anilina.

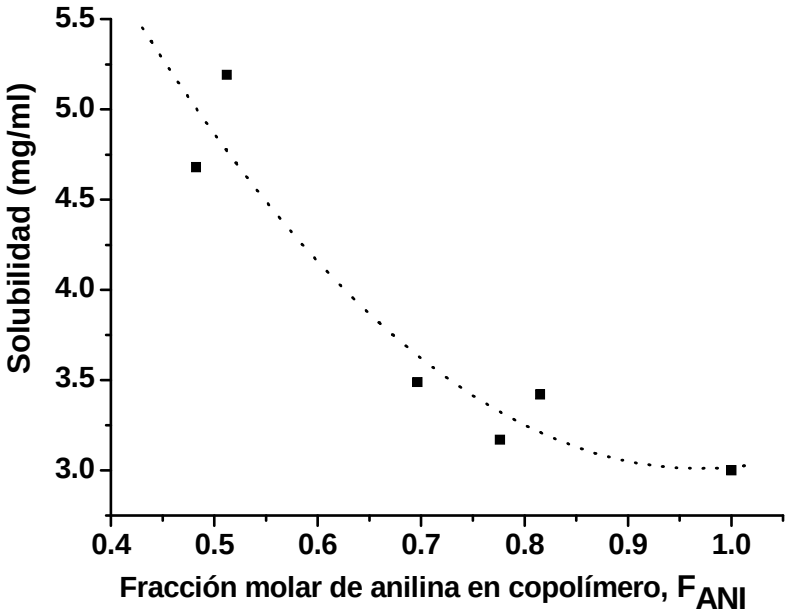


Figura 5.23: Evolución de la solubilidad de los copolímeros de anilina y 2-ATA en NH_4OH 1 M con la fracción de anilina en la composición de la cadena.

5.5.2 Conductividad.

La Figura 5.24 muestra la conductividad de los copolímeros en función de la composición de los copolímeros. Todos los copolímeros tienen una menor conductividad que la polianilina que obtenida en las mismas condiciones presenta un valor de 0,45 $S \cdot cm^{-1}$, valor más pequeño que 4,4 $S \cdot cm^{-1}$ que es el valor típico que se puede encontrar en bibliografía[65] aunque las condiciones de obtención no sean exactamente las mismas. Además, sólo se observa una ligera variación en la conductividad entre un 0,1% ($6 \cdot 10^{-4}$ $S \cdot cm^{-1}$) y 7% ($3 \cdot 10^{-2}$ $S \cdot cm^{-1}$) del valor de la conductividad de la polianilina, en función de la composición del copolímero.

Como en el caso de los copolímeros de anilina y ácidos 2-ABA y 3 ABA[43], el aumento en la solubilidad se ve acompañado con la disminución en la conductividad debido a los grupos añadidos a la cadena, que aumentan la solubilidad, pero que producen la pérdida de la coplanaridad por efectos estéricos y una disminución en la conjugación extendida por efectos inductivos. Además, debido a su carácter aniónico, estos grupos carboxilatos pueden fijar cargas positivas limitando la movilidad de los portadores de carga y disminuyendo la conductividad. Por otro lado, el comportamiento

observado en la Figura 5.24 puede no ser debida a cambios en el nivel de dopado debido a que los resultados de XPS sugieren que la relación N^+/N no cambia al variar la composición de los copolímeros, es decir, que el dopado de los copolímeros no cambia con la composición.

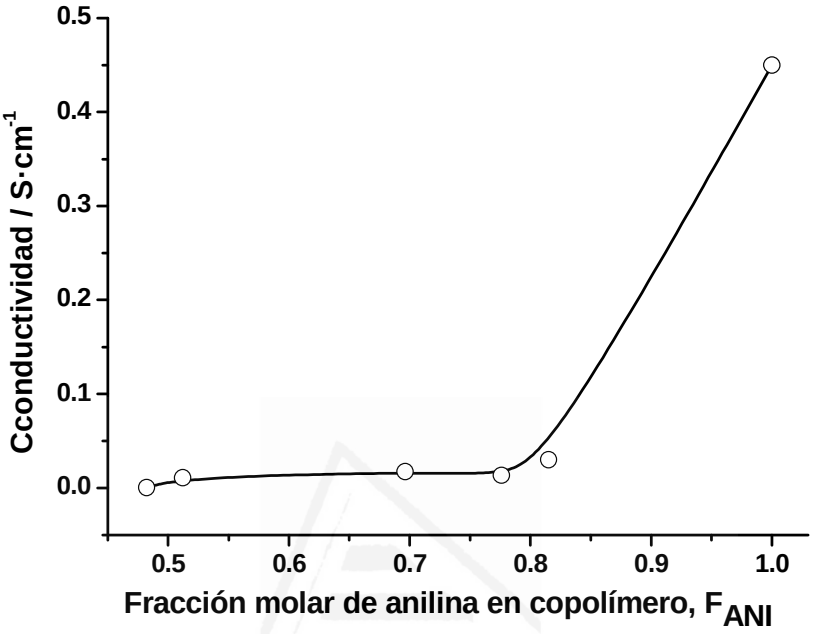


Figura 5.24: Evolución de la conductividad de los copolímeros de anilina y 2-ATA con la composición.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

5.5.3 Respuesta electroquímica.

Para realizar las medidas electroquímicas se prepararon electrodos modificados con los copolímeros colocando una gota de una disolución de copolímero en NH_4OH 1 M sobre un electrodo de carbón vítreo y dejando evaporar el disolvente. La Figura 5.25 muestra los voltagramas cíclicos de las películas de los copolímeros utilizando como electrolito una disolución HCl 1 M. Los voltagramas se han normalizado para hacer posible su comparación debido a la diferente escala de intensidad.

Como se puede observar, el comportamiento voltamétrico es muy similar al obtenido con polianilina y polianilinas sustituidas[43,66], con dos procesos redox correspondientes a la transición de leucoemeraldina a emeraldina, en el caso del par a valores de potencial más bajos, y la transición de emeraldina a pernigranilina, en el par a mayor valor de potencial. El pico de oxidación del primer par aparece a valores más positivos que en el caso de la polianilina, alrededor de 50 mV, conforme la cantidad de

2-ATA aumenta. Este efecto es debido a la presencia de los grupos carboxilato, los cuáles toman electrones de los anillos aromáticos dificultando la oxidación de los grupos amínicos. Además, el efecto estérico producido por estos grupos en los anillos disminuye la coplanaridad de las unidades oxidadas haciendo más difícil el solapamiento de los anillos. De esta manera, la conductividad disminuye y la formación de unidades oxidadas está menos favorecida energéticamente[52,67]. Por otra parte, el pico de oxidación del segundo par aparece a valores menos positivos de potencial que en el caso de la polianilina, conforme aumenta la cantidad de 2-ATA en la cadena. Este efecto también ha sido observado en polianilinas sulfonadas[52] y poli(alcoxianilinas)[68]. En el último caso, este comportamiento es razonable debido a que el grupo alcóxido cede electrones a los anillos, estabilizando completamente la forma oxidada. Esto no puede ocurrir en el caso de los copolímeros aquí sintetizados debido, como en el caso de polianilina sulfonada, a que el grupo sustituyente es dador de electrones. Sin embargo, este comportamiento se puede explicar mediante la formación de un nitrógeno imínico con un ángulo más amplio, de forma que descarga la tensión estérica[52].

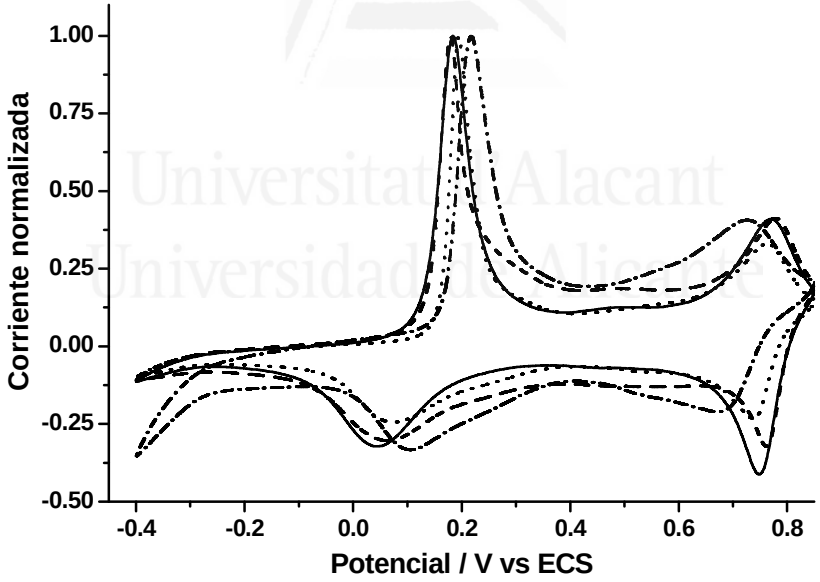


Figura 5.25: Voltagramas cíclicos en medio 1 M HCl de películas de PANI (—) y copolímeros PANI2ATA de composición de alimentación 70/30 (- - -), 50/50 (· · ·) y 30/70 (-·-·-) depositadas sobre carbón vítreo. Velocidad de barrido 50 mV/s.

5.5.4 Intercambio iónico.

A la hora de intentar dilucidar el mecanismo de intercambio iónico de los copolímeros de anilina y ácido 2-aminotereftálico se ha utilizado el desplazamiento del

potencial de pico en función del pH del electrolito y la técnica de deflectometría por gradiente de concentración, utilizando diferentes concentraciones de HCl.

Como ya se indicó en el capítulo 2, la deflectometría por gradiente de concentración permite medir los cambios en los perfiles de concentración en la interfase de la película de polímero y el electrolito durante la reacción electroquímica. Por su parte, midiendo el desplazamiento del potencial de pico con el pH podemos determinar el número de protones por electrón que se intercambian durante el proceso estudiado, puesto que existe una dependencia lineal entre el potencial del pico y el pH como se puede ver en la Ec. 5.37:

$$E = E_f - 0.059\frac{n_H}{n_e} pH \qquad \textbf{Ec. 5. 37}$$

donde E_f contiene todos los términos que no son afectados por el cambio de pH, n_H es el número de protones y n_e el número de electrones intercambiados, y de la pendiente de representación del potencial frente al pH se puede conocer su valor.

En el caso de la polianilina[69], en su primer proceso en el paso de leucoemeraldina a emeraldina se mide un desplazamiento de pico de 59 mV/pH lo que supone un intercambio de un protón por electrón, mientras que en el segundo proceso el paso de emeraldina a pernigranilina se observa un corrimiento de pico de 118 mV/pH, es decir, se intercambian dos protones por electrón. En el caso de los copolímeros de anilina y ácidos aminobenzoicos[9] hay que distinguir entre los copolímeros de anilina y ácido 3-aminobenzoico y ácido 2-aminobenzoico. En este último caso no se pudo observar una tendencia en el número de protones intercambiados por cada electrón con la composición final del copolímero para el primer proceso teniendo composiciones donde se intercambia 0,5 ó 1 protón por electrón, mientras que en el segundo proceso se observa el mismo intercambio que en la polianilina. Los copolímeros de anilina y ácido 3-aminobenzoico en las diferentes composiciones estudiadas presentan un intercambio de 0,5 protones por electrón en el primer proceso, y como la polianilina de 2 protones por electrón en el segundo proceso.

A la vista de lo anterior, con los copolímeros de anilina y ácido 2-aminotereftálico se ha estudiado sólo el primer proceso redox, puesto que aparentemente la presencia del

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

grupo ácido no afecta al comportamiento del segundo proceso. Se ha estudiado tres composiciones diferentes, según la composición de alimentación, 70/30, 50/50 y 30/70, utilizando voltagramas obtenidos a una velocidad de barrido de 30 mV/s para evitar cualquier problema de compensación de cargas. Los valores de pendiente, n_H/n_e e intercambio correspondiente obtenidos para cada copolímero se pueden observar en la Tabla 5.6.

Copolímero	Pendiente (mV)	n_H/n_e	Intercambio
70/30	53	1	1 H^+ / 1 e^-
50/50	55	1	1 H^+ / 1 e^-
30/70	48	1	1 H^+ / 1 e^-

Tabla 5.6: Pendiente y relación n_H/n_e del primer proceso redox en los diferentes copolímeros estudiados.

En los valores de la Tabla 5.6 se puede observar como aparentemente el intercambio de protones y electrones no se ve afectado por la variación en la cantidad de moléculas de ácido 2-aminotereftálico en la cadena, puesto que en todos los casos se observa que se expulsa un protón por cada electrón arrancado de la cadena de polímero.

Para corroborar lo observado con el desplazamiento del potencial de pico con el pH y proponer definitivamente el mecanismo de intercambio iónico, se estudió las mismas composiciones con deflectometría por gradiente de concentración. Como antes se compararan los resultados obtenidos con los copolímeros de anilina y 2-ATA con la polianilina y los copolímeros de anilina y ácidos aminobenzoicos.

En el caso de la polianilina, Barbero y col.[70] describieron que se observa un intercambio iónico mixto o complejo durante la oxidación y reducción de la polianilina en su primer proceso redox (el paso de leucoemeraldina a emeraldina) en medio HCl 1 M, como se puede observar en la Figura 5.26. Durante el barrido de oxidación se observa inicialmente deflexión negativa (Tabla 2.1), que supone la expulsión de protones, seguida de una deflexión positiva, que indica la inserción de aniones. Durante la reducción se observa la respuesta complementaria. En la Figura 5.27 se observa como evoluciona la deflexión de una película de PANI al variar la concentración del ácido. Como se puede observar, al aumentar la concentración de protones en la disolución la

leucoemeraldina protonada aumenta su concentración y con ella, la expulsión de protones, disminuyendo la inserción de aniones.

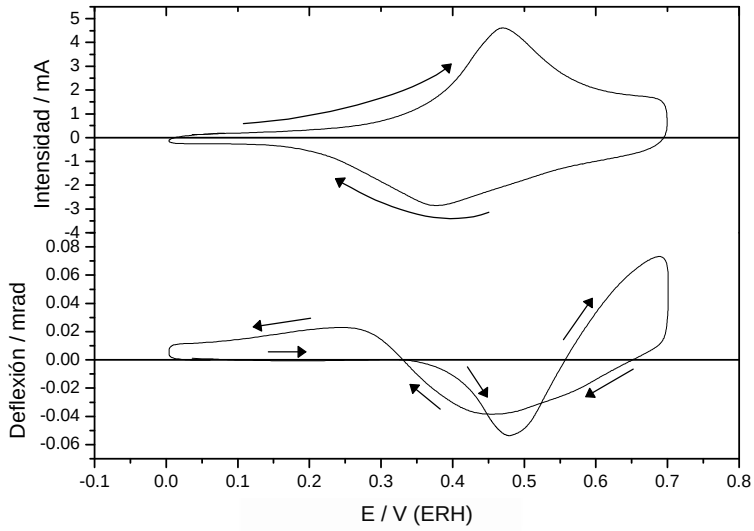


Figura 5.26: Voltagrama cíclico (a) y deflectograma (b) de una película de polianilina sobre carbón vítreo en HCl 1 M, a una velocidad de 50 mV/s.

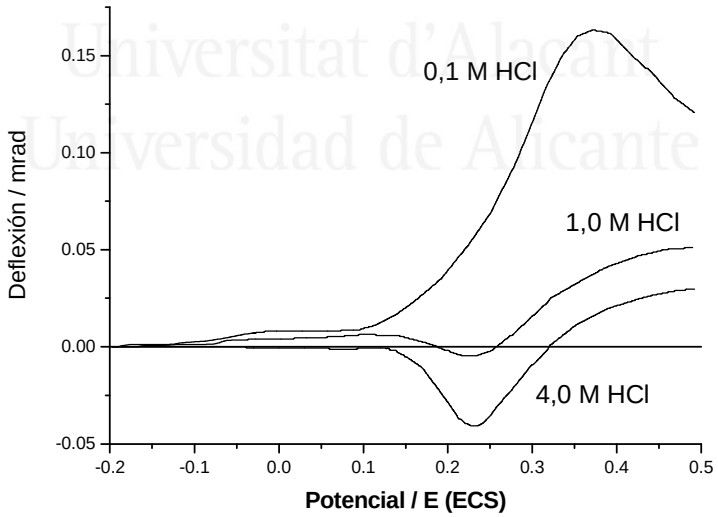


Figura 5.27: Deflectograma de una película de polianilina sobre carbono vítreo en diferentes concentraciones de HCl, a una velocidad de 50 mV/s.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Como ya se indicó, se han estudiado tres composiciones diferentes de copolímeros de anilina y 2-ATA, obtenidos a partir de mezclas de alimentación 70/30, 50/50 y 30/70 y de nuevo se ha trabajado a una velocidad de 30 mV/s. En la Figura 5.28 se muestran los voltagramas y deflectogramas para el copolímero de anilina y 2-ATA 70/30 para diferentes concentraciones de ácido clorhídrico. Como se puede observar durante el barrido a potenciales más positivos conforme aumenta la concentración de HCl pasamos desde únicamente la inserción de aniones en HCl 0,1 M, a una expulsión cada vez más importante de protones y disminución de la inserción de aniones al aumentar la concentración de HCl, y finalmente en la concentración de 3M sólo se produce la expulsión de protones.

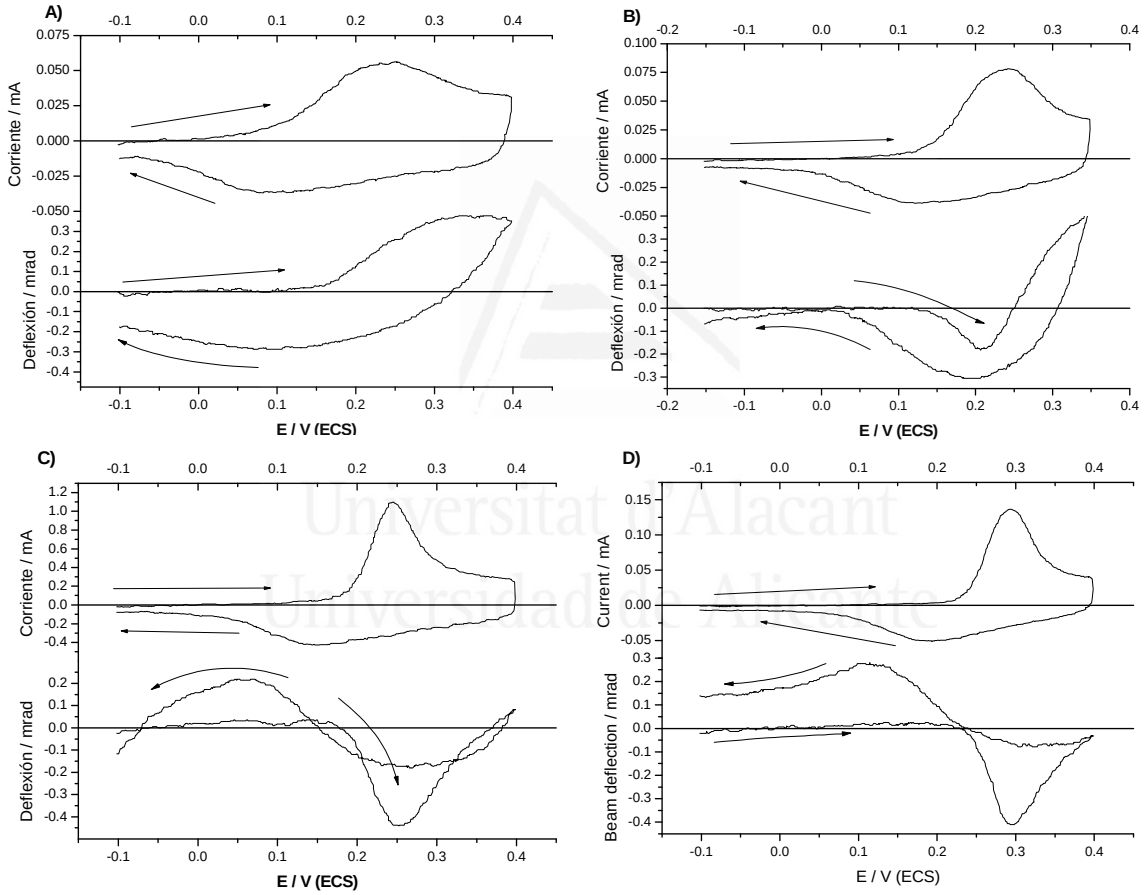


Figura 5.28: Voltagramas y deflectogramas para una película de copolímero de anilina y 2-ATA 70/30 en diferentes concentraciones de ácido clorhídrico A) 0,1 M, B) 0,3 M, C) 1,0 M y D) 3,0 M a una velocidad de 30 mV/s.

En la Figura 5.29 se muestra la comparación de la deflexión durante el barrido de oxidación para las diferentes concentraciones de HCl y si la comparamos con la Figura 5.27 correspondiente a la polianilina podemos comprobar como las figuras son cualitativamente muy parecidas, lo que vendría a indicar que este copolímero con una

baja concentración de moléculas de 2-ATA en la cadena se comporta de igual manera que la polianilina, y aparentemente las moléculas de 2-ATA no modifican el mecanismo de intercambio iónico del copolímero.

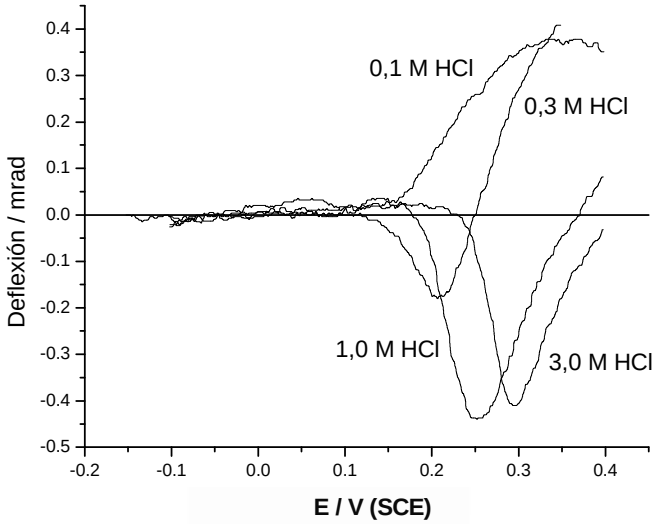


Figura 5.29: Deflectogramas de una película de copolímero de anilina y 2-ATA 70/30 sobre carbón vítreo en diferentes concentraciones de HCl durante el barrido a potenciales más positivos, a una velocidad de 30 mV/s.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En la Figura 5.31 podemos ver los voltagramas y deflectogramas para el copolímero de anilina y 2-ATA 30/70, lo que supone que es el copolímero con mayor cantidad de moléculas de 2-ATA en la cadena. Se puede observar una clara diferencia con la polianilina y el copolímero 70/30 antes estudiado. En este caso para todas las concentraciones de ácido clorhídrico siempre se produce expulsión de protones durante el barrido a potenciales más positivos, aumentando la cantidad con el aumento de la concentración de HCl (Figura 5.30). En este caso, como en el caso del copolímero de anilina y ácido 2-aminobenzoico obtenido a partir de una mezcla también de 30/70[9], la cantidad de grupos carboxilato que pueden actuar como autodopantes parecen ser suficientes para compensar la carga positiva generada al oxidar la cadena al realizar el barrido de potencial, evitando la inclusión de aniones cuando ya no hay más protones que expulsar.

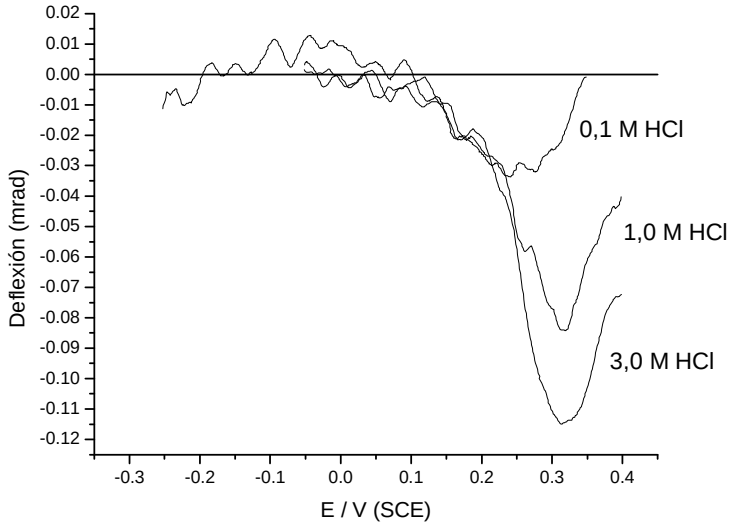


Figura 5.30: Deflectograma de una película de copolímero de anilina y 2-ATA 30/70 sobre carbono vítreo en diferentes concentraciones de HCl, a una velocidad de 30 mV/s.

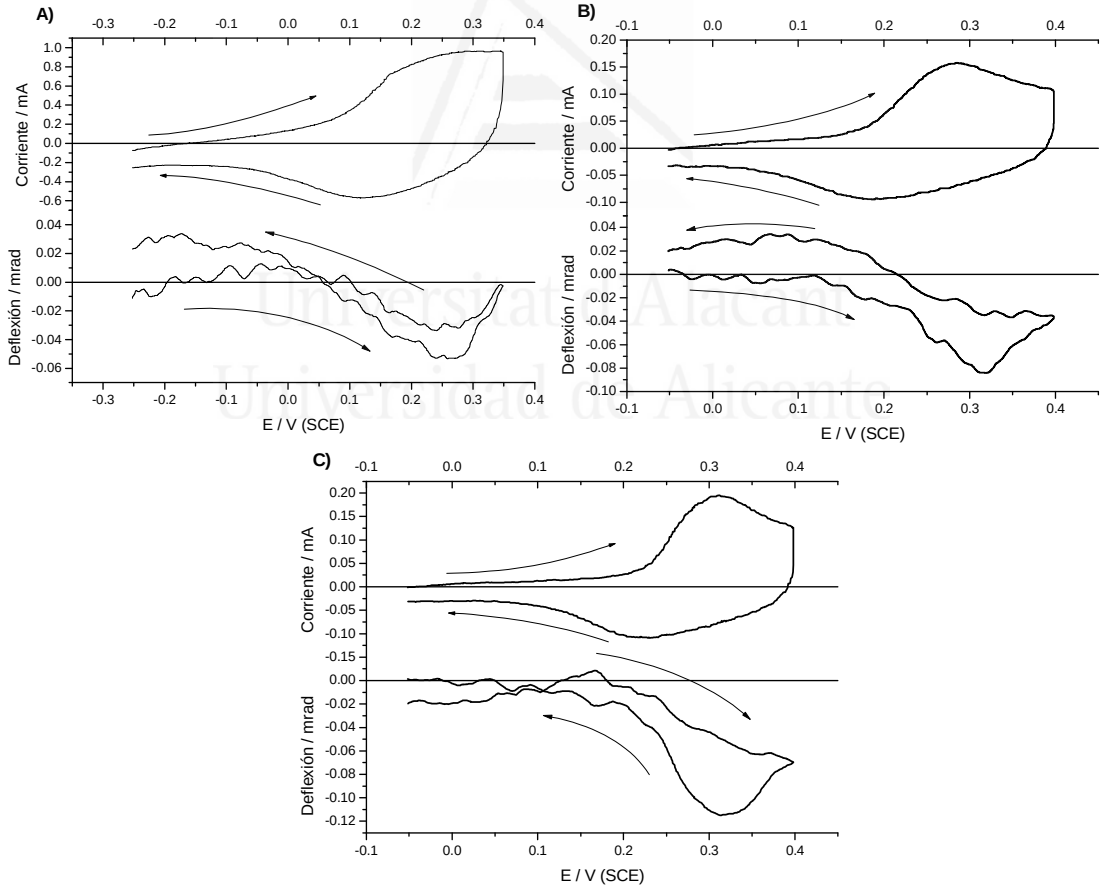
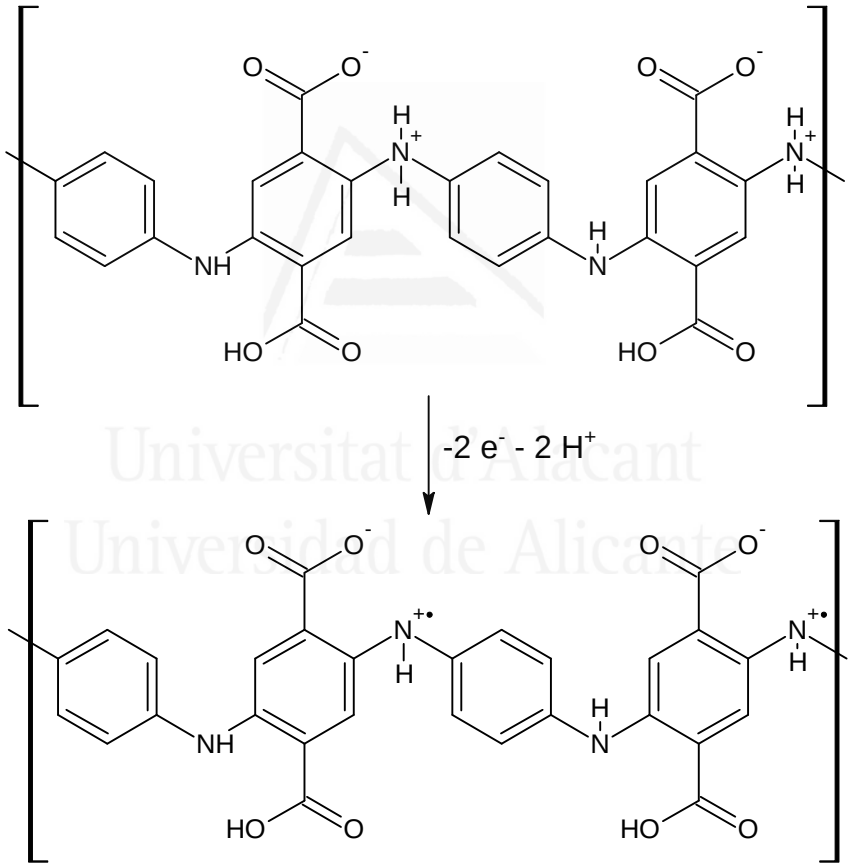


Figura 5.31: Voltagramas y deflectogramas para una películas de copolímero de anilina y 2-ATA 30/70 en diferentes concentraciones de ácido clorhídrico A) 0,1 M, B) 1 M y C) 3,0 M a una velocidad de 30 mV/s.

Esta cantidad de grupos carboxilato existe aunque estamos trabajando a pH ácido cuando el pK_a del ácido 2-aminotereftálico calculado[71] es de 3,95 ± 0,10, lo que indicaría que el carboxilato debería estar protonado a bajos valores de pH. Sin embargo es posible que se encuentre desprotonado debido al efecto Donnan, que hace que el pH dentro de la película de polímero sea más alto que en disolución[72].

Los valores de los pKa de los ácidos 2-aminobenzoico y 3-aminobenzoico son respectivamente 2,17 y 3,07, nos llevaría a pensar que en el caso del ácido 2-aminotereftálico se necesitarían una mayor cantidad de moléculas de 2ATA en la cadena de polímero para compensar la carga positiva que estamos introduciendo.



Esquema 5.2: Mecanismo de intercambio iónico para el primer proceso redox del copolímero de anilina y 2-ATA con alta cantidad de 2-ATA en la cadena.

Asumiendo, por tanto, que hay grupos carboxílicos que se pueden encontrar desprotonados en el estado leucoemeraldina como ocurre también en el caso de la polianilina sulfonada[68], y del desplazamiento del potencial del pico con el pH que

indicaba que se intercambia un protón por cada electrón, es posible proponer el mecanismo de intercambio iónico, que se muestra en el Esquema 5.2, para el primer proceso de los copolímeros de anilina y 2-ATA con gran cantidad de 2-ATA en la cadena.

5.6 Conclusiones

Se han sintetizado químicamente polímeros conductores basados en anilina y ácido 2-aminotereftálico. La caracterización de los copolímeros mediante distintas técnicas como espectroscopías FTIR, Raman y XPS y el análisis térmico confirma la incorporación de unidades de ácido 2-aminotereftálico en la cadena del polímero PANI, confirmando la estructura propuesta en el Esquema 5.1.

Los copolímeros obtenidos son más solubles en disolución acuosa alcalina que la polianilina con un valor máximo de solubilidad de 5 mg/ml. La conductividad de los copolímeros es menor que la de la polianilina, con valores entre $3 \cdot 10^{-2}$ y $6 \cdot 10^{-4}$ $S \cdot cm^{-1}$, dependiendo de la composición del copolímero.

Por otra parte, los espectros de fluorescencia de estos copolímeros son diferentes a los obtenidos con copolímeros de anilina y ácido 2-aminobenzoico ó 3-aminobenzoico, mientras que la respuesta electroquímica si que recuerda la obtenida para la polianilina y las polianilinas sustituidas.

Mediante la deflectometría por gradiente de concentración se ha podido determinar que en el caso del copolímero con mayor cantidad de moléculas de ácido 2-aminotereftálico en la cadena, para todas las concentraciones de ácido clorhídrico utilizadas, siempre se produce expulsión de protones durante el barrido a potenciales más positivos. Esto supone que la cantidad de grupos carboxilatos presentes es suficiente como para compensar la carga positiva generada al oxidar la cadena.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

5.7 Referencias

1 A.G. MacDiarmid, J.C. Chinag, A.F. Richter, N.L.D. Somarsiri, A. J. Epstein, L. Alacer Eds. Conducting Polymers, Reidel Publishing Co.; Dordrecht, Holland (1987) 105.

2 G.M. Morales, M. Llusa, M. Miras, C. Barbero, Polymer 38 (1997) 5247.

3 S.K. Manohar, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Bull. Am. Chem. Soc., 34 (1989) 582.

4 A.G. MacDiarmid, S.K. Manohar, J.G. Masters, Y. Sun, H. Weiss, A.J. Epstein, Synth. Met., 41 (1991) 621.

5 L.H.C. Mattoso, A.G. MacDiarmid, Polymeric Materials Encyclopedia, Crc Press, 1996.

6 G.M. Morales, M.C. Miras, C. Barbero, Synth. Met. 101 (1999) 687.

7 G. Morales, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Río Cuarto, 2002.

8 K. Tzou, R.V. Gregory, Synth. Met. 47 (1992) 267.

9 H.J. Salavagione, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Río Cuarto, 2003.

10 H. Staudinger, J. Schneiders, Ann. Chim. (Paris), 541, 151 (1939).

11 J.M.G. Cowie, Polymer: Chemistry & Physics of Modern Polymers, Blackie Academic & Professional, London, 1996.

12 G. Odian, Principles of Polymerization, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2004.

13 M.L. Coote, T. P. Davis, Copolymerization Kinetics en Handbook of Radical Polymerization, K. Matyjaszewski, T.P. Davis, eds., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2002.

14 H. Dostal, Monatsh. Chem., 69 (1936) 424.

15 F.R. Mayo, F.M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 1594.

16 T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., 12 (1944) 205.

17 F.T. Wall, J. Am. Chem. Soc., 66 (1944) 2050.

18 T. Fukuda, Y. Ma, H. Inagaki, Macromoles 18 (1985) 17.

19 M. Stickler, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 10/11 (1987) 17.

20 K.F. O'Driscoll, H.R. Mahabadi, J. Polvm. Sci., Polym. Chem. 14 (1976) 869.

21 M. J. Ballard, R.G. Gilbert, D.H. Napper, P.J. Pomery, P.W. O'Sullivan, J.H. O'Donnell, Macromol. 19 (1986) 1303.

22 W. Lau, D.G. Westmoreland, R.W. Novak, Macromolecules 20 (1987) 457.

23 O.F. Olaj, I. Bitai, G. Gleixner, Makromol. Chem. 186 (1985) 2569.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

24 M. Fineman, S.D. Ross, J. Polym. Sci. 5 (1950) 259.

25 R.M. Joshi, S.G. Joshi, J. Macromol. Sci., Chem A5(8) (1971) 1341.

26 A.J. Ezrielev, E.L. Roskin, Vysokomol. Soed. A 11 (1969) 1670.

27 T. Kelen, F. Tüdös, React. Kinet. Catal. Lett. 1(4) (1974) 487.

28 T. Kelen, F. Tüdös, J. Macromol. Sci., Chem. A9(1) (1975) 1.

29 T. Kelen, F. Tüdös, T. Foldes-Berezsnich, B. Turcsanyi, J. Macromol. Sci. Chem A10 (1975) 1513.

30 R. Mao, M.B. Huglin, Polymer 1993, 34, 115.

31 K.F. O'Driscoll, P.M. Reilly, Makromol. Chem., Makromol. Symp., 10/11 (1987) 355.

32 P.W. Tidwell, G.A. Mortimer, J. Polym. Sci. A3 (1965) 369.

33 M.A. Dube, R.A. Sanayei, A. Penlidis, K.F. O'Driscoll, P.M. Reilly, J. Polym. Sci., Polym. Chem. 29 (1991) 703.

34 K. Levenberg, Quart. Appl. Math. 2 (1944) 164-168, 1944.

35 D. Marquardt, SIAM J. Appl. Math. 11 (1963) 431.

36 A. Gallardo, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, 2004.

37 T. Alfrey, J.J. Bohrer, H. Mark, Copolymerization, Interscience, New York, 1952.

38 V.E. Meyer, G.G. Lowry, J. Polym. Sci. A3 (1965) 2843.

39 I. Skeist, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946) 1781.

40 R.L. Kruse, Polym. Letters 5 (1967) 437.

41 A. Gallardo, R.M. Aguilar, G.A. Abraham, J. San Román, J. Chem. Edu. 81 (2004) 1210.

42 E. Merz, T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Polym. Sci., 1 (1946) 75.

43 H.J. Salavagione, D.F. Acevedo, M. Miras, A.J. Motheo, C.A. Barbero, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 42 (2004) 5587.

44 J.Y. Bergeron, L.H. Dao, Macromolecules 25 (1992) 3332.

45 H.S.O. Chan, S.C. Ng, S.H. Seow, W.S. Sim, T.S.A. Hor, J. Therm. Anal. 39 (1993) 177.

46 C.H. Chen, J. Appl. Pol. Sci. 89 (2003) 2142.

47 J. Tang, X. Jing, B. Wang, F. Wang, Synth. Met. 24 (1988) 231.

48 N.S. Sariciftci, H. Kuzmany, H. Neugebauer, A.J. Neckel, J. Chem. Phys. 92 (1990) 4530.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

49 M. Baibarac, M. Cochet, M. Lapkowski, L. Mihut, S. Lefrant, I. Baltog, Synth. Met. 96 (1998) 63.

50 T. Lindfors, C. Kvarnström, A. Ivaska, J. Electroanal. Chem. 518 (2002) 131.

51 E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter Eds. Structure Determination of Organic Compounds, Springer, Berlin, 2000.

52 J. Yue, Z.H. Wang, K.R. Cromack, A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 2665.

53 H.J. Salavagione, D.F. Acevedo, M. Miras, C.A. Barbero Port. Electrochim. Acta 21 (2003) 245.

54 H.S O. Chan, S.C. Ng, W.S. Sim, K.L. Tan; B.T.G. Tan, Macromolecules, 25 (1992) 6029.

55 R. Rajagopalan, J.O. Iroh, Appl. Surf. Sci. 218 (2003) 58.

56 P. Rannou, D. Rouchon, Y.F. Nicolau, M. Nechtschein, E. Ermolieff, Synth. Met. 101 (1999) 823.

57 G.M. Morales, M.C. Miras, C. Barbero, Synth. Met. 101 (1999) 686.

58 J.G. Masters, Y. Sun, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Synth. Met. 41 (1991) 715.

59 J.M. Ginder, A.J. Epstein, Phys. Rev. B. 41 (1990) 10674.

60 S. Stafstrom, J.L Bredas, A.J. Epstein, H.S. Woo, D.B. Tanner, W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1464.

61 G.E. Asturias, Y. Sun, A.G. MacDiarmid, R.P. MacCall, A.J. Epstein, Synth. Met. 29 (1989) E157.

62 D.J. Pasto, C.R. Johnson, Organic Structure Determination; Prentice-Hall, Inc.; Englewood Cliffs, NJ, 1969.

63 J. Y. Shimano, A.G. MacDiarmid, Synth. Met. 123 (2001) 251.

64 I. Mav, M. Zigon, A. Sesenik, J. Vohlidal, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 38 (2000) 3390.

65 J. Stejskal, R.G. Gilbert, Pure Appl. Chem. 74 (2002) 857.

66 H.K. Lin, S.A. Chen, Macromolecules, 33 (2000) 8117.

67 X.L. Wei, Y.Z. Wang, S.M. Long, C. Bobeczko, A.J. Epstein, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 2545.

68 C. Barbero, M. C. Miras, O. Haas, R. Kotz, J. Electroanal. Chem., 310 (1991) 437.

69 W. S. Huang, B. D. Humprey, A. G. MacDiarmid, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1 (1986) 2385.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

70 C. Barbero, M. C. Miras, O. Haas, R. Kotz, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 669.

71 Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software Solares V 4.67.

72 G. E. Asturias, G-W. Jang, A. G. MacDiarmid, K. Doblhofer, Ch. Zhong, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 95(1991)1381.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

PARTE 2:

DEPÓSITO ELECTROQUÍMICO DE PARTÍCULAS DE PT SOBRE DISTINTOS SOPORTES Y SU APLICACIÓN A LA OXIDACIÓN DE METANOL

Universidad de Alicante

CAPÍTULO 1:

INTRODUCCIÓN

Universidad de Alicante

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1.1 Electrodepósito de metales 249
1.1.1 Nucleación. Velocidad de nucleación y tipos 250
1.1.2 Crecimiento de los núcleos 251
1.1.3 Modelos de nucleación y crecimiento 254
1.1.3.1 Modelo Bewick-Fleischmann-Thirsk (BFT) 254
1.1.3.2 Modelo Armstrong-Fleischmann-Thirsk (AFT) 256
1.1.3.3 Modelo Scharifker-Hills (SH) 257
1.1.3.4 Modelo Scharifker-Mostany (SM) 259
1.1.3.5 Modelo Mirkin-Nilov-Heerman-Tarallo (MNHT) 261
1.2 Electrocatálisis con polímeros conductores 263
1.2.1 Electrocatálisis en electrodos modificados con polímeros conductores 264
1.2.2 Electrocatálisis en electrodos de polímeros conductores, modificados con partículas metálicas 266
1.3 Mecanismo de oxidación del metanol sobre electrodos de platino. 267
1.4 Referencias 270

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1.1 Electrodepósito de metales

El depósito electroquímico o electrocristalización de metales es un área de considerable interés, tanto desde el punto de vista fundamental como aplicado, utilizándose en diferentes áreas como recubrimientos, análisis de disoluciones o preparación de catalizadores, como es nuestro propósito final. El depósito electroquímico tiene lugar bajo la influencia de un campo eléctrico e incluye fenómenos de formación de una nueva fase e interfase, lo que complica su estudio, requiriendo un cierto trabajo que depende de la tensión interfacial de la superficie.

Todavía existe cierta controversia sobre los principios básicos implicados en el modelado de estos sistemas cuando los primeros estudios experimentales en este campo se realizaron a principios del siglo XIX. En cualquier caso, existe consenso en que el electrodepósito ocurre mediante un proceso de nucleación y crecimiento, esto es, los núcleos aparecen en sitios activos del sustrato mediante algún tipo de ley de velocidad de nucleación, y después crecen mediante la incorporación de otros iones desde la disolución. Los conceptos termodinámicos básicos de la nucleación y crecimiento de cristales fueron formulados en 1878 por Gibbs. En el principio del siglo XX, estos conceptos fueron desarrollados por diferentes autores como Volmer, Kossel, Stranski, Kaischew, Becker y Döring introduciendo las aproximaciones estadística y cinética molecular.[1]

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El estudio de este proceso mediante métodos electroquímicos presenta la ventaja frente otros métodos de que se puede modificar la fuerza impulsora variando el potencial aplicado. A grandes rasgos la nucleación y crecimiento pueden clasificarse en dos tipos, según el fenómeno que los controla:

- **Control por difusión**: En el que el crecimiento del núcleo está limitado por la velocidad a la que el material es transportado a través de la disolución a la superficie del electrodo.
- **Control interfacial o de carga pasada**: En este caso la velocidad de crecimiento del núcleo está limitada la transferencia electrónica.

El primer tipo está favorecido por bajas concentraciones y altos sobrepotenciales, mientras que el segundo ocurre trabajando con altas concentraciones y bajos sobrepotenciales. Las concentraciones utilizadas en este estudio indican que en nuestro caso tendremos control por difusión, por lo que nos centraremos en este aspecto y los diferentes modelos que podemos encontrar en bibliografía, para extraer información sobre el proceso de nucleación de los datos electroquímicos.

1.1.1 Nucleación. Velocidad de nucleación y tipos

Cualquiera que sea el tipo de crecimiento, siempre hay un paso previo que es la nucleación o formación de núcleos superficiales. Ya 1955, Fleischmann y Thirsk[2] presentaron la ley de velocidad de nucleación que luego ha sido ampliamente utilizada en modelos más complejos. Para obtenerla introdujeron el método de trabajar a sobrepotencial constante, en el que se aplica un potencial constante mediante un salto desde un potencial inicial en el que no se produzca el proceso a estudiar, registrando la corriente que circula a lo largo del tiempo. Estrategia que sigue utilizándose en la actualidad para obtener información sobre el proceso de nucleación.

Los transitorios de corriente y tiempo obtenidos muestran un máximo, seguido aproximadamente por un decaimiento exponencial, lo que sugiere que los núcleos se forman de acuerdo a la siguiente expresión en la que se asume una probabilidad homogénea para los sitios superficiales, en su forma diferencial o integrada:

$$\frac{dN}{dt} = AN_0 \exp(-At) \qquad \textbf{Ec. 1.1}$$

$$N = N_0(1-\exp(-At)) \qquad \textbf{Ec. 1.2}$$

en la que t es el tiempo tomando como t = 0 desde que se aplicó el potencial donde se produce la nucleación, N es el número de núcleos, N_0 es el número de sitios superficiales activos, esto es, el mayor número posible de núcleos que se pueden formar en la superficie y A es la constante de velocidad de nucleación, que es dependiente del potencial con unidades de núcleo·s^{-1}. Observando la ley de velocidad de nucleación existen dos casos límite para tiempos cortos.

El primero, para valores grandes de la constante de velocidad de nucleación (A) es la llamada **nucleación instantánea** y supondría que todos los núcleos se formarían a la

vez y de forma instantánea una vez realizado el salto de potencial. Sobre la ecuación de la ley de velocidad supone:

$$N \cong N_0 \qquad \textbf{Ec. 1.3}$$

El segundo, la llamada **nucleación progresiva**, ocurre para valores pequeños de la constante de velocidad de nucleación, y supone que el número de núcleos (N) varía con el tiempo, formándose nuevos núcleos a lo largo del tiempo y teniendo núcleos de diferente tamaño, por tanto. Sobre la ecuación de la ley de velocidad y realizando aproximación lineal del término exponencial ($-e^{-At} \cong -(1 - At)$) se obtiene:

$$N \cong A \cdot N_0 \cdot t \qquad \textbf{Ec. 1.4}$$

A partir de la definición de estos dos tipos de nucleación, se puede observar que puesto que la constante de velocidad de nucleación es dependiente del potencial aplicado podemos utilizando las condiciones adecuadas preparar depósitos con núcleos de un mismo tamaño (nucleación instantánea) o distintos tamaños (nucleación progresiva) según las características deseadas o necesarias para la aplicación a la que posteriormente queramos destinar el depósito.

En bibliografía podemos encontrar algún trabajo[3] que critica el uso de la ley de nucleación de la Ec. 1.1, puesto que desde su punto de vista no es realista. En un electrodo real puede existir un intervalo amplio de energías interfaciales de Gibbs y por lo tanto la velocidad de nucleación podría variar incluso en varios órdenes de magnitud en diferentes lugares del electrodo y además no se están considerando los efectos transitorios producidos por un cambio rápido de potencial. El autor recomienda un método basado en experimentos en microelectrodos para determinar la corriente debida a un único núcleo, y luego a partir de la corriente general de un grupo de núcleos obtener por deconvolución el número de núcleos como función del tiempo. En cualquier caso es la utilizada en los modelos de tratamiento de datos que luego se describirán.

1.1.2 Crecimiento de los núcleos

Podemos distinguir durante el crecimiento de los núcleos dos regímenes[4]. A tiempos bajos podemos asumir que cada núcleo crece independientemente de los demás, pero conforme transcurre el tiempo hay que tener en cuenta el efecto de solapamiento de

las zonas de difusión de iones alrededor de los núcleos en crecimiento. El resultado de este solapamiento es el desarrollo de distribuciones de concentración y sobrepotencial en los alrededores de los núcleos en crecimiento. Las zonas de solapamiento son zonas tanto de concentración reducida de iones como de velocidad de nucleación, como se puede ver en la Figura 1.1. Los núcleos no pueden crecer libremente en todas las direcciones puesto que llega un momento en el que colisionan.

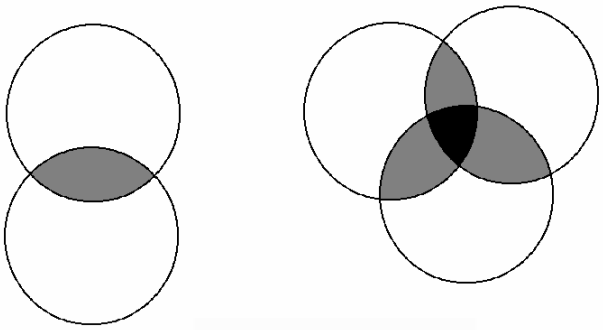


Figura 1.1: Solapamiento de zonas de difusión de núcleos cilíndricos creciendo en una superficie. Las zonas grises indican solapamiento doble y la negra solapamiento triple.

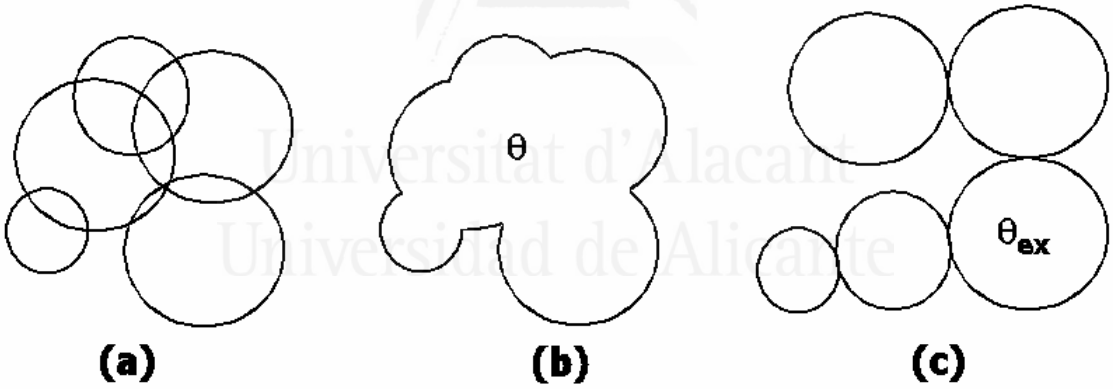


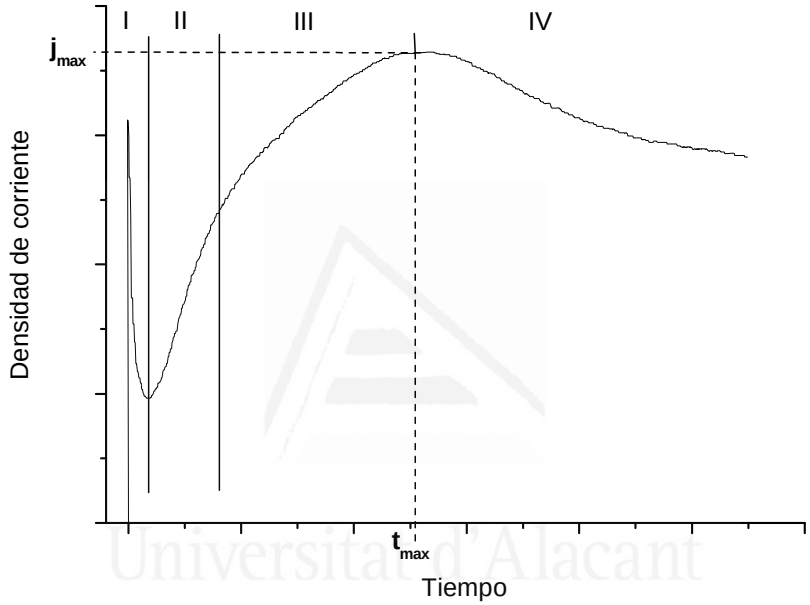
Figura 1.2: Representación de la solución aportada por el teorema de Avrami. La figura muestra como el solapamiento de zonas de alimentación de núcleos (a) con un área real (b) se corrige con el "área extendida" (c).

Aunque el proceso de nucleación ocurre en el plano de la superficie, el crecimiento del núcleo y difusión de los iones que se incorporan al núcleo ocurren en/hacia el seno del electrolito (excepto en el caso de depósitos bidimensionales). Lo anterior es un problema intermedio entre dos y tres dimensiones, que resulta difícil de analizar matemáticamente. La forma de resolver este problema ha sido considerar la difusión tridimensional a núcleos tridimensionales, cualquiera que sea su geometría, y expresarla como un área equivalente plana y con difusión lineal. El problema de

solapamiento de zonas de alimentación de los núcleos se reduce así a un problema bidimensional, que se puede abordar mediante el teorema de Avrami[5,6] que dice:

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \qquad \textbf{Ec. 1.5}$$

donde θ es el área en el que el núcleo puede aparecer y θ_{ex} es el "área extendida", teóricamente la fracción de área θ si se ignora el solapamiento. En la Figura 1.2 se muestra de forma visual lo que implica este teorema, donde se puede observar la diferencia entre θ y θ_{ex}.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura 1.3: Respuesta transitoria tras un salto potenciostático de la densidad de corriente vs. tiempo incluyendo el efecto del solapamiento de los núcleos.

En la Figura 1.3 se muestra la respuesta de la densidad de corriente con el tiempo tras un salto potenciostático. Esta respuesta puede ser dividida en cuatro zonas. Al principio, en la zona I, la corriente decae durante el proceso de nucleación y crecimiento. Esta es la corriente de carga de la doble capa. En la zona II la corriente aumenta. Este aumento puede ser debido al crecimiento de núcleos independientes únicamente o crecimiento de núcleos independientes y aumento simultáneo en el número de núcleos. Esta es la corriente de depósito sin efecto de solapamiento. Si la nucleación es instantánea, esta corriente aumenta linealmente con el tiempo. Si la nucleación es progresiva, la corriente aumenta con el cuadrado del tiempo. En la zona

III, ocurren dos efectos contrapuestos, estos son, crecimiento de núcleos independientes y solapamiento. El resultado de estos dos efectos es un aumento inicial de la corriente alcanzando un máximo. La corriente aumenta hasta que en su crecimiento los núcleos comienzan a solaparse, llegándose a la zona IV en la que se produce un descenso de la corriente cuando las zonas de difusión alrededor de los núcleos se solapan entre sí y los núcleos se unen, deteniéndose el crecimiento en el punto de contacto. Por ello, la corriente disminuye debido a la disminución del área efectiva del electrodo y al cambio desde transferencia de masa en geometría hemisférica (en el caso de que los núcleos crezcan de forma tridimensional) a lineal.

1.1.3 Modelos de nucleación y crecimiento

En bibliografía podemos encontrar varios modelos asumiendo diferentes formas geométricas para los núcleos, entre ellos los más utilizados, están los núcleos cilíndricos bidimensionales (esto es, planos), semiesféricos tridimensionales, tronco cónicos y con forma piramidal truncada de cuatro caras. A partir de los datos experimentales y aplicando las expresiones de estos modelos es posible determinar la forma de los núcleos y el coeficiente de difusión de los iones, entre otros parámetros. A continuación se describirán algunos de estos modelos.

1.1.3.1 Modelo Bewick-Fleischmann-Thirsk (BFT)

Este modelo fue desarrollado en los años 60, y describe el crecimiento bidimensional de los núcleos con incorporación de átomos a la periferia de estos, teniendo en cuenta el solapamiento entre las zonas de alimentación de los núcleos[7]. Este modelo considera los dos tipos de nucleación, instantánea y progresiva, antes comentados, que se describen con las siguientes ecuaciones:

$$j_{ins} = \left(\frac{2\pi nFMhN_0k_g^2}{\rho}\right)\cdot t\cdot\exp\left(-\frac{\pi N_0M^2k_g^2t^2}{\rho^2}\right) \qquad \textbf{Ec. 1.6}$$

$$j_{prog} = \left(\frac{\pi nFMhAN_0k_g^2}{\rho}\right)\cdot t^2\cdot\exp\left(-\frac{\pi AN_0M^2k_g^2t^3}{3\rho^2}\right) \qquad \textbf{Ec. 1.7}$$

donde, N_0 es el número de sitios superficiales activos, k_g es la constante de la velocidad de crecimiento de un núcleo, A corresponde a la constante de velocidad de nucleación (s^{-1}), M es la masa molar y ρ la densidad del elemento que se está depositando, n es el nº

de electrones transferidos durante el electrodepósito, F la constante de Faraday y h es la altura de la monocapa.

El valor de la constante de velocidad de crecimiento del núcleo (k_g) depende del potencial, y se puede modelizar mediante una expresión del tipo Butler-Volmer[8]. Para el crecimiento se tiene:

$$k_g = k_g^0 \cdot \exp\left[-(1-\beta)\frac{nFE}{RT}\right] \qquad \textbf{Ec. 1.8}$$

donde β es el coeficiente de transferencia.

Para determinar si el modelo BFT es aplicable para unos datos experimentales, debe de haber una dependencia lineal del logaritmo de la densidad de corriente y el tiempo a los que aparece el máximo con el potencial[9], de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\frac{\partial(\log \mathbf{j}_{\max})}{\partial \mathbf{E}} = -\frac{\partial(\log t_{\max})}{\partial \mathbf{E}} \qquad \textbf{Ec. 1.9}$$

Utilizando los valores j_{max} y t_{max} es posible obtener expresiones teóricas adimensionales para la nucleación instantánea y progresiva[10], de forma que también se pueden emplear para determinar si los datos se ajustan a este modelo, para ello se representa j/j_{max} vs. t/t_{max} y se compara con las curvas teóricas que se representan en la Figura 1.4. Las expresiones de las expresiones teóricas son las siguientes:

$$\frac{j_{ins}}{j_{\max}} = \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\cdot\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t^2 - t_{\max}^2}{t_{\max}^2}\right)\right] \qquad \textbf{Ec. 1.10}$$

$$\frac{j_{prog}}{j_{\max}} = \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\cdot\exp\left[-\frac{2}{3}\left(\frac{t^3 - t_{\max}^3}{t_{\max}^3}\right)\right] \qquad \textbf{Ec. 1.11}$$

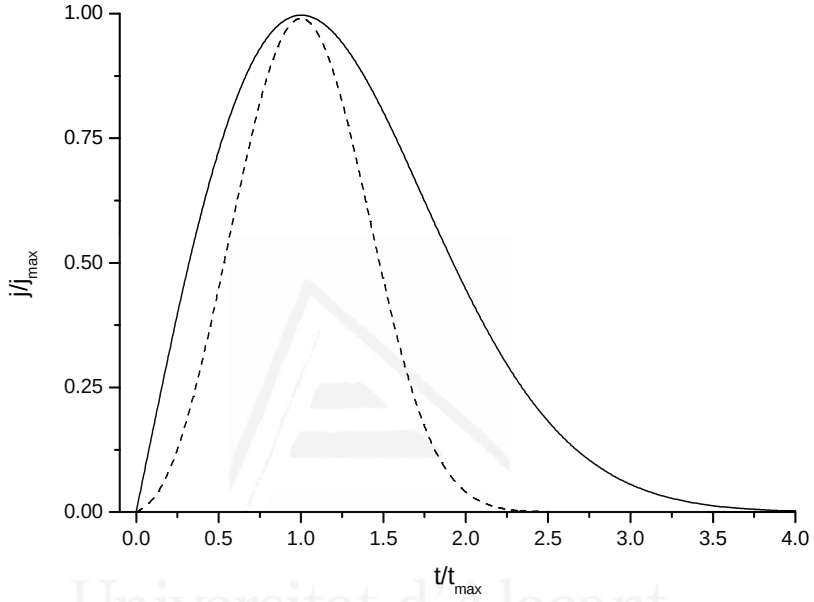
En el caso de la nucleación progresiva, partir de la ecuación Ec. 1.7 se ha obtenido las expresiones de t_{max} e j_{max}. La utilidad de esto es que a partir del producto $t_{max}\cdot j_{max}$ es posible obtener el valor de h (altura del depósito) puesto que el resto de factores son constantes e independientes del potencial.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

$$t_{max} = \left(\frac{2\rho^2}{\pi M^2 A N_0 k_g^2} \right)^{1/3} \qquad \textbf{Ec. 1.12}$$

$$j_{max} = zF \left(\frac{4\pi A N_0 k_g^2 \rho}{M} \right)^{1/3} \cdot h \cdot \exp\left(-\frac{2}{3} \right) \qquad \textbf{Ec. 1.13}$$

$$j_{max} \cdot t_{max} = \frac{2zF\rho h \exp\left(-\frac{2}{3} \right)}{M} \qquad \textbf{Ec. 1.14}$$



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura 1.4: Representación adimensional para nucleación bidimensional instantánea (línea continua) y progresiva (línea discontinua).

1.1.3.2 Modelo Armstrong-Fleischmann-Thirsk (AFT)

Algo posterior al anterior, este modelo describe una nucleación tridimensional instantánea o progresiva, limitada por la incorporación de átomos al núcleo y teniendo en cuenta el solapamiento de los núcleos con forma de tronco de cono[11]. El modelo tiene en cuenta los dos tipos de crecimientos que se pueden producir (y su diferente velocidad), esto es, crecimiento paralelo a la superficie (k_g) y el crecimiento perpendicular a la superficie ($k_g^{'}$). Las expresiones para la nucleación instantánea y progresiva son las siguientes:

$$j_{ins} = nFk_g^{'}\left(1-\exp\left(-\frac{\pi M^2 k_g^2 N_0 t^2}{\rho^2}\right)\right) \qquad \textbf{Ec. 1.15}$$

$$j_{prog} = nFk_g^{'}\left(1-\exp\left(-\frac{\pi M^2 k_g^2 A N_0 t^3}{3\rho^2}\right)\right) \qquad \textbf{Ec. 1.16}$$

donde todos los parámetros ya fueron definidos anteriormente.

En este modelo tras una etapa inicial en la que la corriente aumenta rápidamente, se alcanza un valor estacionario de corriente, para distinguir entre nucleación instantánea y progresiva, se realiza la representación de los valores de corriente antes del valor estacionario frente a t^2 y t^3, de forma, que si obtenemos dependencia lineal con t^2 la nucleación es instantánea y si es con t^3, la nucleación es progresiva.

En el caso de nucleación progresiva, a partir del valor de corriente estacionario se puede obtener $k_g^{'}$ a partir de la siguiente expresión:

$$j_{\max} = \frac{nFk_g^{'}}{4} \qquad \textbf{Ec. 1.17}$$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1.1.3.3 Modelo Scharifker-Hills (SH)

Este modelo de los años 80, describe el crecimiento tridimensional de núcleos semiesféricos controlado por difusión esférica y teniendo en cuenta el solapamiento entre las zonas de alimentación de los núcleos[12]. Este junto al modelo BFT es de los modelos más utilizados en bibliografía para el ajuste de datos experimentales. Las expresiones para la nucleación instantánea y progresiva son las siguientes:

$$j_{ins} = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}}\left[1-\exp\left(-N\pi kDt\right)\right] \qquad \textbf{Ec. 1.18}$$

$$j_{prog} = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}}\left[1-\exp\left(-\frac{AN_0\pi k' Dt^2}{2}\right)\right] \qquad \textbf{Ec. 1.19}$$

donde es z la carga de la especie que se deposita, F es la constante de Faraday (96485 $C\cdot mol^{-1}$), c la concentración de la especie en la disolución ($mol\cdot cm^{-3}$), D el coeficiente de difusión de la especie ($cm^2\cdot s^{-1}$), N la densidad de núcleos (cm^{-2}) y k y k' son constantes adimensionales del material depositado, con las siguientes expresiones:

$$k = \sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}} \qquad \textbf{Ec. 1.20}$$

$$k' = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}} \qquad \textbf{Ec. 1.21}$$

donde M es la masa molecular y ρ la densidad del material depositado.

A partir de las ecuaciones anteriores es posible obtener expresiones que nos proporcionana el valor de j_{max} y t_{max}, que corresponden como antes, al valor de corriente y tiempo en los que se observa un máximo, también el producto $(j_{max})^2 \cdot t_{max}$, que en este modelo nos permite conocer el valor del coeficiente de difusión. Para la nucleación instantánea las expresiones son:

$$t_{max} = \frac{1.2564}{N\pi kD} \qquad \textbf{Ec. 1.22}$$

$$j_{max} = 0.6382 zFDc\sqrt{(kN)} \qquad \textbf{Ec. 1.23}$$

$$j_{max}^2 \cdot t_{max} = 0.1629(zFc)^2 D \qquad \textbf{Ec. 1.24}$$

Mientras que para la nucleación progresiva las expresiones son:

$$t_{max} = \sqrt{\left(\frac{4.6733}{AN_\infty \pi k' D}\right)} \qquad \textbf{Ec. 1.25}$$

$$j_{max} = 0.4615 zFD^{3/4} c(k' AN_\infty)^{1/4} \qquad \textbf{Ec. 1.26}$$

$$j_{max}^2 \cdot t_{max} = 0.2598(zFc)^2 D \qquad \textbf{Ec. 1.27}$$

En este modelo también se han obtenido expresiones en variables adimensionales en este caso $(j/j_{max})^2$ y (t/t_{max}), de forma que también se pueden emplear para determinar si los datos se ajustan a este modelo, comparando los datos experimentales a las curvas de la Figura 1.5. Las expresiones de las ecuaciones adimensionales son las siguientes:

$$\left(\frac{j_{ins}}{j_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{\left(t/t_{max}\right)}\left[1 - \exp\left(-1.2564\frac{t}{t_{max}}\right)\right]^2 \qquad \textbf{Ec. 1.28}$$

$$\left(\frac{j_{prog}}{j_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{\left(t/t_{max}\right)}\left[1 - \exp\left(-2.3367\frac{t^2}{t_{max}^2}\right)\right]^2 \qquad \textbf{Ec. 1.29}$$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En la práctica, es difícil obtener valores exactos de los parámetros debido a utilizar una pareja de valores determinados (j_{max} y t_{max}) en los cálculos y la necesidad de tratar por separado los dos tipos de nucleación.

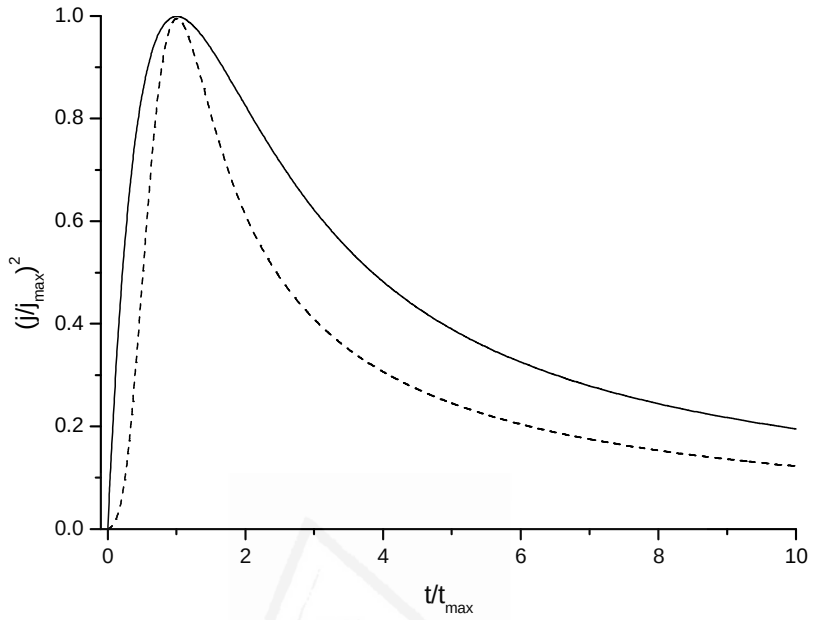


Figura 1.5: Representación adimensional para el modelo SH con nucleación instantánea (línea continua) y progresiva (línea discontinua).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1.1.3.4 Modelo Scharifker-Mostany (SM)

Este modelo[13] es una evolución del modelo SH. En este modelo no es necesario separar los casos de nucleación instantánea y progresiva y la expresión que proporciona la evolución de la corriente con el tiempo es la siguiente:

$$j = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}}\left[1-\exp\left(-N_0\pi kD\left(t-\frac{(1-\exp(-At))}{A}\right)\right)\right] \quad \textbf{Ec. 1.30}$$

siendo $k = \sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}}$ la misma que en el modelo SH para la nucleación instantánea y los demás parámetros ya han sido definidos anteriormente (z, A, D y N_0).

También es posible obtener una expresión adimensional en función de t_{max} e j_{max}:

$$\frac{j^2}{j_{max}^2} = \frac{1}{t/t_{max}} \frac{\left(1-\exp\left[-x\frac{t}{t_{max}}+\alpha\left(1-\exp\left(-\frac{x}{\alpha}\frac{t}{t_{max}}\right)\right)\right]\right)^2}{\left(1-\exp\left[-x+\alpha\left(1-\exp\left(-\frac{x}{\alpha}\right)\right)\right]\right)^2} \quad \textbf{Ec. 1.31}$$

donde x y α son parámetros adimensionales con las siguientes definiciones:

$$x = [N_0 \pi D k] t_{max} \quad \textbf{Ec. 1.32}$$

$$\alpha = \frac{N_0 \pi D k}{A} \quad \textbf{Ec. 1.33}$$

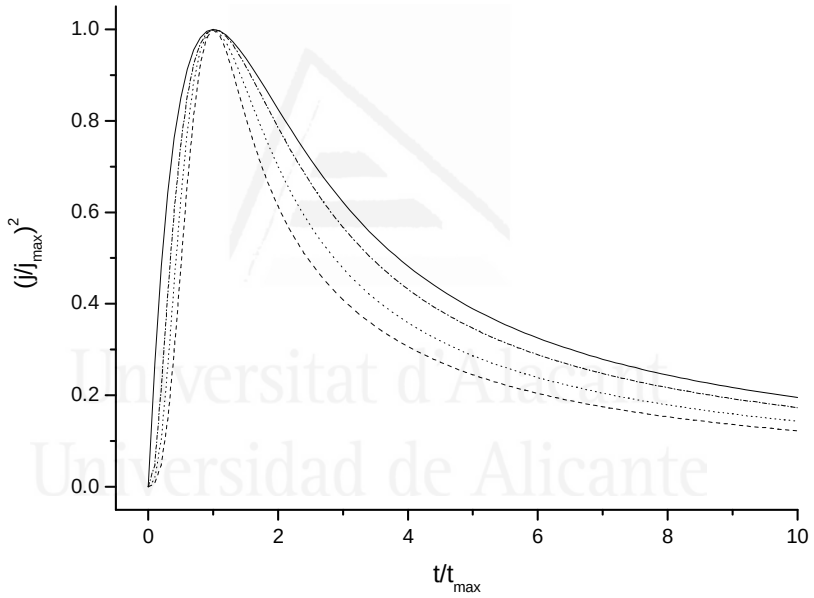


Figura 1.6: Representaciones adimensionales de nucleación instantánea (línea continua), nucleación progresiva (línea discontinua), comparadas frente a un par de transitorios calculados con el método Scharifker-Mostany con α = 0,920 (línea punteada) y α = 0,178 (línea punto), tomando un valor constante de $N_0 \cdot A = 2{,}44 \cdot 10^6$.

A partir de las ecuaciones anteriores, puede obtenerse el valor de D, N_0 y A, para ambos tipos de nucleación, mediante un ajuste por mínimos cuadrados aunque es difícil obtener valores exactos debido a que existe un intervalo de valores de N_0 y A que proporcionan curvas de forma similar, como se puede ver en la Figura 1.6. En cualquier

caso, para obtener los parámetros experimentales es posible obtener el valor de D (puesto que estamos asumiendo que existe control por difusión en el modelo) mediante la ecuación de Cottrell de las zonas de decaimiento de los transitorios:

$$i(t) = \frac{zFScD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \qquad \textbf{Ec. 1.34}$$

donde S es el área total del electrodo y los demás parámetros ya han sido definidos.

1.1.3.5 Modelo Mirkin-Nilov-Heerman-Tarallo (MNHT)

Es el modelo más reciente y exacto de los que se pueden encontrar en bibliografía[14,15]. En el modelo SM se calcula la fracción de superficie del electrodo que está actuando como zona de difusión y se obtiene la expresión para la densidad de corriente como la difusión plana a esta fracción superficial, así que el espesor de la capa de difusión en el caso de ocurrir solapamiento es sólo función del tiempo. Heerman y Tarallo defienden que esto es físicamente incorrecto porque ese procedimiento permite a la capa de difusión expandirse a la misma velocidad, independientemente de que se hayan generado núcleos o no. Así que el espesor de la capa de difusión debe ser función del tiempo pero también de la constante de velocidad de nucleación (A). Teniendo en cuenta todo esto las expresiones de este modelo son:

$$j = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}}\frac{\Phi}{\Theta}\left[1-\exp\left(-N_0\pi kD\Theta t\right)\right] \qquad \textbf{Ec. 1.35}$$

siendo

$$\Theta = \left(1-\frac{(1-\exp(-At))}{A}\right) \qquad \textbf{Ec. 1.36}$$

$$\Phi = 1-\frac{\exp(-At)}{(At)^{1/2}}\int_0^{(At)^{1/2}}\exp(\lambda^2)d\lambda \qquad \textbf{Ec. 1.37}$$

Como se puede observar las expresiones son más complicadas que las de los otros modelos. Afortunadamente la integral de Φ es posible aproximarla por un polinomio[16], lo que permite calcular el término Φ/Θ como:

$$\frac{\Phi}{\Theta} = \frac{0.520893At - 1.206814A^{3/2}t^{3/2} + 1.185724A^2t^2 - 0.051314A^{1/2}t^{1/2}}{\left[At - 1 + \exp(-At)\right](1 - 1.206814A^{1/2}t^{1/2} + 1.185724At)} \qquad \textbf{Ec. 1.38}$$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Esto permite realizar el ajuste de los datos experimentales (N_0, A, D) mediante mínimos cuadrados para obtener los parámetros del proceso que se está estudiando.

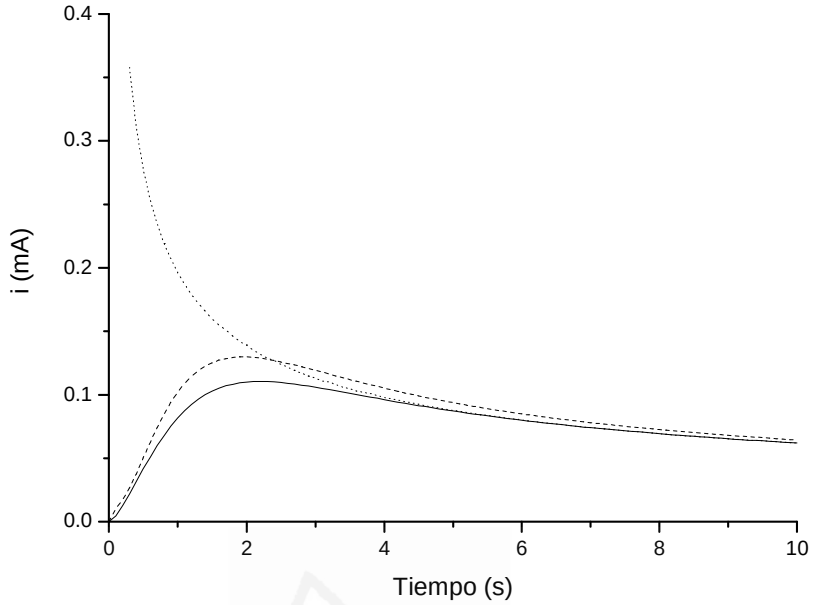


Figura 1.7: Respuestas transitorias calculadas con los modelos MNHT (línea continua) y SM (línea discontinua). También se representa la corriente calculada con la ecuación de Cottrell (línea punteada).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En la Figura 1.7 se muestra una comparación de dos transitorios calculados con los mismos parámetros pero utilizando el modelo SM y el MNHT. Como se puede observar aunque tienen una forma parecida y presentan el mismo t_{max}, el valor de la corriente es diferente, siendo mayor en el caso del modelo SM. Esto nos indica que los parámetros obtenidos con uno y otro modelo aunque parecidos no serán los mismos. En la figura también se representa la corriente calculada con la ecuación de Cottrell (línea punteada). Como se puede observar los valores de intensidad a tiempos bajos son bastante superiores comparados con los obtenidos con los modelos, pero se hacen prácticamente iguales a estos a partir de t = 4 s. Esto es normal puesto que los modelos de nucleación empleados están limitados por difusión, y nos indica que zona de las respuestas transitorias experimentales utilizar a la hora de obtener una primera aproximación de valor del coeficiente de difusión.

1.2 Electrocatálisis con polímeros conductores

Como ya se indicó anteriormente, tradicionalmente los polímeros eran considerados como aislantes. Desde el descubrimiento de los polímeros conductores hace ya más de 20 años, estos materiales cada vez son más utilizados en diferentes áreas tecnológicas, como la metalización de dieléctricos, baterías primarias y secundarias, recubrimientos antiestáticos, apantallamiento electromagnético, sistemas electrocrómicos, electroquímica orgánica, bioelectroquímica, fotoelectroquímica, electroanálisis, sensores, etc.

Una de las propiedades más interesantes de los polímeros conductores es su habilidad para catalizar algunas reacciones. Una fina capa de polímero conductor depositada sobre la superficie de un electrodo es capaz de mejorar la cinética de procesos electródicos. Se ha demostrado que, en general, es termodinámicamente posible que determinadas especies puedan oxidarse o reducirse por el polímero conductor si su potencial redox está en el rango en el que el polímero es conductor. Por ejemplo el efecto catalítico de la PANI se ha observado en diferentes reacciones redox como I^-/I, Br^-/Br, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ / $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[W(CN)_8]^{4-}$ / $[W(CN)_8]^{3-}$, $[Ru(CN)_6]^{4-}$ / $[Ru(CN)_6]^{3-}$[17], hidroquinona / benzoquinona[18-20], Fe^{2+} / Fe^{3+}[21], oxidación de N_2H_4[22], HCOOH[23], reducción de oxígeno[24] y HNO_3[25].

Estos procesos electrocatalíticos, que tienen lugar en polímeros conductores, suponen un área de investigación en gran crecimiento, que puede proporcionar aplicaciones inesperadas en diversos campos de la electroquímica aplicada.

El criterio utilizado para clasificar los diferentes casos de electrocatálisis es la presencia o ausencia de sustancias adicionales catalíticamente activas sobre el polímero conductor para conseguir la mejora en el proceso de reacción. Así se habla de electrocatálisis intrínseca de los polímeros conductores sobre sustancias orgánicas o iones inorgánicos y electrocatálisis de polímeros conductores que actúan como soporte de partículas metálicas dispersadas, heteropolianiones o complejos de varios metales, de los que comentaremos algunos casos.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1.2.1 Electrocatálisis en electrodos modificados con polímeros conductores

En los electrodos modificados con polímeros conductores, hay que considerar al menos tres procesos que se producen durante la conversión electroquímica de especies en disolución.

Uno de ellos es la transferencia electrónica, tanto heterogénea entre el electrodo y la capa de polímero conductor como a través del film de polímero. Usualmente este proceso está acompañado por el movimiento de iones y moléculas de disolvente compensando la carga y posiblemente de cambios estructurales en el polímero. La velocidad de este proceso está determinada por muchos factores, entre ellos la conductividad eléctrica de la capa de polímero, velocidad de intercambio electrónico entre las cadenas del polímero y el movimiento de iones a través del film.

El segundo proceso es la difusión de las especies en disolución a la zona de reacción, donde la conversión electrocatalítica ocurre. Este proceso puede ser más complicado en aquellos casos donde el proceso ocurre dentro de la película de polímero. Por ello, hay que tener en cuenta tanto la difusión de las especies a través del film como la interacción electroestática de las especies con el polímero.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Finalmente, se produce una reacción química (heterogénea) entre las especies en disolución y el polímero conductor. Como resultado de estos complejos procesos, el comportamiento cinético y respuesta voltamétrica son difíciles de interpretar.

Por ello se han desarrollado diferentes modelos simplificados entre los más destacados están los modelos de Albery y Hillman[26] y Savéant y col.[27]. Ambos modelos son esencialmente equivalentes, considerando únicamente el estado estacionario y trabajando con electrodo rotatorio. En su modelo Savéant y col. no distinguen zonas de reacción, simplemente clasifican la cinética del proceso utilizando diferentes expresiones de procesos limitantes.

Entre los ejemplos de electrocatálisis en electrodos modificados con polímeros conductores el sistema redox hidroquinona / benzoquinona ha sido uno de los más estudiados. En este caso se produce una transición redox prácticamente reversible que implica la transferencia de dos electrones y dos protones, al menos en disoluciones

acuosas ácidas. En otras condiciones de pH o en medio no acuoso se forman productos intermedios como radicales aniónicos.

Se considera que sobre electrodos modificados de PANI la reducción de quinona es un proceso prácticamente irreversible y también se ha determinado que la reacción redox de hidroquinona se produce prácticamente sin sobrepotencial. El efecto del pH[28] es el siguiente:

- A bajo pH (pH = 1,1), en un electrodo estacionario, el producto de reacción es estabilizado por la posible formación de un complejo estabilizando la carga entre BQ anión radical y el polímero.
- A mayor pH (pH = 5,5), la reacción ocurre en la superficie exterior del electrodo, debido a la baja transferencia de carga a través del film.

También existe un efecto del espesor que influye en la profundidad de la zona de reacción y del contraión en la cinética del par redox HQ/BQ. Según el potencial del electrodo, la PANI se encuentra en una forma diferente y la reacción tiene lugar en zonas diferentes[19,29,30]:

- **Leucoemeraldina**: Forma no conductora.
- **Emeraldina**: Superficie exterior de la PANI / interfase electrolito.
- **Pernigranilina**: Reacción en el interior de la PANI.
- **PANI sobreoxidada electroquímicamente**: También participa en el proceso de transferencia electrónica entre el polímero y BQ, aunque no de forma tan eficiente como la no sobreoxidada.
- **Químicamente sobreoxidada**: La PANI no interviene en la transferencia, esta ocurre en la superficie del electrodo.

También se han utilizado otros polímeros en el estudio del par redox quinona / hidroquinona, entre ellos polianilinas sustituidas con propiedades electrocatalíticas decrecientes en el siguiente orden[31-33]: poli(2-metilanilina), poli(N-metilanilina), copoli(2- y 3-metilanilina) y poli(3-metilanilina), mientras que algunas dimetilanilinas retrasan el proceso redox mientras que el poli(2,5-dihidroxianilina) también presenta propiedades catalíticas para la oxidación de la hidroquinona.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1.2.2 Electrocatálisis en electrodos de polímeros conductores, modificados con partículas metálicas

Los catalizadores basados en metales nobles son muy usados en la industria. La actividad catalítica de estos metales se sabe que depende en gran medida en su dispersión y propiedades superficiales. Usualmente un alto grado de dispersión y gran área superficial son deseables para muchos procesos catalíticos. Los polímeros conductores se han considerado soportes útiles para la inmovilización de catalizadores metálicos dispersos. Debido a su estructura porosa y gran área superficial, los polímeros conductores han sido utilizados para el desarrollo de nuevos materiales catalíticos. La relativamente alta conductividad eléctrica de algunos polímeros, hace que se puedan utilizar para trasportar los electrones a través de las cadenas poliméricas entre el electrodo y las partículas de metal dispersadas, donde tiene lugar la reacción electrocatalítica, como se muestra en la Figura 1.8.

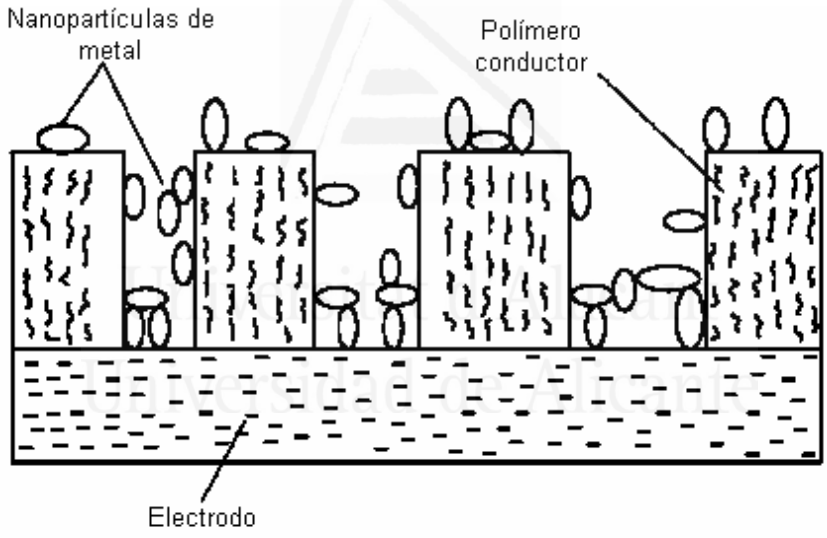


Figura 1.8: Esquema de un electrodo modificado con polímero conductor y nanopartículas de metal.

La oxidación electrocatalítica del metanol es probablemente el proceso mas estudiado con este tipo de electrodos, obviamente debido a su posible aplicación en las células de combustible. Se han utilizado diferentes polímeros como soporte para las micro o nanopartículas de Pt, entre ellos PANI[34,35], polipirrol[36-38], poli(2,5-dimetoxianilina)[39] o un copolímero de anilina y ácido 2,5-diaminobecenosulfónico[40]. También se ha estudiado la oxidación de otros alcoholes incluso polihidroxílicos, por

ejemplo etanol, isopropanol[41] o etilenglicol[34,35]. En general, la actividad catalítica de estas oxidaciones, mejora cuando se realiza el codepósito de rutenio y estaño junto con Pt.

También, la oxidación de ácido fórmico se ha realizado con películas de PANI, polipirrol y politiofeno modificados con micropartículas de Pt o Pt + Pb, obteniéndose una mayor actividad catalítica para la mezcla de Pt + Pb[42].

La reducción electrocatalítica de especies disueltas ha sido menos investigada que la oxidación, aunque se pueden encontrar ejemplos. Por ejemplo, con Pd depositado sobre PANI y polipirrol se realizó la hidrogenación catalítica de nitrobenceno[43], y en otro trabajo con Pt + Pd se realizó la hidrogenación catalítica de alquinos a alquenos también sobre PANI[44].

Además de los metales nobles, se han utilizado otros metales o compuestos como el Cu en forma de Cu_2O y/o CuCl dispersos en películas de poli(3-metiltiofeno)[45] mostrando propiedades electrocatalíticas para la oxidación de compuestos polihidroxilados como glucosa, ácido tartárico y azucares o Cu metálico depositado sobre una película de PANI y utilizado para la detección electroanalítica de aminoácidos y alcoholes polihidroxilados.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1.3 Mecanismo de oxidación del metanol sobre electrodos de platino.

La reacción de oxidación completa del metanol es la siguiente:

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6\ H^+ + 6\ e^- \qquad \textbf{Reac. 1.1}$$

Termodinámicamente, la reacción anterior tiene un potencial de equilibrio bastante bajo (0,03 V vs. ENH a 25 ºC)[46], pero necesita un gran sobrepotencial, entre 0,20 y 0,40 V en función del catalizador empleado[47]. La oxidación del metanol sobre platino se produce mediante dos mecanismos paralelos, uno relativamente rápido, conocido como oxidación directa, y otro más lento, donde aparece un intermedio de reacción fuertemente adsorbido que actúa como un veneno electrocatalítico[48]. La

espectroscopía infrarroja in situ por reflectancia en el inicio de los años 80 permitió identificar ese intermedio como CO, pero la identificación del formiato adsorbido como un intermedio en el mecanismo donde no aparece CO sólo ha sido posible gracias a la alta sensibilidad de la espectroscopía infrarroja de absorción intensificada superficialmente – reflectancia total atenuada (ATR-SEIRAS)[49]. Por otro lado se ha investigado los efectos estructurales en la oxidación de metanol mediante electrodos monocristalinos con estructuras bien definidas, lo que ha permitido por ejemplo determinar que los distintos planos basales del Pt, cuya distinta estructura superficial se puede observar en la Figura 1.9, presentan diferentes densidades de corriente de oxidación en orden creciente Pt(111) > Pt(110) > Pt(100)[50]. También se ha estudiado la influencia del electrolito, observando que en disolución acuosa de perclórico se obtiene un aumento general de las densidades de corriente medidas si se compara con una disolución de sulfúrico, debido a la menor adsorción de ese anión.

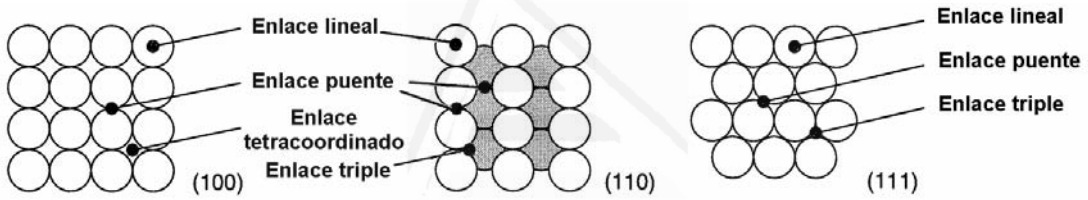
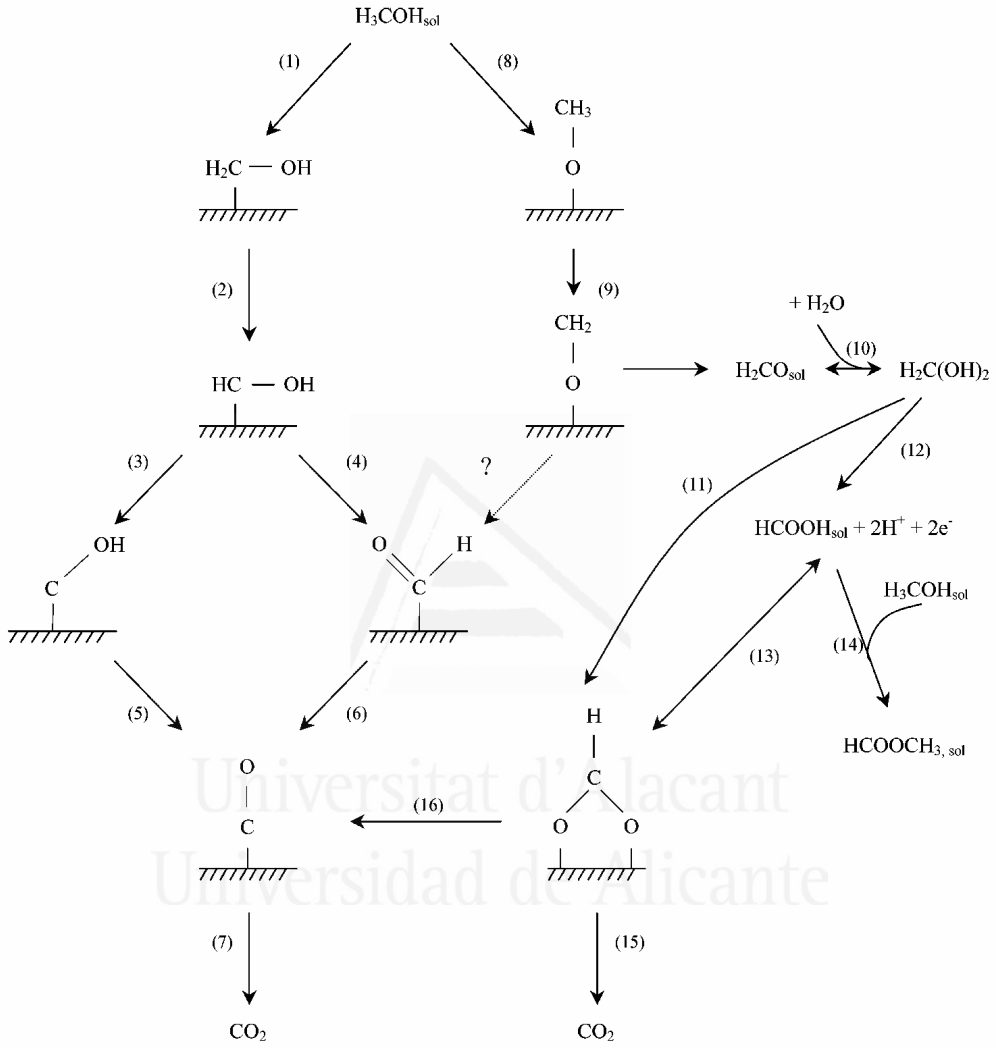


Figura 1.9: Estructura atómica de los planos basales de Pt y estructura cúbica centrada en las caras. Los átomos sombreados en la superficie Pt(110) están ubicados en el plano inmediatamente por debajo de los átomos superficiales, y se indican las posibles formas de coordinación de adsorbatos.

El Esquema 1.1 resume las distintas reacciones que ocurren durante la oxidación del metanol, tanto mediante intermedios adsorbidos como en disolución como formaldehído y ácido fórmico, determinados mediante OLEMS[52] (Espectroscopía de Masas Electroquímica in-situ). Como ya se ha indicado existen dos caminos de reacción, la oxidación indirecta (reacciones 1 a 7) y directa (reacciones 8 a 15), y la elección de uno de estos mecanismos se produce en la reacción de deshidrogenación inicial, bien a través de la ruptura del enlace C-H ú O-H, respectivamente. La reacción 1 está favorecida en Pt(100) y en ausencia de aniones que se adsorban fuertemente como el sulfato/bisulfato en Pt(111)[52]. En este mecanismo todavía hay ciertas incertidumbres, como por ejemplo que especie de H/C/O adsorbida aparece bien HCO (reacción 3) o COH (reacción 4), pero lo que si está generalmente aceptado es que

finalmente se obtiene CO adsorbido a bajos potenciales, que actúa como un inhibidor de la reacción[48]. Dependiendo del recubrimiento y el potencial, se puede obtener distintos tipos de CO adsorbido, lineal, puente o multienlazado, aunque predominando el CO lineal.[51]



Esquema 1.1: Esquema detallado de la oxidación de metanol sobre electrodo de Pt[52].

Si bien en condiciones de ultra alto vacío, la reacción 8 de deshidrogenación a metoxi ocurre fácilmente, electroquímicamente esta reacción ocurre preferentemente en Pt(111) en medio ácido sulfúrico y Pt(110) en ausencia de sulfato/bisulfato[52]. En Pt(100) esta reacción también tiene cierta importancia, si bien parece favorecer la ruptura del enlace C-H[53] (reacción 1). La deshidrogrenación del CH_3CO adsorbido produce H_2CO también adsorbido (reacción 9), que puede pasar a disolución como formaldehído. Si el H_2CO adsorbido reacciona hacia algún tipo de especie H/C/O es no

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

está claro, pero en disolución el formaldehído es hidratado rápidamente para dar lugar a metilenglicol[54] (reacción 10). Puesto que se observó CO adsorbido durante la oxidación de formaldehído sobre platino se sugirió que el metilenglicol se disocia a CO adsorbido[55], aunque también se ha propuesto la reacción a través de formaldehído no hidratado[56]. En cuanto el efecto superficial, el Pt(100) es más activo para la oxidación de $H_2C(OH)_2$ que el Pt(110)[52].

Finalmente, el Esquema 1.1 explica la observación de formiato durante la electrooxidación de metanol (reacciones 8 a 12), ácido fórmico (reacción 13) y formaldehído (reacciones 10 y 11 y 10,12 y 13) sobre platino.[55,57,58] Además, el formiato puede reaccionar hacia CO_2 (reacción 5) o CO adsorbido (reacción 16). La formación de ácido fórmico puede ocurrir a través de la desorción de formiato desde la superficie o electrooxidación directa de $H_2C(OH)_2$, produciendo finalmente de metilformiato al reaccionar con metanol (reacción 14).

1.4 Referencias

1 E. Budevski, G. Saikov, W.J. Lorenz, Electrochim. Acta, 45 (2000) 2559.

2 M.E. Hyde, R.G. Compton, J. Electroanal. Chem., 549 (2003) 1

3 S. Fletcher, J. Electroanal. Chem., 530 (2002) 105

4 M. Paunovic, M. Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition, Wiley, New York, 1998.

5 M. Avrami, J. Chem. Phys., 7 (1939) 1103.

6 M. Avrami, J. Chem. Phys., 8 (1940) 212.

7 A. Bewick, M. Fleischmann, H.R. Thirsk, Faraday Soc., 58 (1962) 2200.

8 M. Noël, K. Vasu, Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry, Aspect, London, 1990.

9 D.D. MacDonald, Transient Techniques in Electrochemistry, Plenum, New Cork, 1977.

10 H.R. Thirsk, J.A. Harrison, A Guide to the Study of Electrode Kinetics, Academia Press, London, 1972.

11 R.D. Armstrong, M. Fleischmann, H.R. Thirsk, J. Electroanal. Chem., 11 (1966) 208.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

12 B. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta, 28 (1983) 879.

13 B. Schrifker, J. Mostany, J. Electroanal. Chem., 177 (1984) 13.

14 M.V. Mirkin, A.P. Nilov, J. Electroanal. Chem., 283 (1990) 35.

15 L. Heerman, A. Tarallo, J. Electroanal. Chem., 470 (1999) 70.

16 L. Heerman, A. Tarallo, J. Electroanal. Chem., 451 (1998) 101.

17 N. Oyama, Y. Ohnuki, K. Chiba, T. Ohsaka, Chem. Lett., (1983) 1759.

18 J. Yano, K. Ogura, A. Kitani, K. Sasaki, Synth. Met., 52 (1992) 21.

19 Z. Mandic, L. Duic, J. Electroanal. Chem., 403 (1996) 133.

20 E. Büttner, R. Holze, J. Electroanal. Chem., 508 (2001) 150.

21 R. Noufi, A.J. Nozik, J. White, L.F. Warren, J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 2261.

22 L. Doubova, M. Fabricio, G. Mengoli, S. Valcher, Electrochim. Acta, 35 (1990) 1425.

23 V.E. Kazarinov, V.N. Andreev, M.A. Spitsyn, A.P. Mayorov, Electrochim. Acta, 35 (1990) 1459.

24 G. Bidan, E.M. Genies, M. Lapkowski, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1988) 533.

25 G. Mengoli, M.M. Musiani, J. Electroanal. Chem., 269 (1989) 99.

26 W.J. Albery, R. Hillman, 170 (1984) 27.

27 J. Leddy, A.J. Bard, J.T. Maloy, J.M. Savéant, Electroanal. Chem., 187 (1985) 205.

28 J.C. Cooper, E.A.H. Hall, Electroanalysis, 5 (1993) 385.

29 N. Pekmez, A. ILDIS, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 102 (1998) 843.

30 A. Malinauskas, R. Holze, Electrochim. Acta, 43 (1998) 2563.

31 J. Yano, M. Kokura, K. Ogura, J. Appl. Electrochem., 24 (1994) 1164.

32 A. Malinauskdas, R. Holze, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 100 (1996) 1740.

33 W. Wang, T. Yamaguchi, K. Takahashi, T. Komura, Denki Kagaku, 66 (1998) 1032.

34 A. Kelaidopoulou, E. Abelidou, A. Papoutsis, E.K. Polychroniadis, G. Kokkinidis, J. Appl. Electrochem., 28 (1998) 1101.

35 F. Ficicioglu, F. Kadirgan, J. Electroanal. Chem., 451 (1998) 95.

36 H. Yang, T.H. Lu, K.H. Xue, S.G. Sun, G.Q. Lu, S.P. Chen, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 2302.

37 M. Hepel, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 124.

38 I. Becerik, F. Kadirgan, J. Electroanal. Chem., 436 (1997) 189.

39 B.Q. Wan, W.Q. Wu, Chem. J. Chin. Univ., 16 (1995) 622.

40 C.H. Yang, T.C. Wen, Electrochim. Acta, 44 (1998) 207.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

41 M. Barth, M. Lapkowski, W. Turek, J. Muszynski, S. Lefrant, Synth. Met., 84 (1997) 111.

42 M.A. del Valle, F.R Díaz, M.E. Bodini, T. Pizarro, R. Cordova, H. Gomez, R. Schrebler, J. Appl. Electrochem., 28 (1998) 943.

43 S.W. Huang, K.G. Neoh, C.W. Shih, D.S. Lim, E.T. Kang, H.S. Han, K.L. Tan, Synth. Met., 96 (1998) 117.

44 J.W. Sobczak, A. Kosinski, A. Bilinski, W. Palczewska, Adv. Mat. Opt. Electron., 8 (1998) 295.

45 I.G. Casella, T.R.I. Cataldi, A. Guerrieri, E. Desimoni, Anal. Chim. Acta, 335 (1996) 217.

46 M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Ed. Pergamon, Oxford, 1966.

47 G.T. Burstein, C.J. Barnett, A.R. Kucernak, K.R. Williams, Catal. Today, 38 (1997) 425.

48 R. Parsons, T. Vandernoot, J. Electroanal. Chem., 257 (1998) 9.

49 Y.X. Chen, A. Miki, S. Ye, H. Sakai, M. Osawa, J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 3680.

50 X.H. Xia, T. Iwasita, F. Ge, W. Vielstich, Electrochim. Acta, 384 (1996) 711.

51 J. Clavilier, D. Armand, S.G. Sun, M. Petit, J. Electroanal. Chem., 205 (1986) 267.

52 T.H.M. Housmans, A.H. Wonders, M.T.M. Koper, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 10021.

53 D. Cao, G.Q. Lu, A. Wieckowski, S.A. Wasileski, M. Neurock, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 11622.

54 J.G.M. Winkelman, O.K. Voorwinde, M. Ottens, A.A.C.M. Beenackers, L.P.B.M. Janssen, Chem. Eng. Sci., 57 (2002) 4067.

55 A. Miki, S. Ye, T. Senzaki, M. Osawa, J. Electroanal. Chem., 563 (2004) 23.

56 P. Olivi, L.O.S. Bulhoes, J.M. Leger, F. Hahn, B. Beden, C. Lamy, J. Electroanal. Chem., 370 (1994) 241.

57 Y.X. Chen, A. Miki, S. Ye, H. Sakai, M. Osawa, J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 3680.

58 A. Miki, S. Ye, M. Osawa, Chem. Commun., 14 (2002) 1500

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 2:

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Universidad de Alicante

ÍNDICE DE CONTENIDOS

2.1 Cronoamperometría 275
2.2 Espectroscopía de impedancia 278
2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) 282
2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) 284
2.5 Métodos experimentales 287
2.5.1 Determinación del área superficial de platino. 287
2.5.2 Obtención del tamaño de partícula promedio de platino. 288
2.6 Disoluciones, reactivos y electrodos utilizados 289
2.7 Referencias 290

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En este capítulo se presenta un resumen de las técnicas utilizadas, durante el desarrollo de esta parte de la Tesis. En este caso junto a técnicas electroquímicas para la generación y caracterización de los depósitos producidos como la cronoamperometría, la voltametría cíclica y la espectroscopía de impedancia electroquímica, se han utilizado técnicas de caracterización superficial como la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En los apartados siguientes se describen brevemente los fundamentos de cada una de estas técnicas instrumentales.

2.1 Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica que mide el cambio de la densidad de corriente (intensidad de corriente por unidad de área) con respecto al tiempo. Esta densidad de corriente es la respuesta del electrodo de trabajo al ser sometido a un salto de potencial desde un potencial E_1 hasta un potencial E_2 como muestra la Figura 2.1.

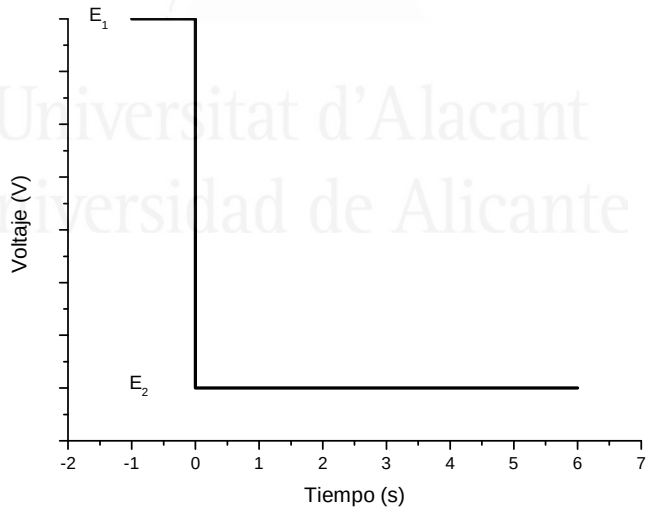


Figura 2.1: Evolución del potencial durante un experimento de cronoamperometría de salto simple.

En el caso de un salto simple, se inicia la experiencia a un valor de potencial E_1 en el cual no se produce ningún proceso faradaico y sólo ocurre la carga de la doble capa formada entre el electrodo y la disolución, y a un tiempo igual a cero, se provoca una

variación instantánea hasta un potencial E_2 en el que se oxida ó se reduce toda la especie en la superficie del electrodo, y se mantiene a este potencial hasta que finaliza la experiencia. Cuando se produce el salto de potencial la doble capa eléctrica tiene que ajustarse de nuevo, de manera que al registrarse la densidad de corriente con el tiempo, se obtiene un gran pico inicial. A continuación, al producirse el proceso faradaico de oxidación o reducción, la concentración en las proximidad del electrodo disminuye, estableciéndose un gradiente de concentración y pasando a estar el proceso regido por la difusión de la especie que se oxida o reduce hacia el electrodo. La corriente para un electrodo plano semiinfinito, sigue la siguiente ecuación[1]:

$$I(t) = \frac{nFAD^{1/2}c_{seno}}{(\pi t)^{1/2}} + \frac{\Delta E}{R} e^{\left(-\frac{t}{R \cdot C}\right)} \qquad \textbf{Ec. 2.1}$$

donde el primer término corresponde a la ecuación de Cottrel, n es el número de electrones, F la constante de Faraday y con valor 96485 C/mol, A el área del electrodo (m^2), D es el coeficiente de difusión de las especies en disolución (m^2/s), c_{seno} es la concentración de la especie en el seno de la disolución (mol/m^3) y t es el tiempo desde que se realizó el salto de potencial (s), mientras que el segundo término es la corriente capacitativa siendo ΔE la diferencia de potencial aplicado, R la resistencia de la disolución y C la capacidad de la doble capa. Esta corriente capacitativa tiende a cero en menos de 50 μs, por lo que se puede despreciar en experimentos con tiempos más largos.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Puede ocurrir que los procesos que ocurran en la superficie del electrodo durante el salto de potencial no estén limitados por la difusión de los reactivos y que se produzca un control cinético de la corriente. Las expresiones de corriente para un proceso $O + ne^- \rightarrow R$ de forma reversible ó irreversible en un electrodo plano son las siguientes[1]:

Proceso reversible $$I = -\frac{nFADc_{seno}}{(1+\theta)(\pi Dt)^{1/2}} \qquad \textbf{Ec. 2.2}$$

Proceso irreversible $$I = -nFAk_c c_{seno} e^{\left(\frac{k_c^2 \cdot t}{D}\right)} erfc\left(\frac{k_c \cdot t^{1/2}}{D^{1/2}}\right) \qquad \textbf{Ec. 2.3}$$

donde c_{seno} es la concentración de la especie oxidada y la única presente al inicio, θ es el cociente de las concentraciones de especie oxidada y reducida en la superficie del electrodo y k_c es la constante de velocidad de la reacción $O + ne^- \rightarrow R$.

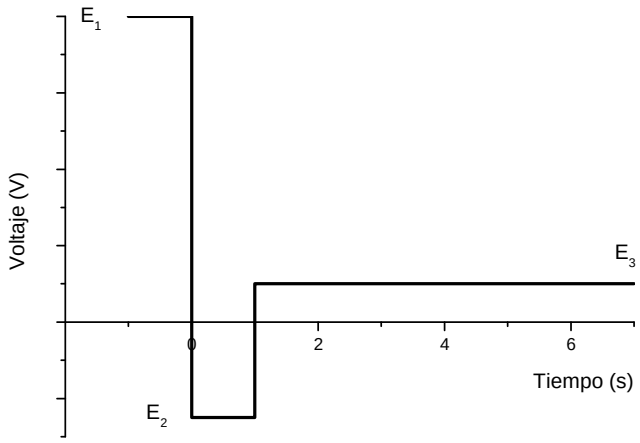


Figura 2.2: Evolución del potencial durante un experimento de cronoamperometría de salto doble.

En el caso de un salto doble, como antes, se inicia la experiencia a un valor de potencial E_1 en el cual no se produce ningún proceso faradaico y sólo ocurre la carga de la doble capa formada entre el electrodo y la disolución, y a un tiempo igual a cero, se provoca una variación instantánea hasta un potencial E_2 durante cierto tiempo t_1, para luego saltar a otro potencial E_3 durante un tiempo t_2, para acabar volviendo al potencial de partida E_1. Esta variación de potenciales nos permitirá regular la reacción en estudio en la superficie del electrodo, aunque se complican las expresiones analíticas al aumentar el número de pulsos. En el caso más simple donde $E_3 = E_1$, para un electrodo plano, sólo haya especie oxidada al producir el primer salto y control por difusión, las expresiones en corriente son las siguientes[1]:

$0 < t < t_1$ $$I = -\frac{nFAD^{1/2}c_{seno}}{(\pi t)^{1/2}}$$ **Ec. 2.4**

$t > t_1$ $$I = -nFAD^{1/2}c_{seno}\left[\frac{1}{(\pi t)^{1/2}} - \frac{1}{[\pi(t-t_1)]^{1/2}}\right]$$ **Ec. 2.5**

Donde se puede observar como la respuesta en corriente del segundo salto depende de la respuesta del primer salto. Los equipos electrónicos utilizados permiten realizar un gran número de saltos durante tiempos muy cortos, como se muestra en la Figura 2.3, donde se pasa de E_1 potencial donde no se produce la reacción a E_2 potencial donde si que ocurre en un tiempo de 5 ms.

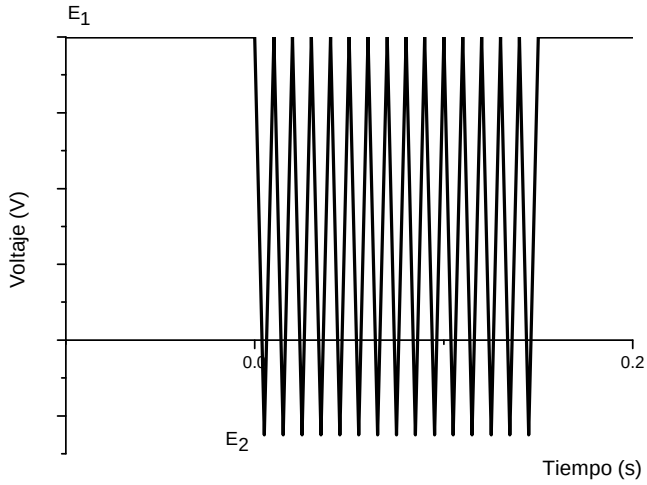


Figura 2.3: Evolución del potencial durante un experimento de cronoamperometría de salto múltiple.

Los tres programas de potencial comentados, esto es, salto simple, doble salto y multisalto han sido utilizados para obtener depósitos de Pt sobre distintos sustratos.

2.2 Espectroscopía de impedancia

La espectroscopía de impedancia es una técnica muy interesante para estudiar sistemas y procesos electroquímicos. Frente a otras técnicas presenta la ventaja de que no es destructiva y puede ser usada para investigar procesos tanto en el seno de la disolución como en la interfase con constantes de tiempo del orden de minutos hasta microsegundos[2]. Las técnicas de barrido de salto de potencial comentadas anteriormente, normalmente colocan a los electrodos en condiciones alejadas del equilibrio, en cambio, los métodos de impedancia se basan en la perturbación del electrodo con una señal alterna de pequeña magnitud permitiendo realizar medidas en el equilibrio o estado estacionario. La perturbación puede aplicarse a la velocidad de convección del electrodo, intensidad de la luz, corriente aplicada, pero en este trabajo sólo se ha realiza sobre el potencial aplicado, además esta perturbación ha sido exclusivamente sinusoidal, de la forma:

$$V_t = V_o \cdot sen(2\pi f \cdot t) \qquad \textbf{Ec. 2.6}$$

donde V_t es el voltaje aplicado a un determinado tiempo t, V_o es la amplitud máxima del voltaje y f es la frecuencia en Hz. La respuesta en corriente obtenida también es sinusoidal a la misma frecuencia pero desplazada en fase:

$$I_t = I_o \cdot sen(2\pi f \cdot t + \Phi) \qquad \textbf{Ec. 2.7}$$

donde I_t es la corriente a un determinado tiempo t, I_o es la amplitud de la corriente y Φ es el desplazamiento de fase de la corriente frente al voltaje aplicado.

La impedancia[3] se define de manera análoga a la resistencia en el caso de un circuito de corriente continua como:

$$Z = \frac{V_t}{I_t} \qquad \textbf{Ec. 2.8}$$

y a partir de esta definición, se observa que la impedancia tiene una magnitud $Z_o = V_o / I_o$ y una fase Φ, y en notación compleja tiene la forma:

$$Z = Z_o \cdot (\cos\Phi + j \cdot sen\Phi) = Z' + jZ'' \qquad \textbf{Ec. 2.9}$$

donde $j = \sqrt{-1}$ y Z' es la parte real y Z'' la parte imaginaria de la impedancia.

Los valores de impedancia obtenidos experimentalmente se suelen representar principalmente de dos formas, mediante los llamados diagramas Nyquist ó Bode, utilizando su carácter vectorial. En los diagramas Nyquist se representa la parte imaginaria de la impedancia frente a la real. Los diagramas Nyquist son muy útiles para obtener parámetros de los espectros de impedancia con arcos simples o múltiples en el plano complejo. Pero la información que presentan no es completa puesto que no se puede saber la frecuencia a la que se midió el valor de impedancia, por lo que habría que etiquetar los datos con los valores de frecuencia a los que se han obtenido. Por su parte el diagrama Bode suele representar el ángulo de fase y el logaritmo de la magnitud de la impedancia frente al logaritmo de frecuencia, aunque a veces se representa el logaritmo de las partes real e imaginaria frente al logaritmo de la frecuencia, en cualquier caso, en el diagrama Bode sí que se representa toda la información obtenida mediante las medidas de impedancia.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Elemento	Impedancia
Resistencia	R
Condensador	$\frac{1}{2\pi f \cdot C}\,\mathrm{j}$
Bobina	$2\pi f \cdot L\,\mathrm{j}$
Resistencia + condensador en serie	$R - \frac{j}{2\pi f \cdot C}$
Resistencia + condensador en paralelo	$\left(\frac{1}{R} - \frac{2\pi f \cdot C}{j}\right)^{-1}$
Warburg infinito (Control por difusión)	$\frac{RT}{n^2 F^2 A\sqrt{2}}\left(\frac{1}{\sqrt{D_O}C_O^*} + \frac{1}{\sqrt{D_R}C_R^*}\right)(\omega)^{-1/2}(1 - j)$
Warburg finito (Difusión limitada)	$\frac{RT}{n^2 F^2 A\sqrt{2}}\left(\frac{1}{\sqrt{D_O}C_O^*} + \frac{1}{\sqrt{D_R}C_R^*}\right)(\omega)^{-1/2}(1 - j)\tanh\left(\delta\left(\frac{j\omega}{D}\right)^{1/2}\right)$
Elemento de fase constante	$\frac{1}{C}(j\omega)^{-\alpha}$

Tabla 2.1: Valores de impedancia de elementos y combinaciones empleados en los circuitos equivalentes, siendo D_O y D_R los coeficientes de difusión y C_O^* y C_R^* las concentraciones en el seno de las especies oxidada y reducida, A el área del electrodo, F la constante de Faraday, n el número de electrones, D un valor medio del coeficiente de difusión y α un exponente de valor menor de 1 en el caso de elemento de fase constante.

El tratamiento de los datos obtenidos se puede realizar de dos formas, bien obteniendo la ecuación de la función de transferencia a partir de la información de los procesos involucrados o bien mediante la obtención de un circuito equivalente que reproduzca el espectro de impedancia obtenido durante el experimento. Estos circuitos están formados por elementos eléctricos como resistencias, condensadores, etc. que reproducen el comportamiento de los procesos reales como la resistencia del electrolito entre los electrodos referencia y trabajo, la doble capa que se forma en la interfase electrodo\disolución o la transferencia de carga que ocurre durante un proceso faradaico. Los valores de impedancia algunos elementos y combinaciones de elementos

empleados en los circuitos equivalentes se muestran en la Tabla 2.1, y el diagrama Nyquist de algunos de ellos se pueden observar en la Figura 2.4.

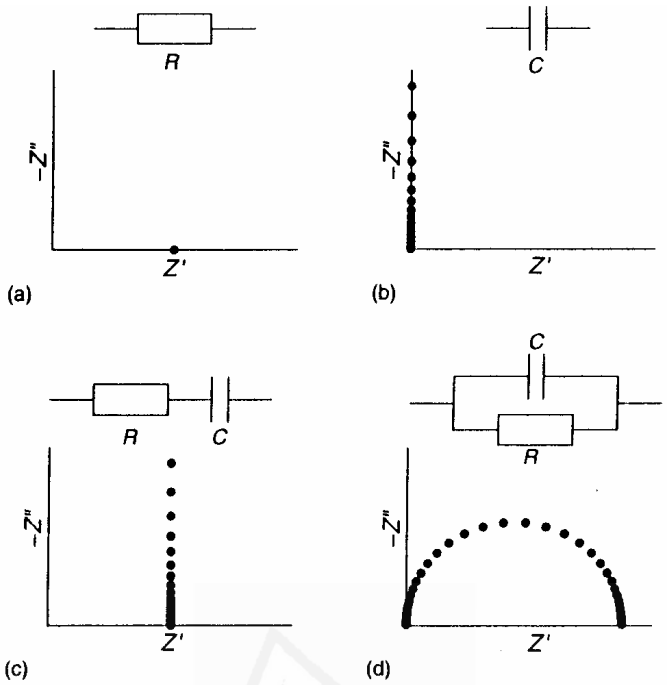


Figura 2.4: Diagrama Nyquist de distintos elementos y combinaciones de elementos en circuitos equivalentes.

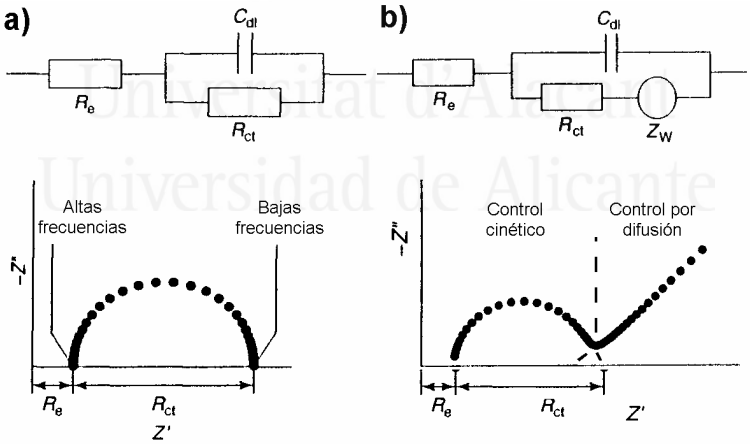


Figura 2.5: Diagrama Nyquist y circuito equivalente de una célula electroquímica y un proceso simple $O + n\ e^- \rightarrow R$, a) sin difusión, b) con difusión.

La Figura 2.5.a muestra el diagrama Nyquist para una célula electroquímica en la que se produce una reacción faradaica no controlada por transferencia de materia. Como se puede observar el circuito equivalente consiste en una resistencia R_e, correspondiente a la resistencia del electrolito en serie con la combinación en paralelo de un condensador C_{dl}, correspondiente a la carga de la doble capa y una resistencia R_{ct} que

corresponde a la impedancia faradaica en este caso. Al tener en cuenta el proceso de difusión el diagrama Nyquist se hace más complejo como se observa en la Figura 2.5.b apareciendo en la zona de bajas frecuencias una zona prácticamente lineal con una pendiente cercana a 45º. Para describir este efecto de la difusión se añade un nuevo elemento al circuito equivalente, que recibe el nombre de Warburg infinito (Expresión recogida en la Tabla 2.1) que depende tanto las concentraciones y coeficientes de difusión de la especies oxidada y reducida, como el número de electrones involucrados en la reacción ó el área del electrodo. Este elemento tiene como característica que tanto la parte imaginaria como la real tienen el mismo valor por lo que en un diagrama Nyquist es una línea recta con un ángulo de fase de 45º.

Para la obtención de la expresión del elemento Warburg se asume que el proceso de difusión es semiinfinito, pero puede ocurrir que en realidad la capa de difusión tenga un determinado espesor, por lo que en bibliografía también es posible encontrar el valor de impedancia de un elemento Warburg finito, como se puede ver en la Tabla 2.1, donde se también se recoge la impedancia para una elemento de fase constante que suele ser el comportamiento real de los condensadores. En su expresión aparece un exponente a, que suele tener un valor inferior a 1 y que aunque varias teorías han tratado de explicar su valor como una indicación del comportamiento no-ideal de la doble capa, se recomienda tratarlo como una constante empírica sin base física[4].

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones sobre la muestra y mediante un detector apropiado registrar el resultado de esta interacción. Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de un sólido, tienen lugar varios fenómenos, entre ellos la reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, emisión de electrones secundarios y Auger y rayos X, como se puede ver en la Figura 2.6. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de una pantalla. Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones

retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 KeV, teniendo un mayor poder de penetración cuando se aplica un mayor voltaje al haz, y por lo tanto, obteniendo la información de un área mayor de la muestra. En cuanto a la resolución depende de distintos factores como el tamaño del haz de electrones, la cantidad de electrones secundarios o retrodispersados y de la relación señal/ruido[5].

La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial como se puede observar en la Figura 2.6, del orden de 50 a 100 Å, con los electrones arrancados a los átomos de la muestra por la acción del bombardeo de electrones del haz primario[6]. Al ser grande el número de electrones emitido se puede establecer un buen contraste. Por otra parte, al ser electrones de baja energía, menos de 50 eV, pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial, y se puede obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad es fundamental para otorgar a esta señal la posibilidad de aportar información "en relieve". La apariencia de la imagen es la que tendría una muestra que hubiese sido iluminada desde el detector y se estuviese observando desde el cañón de electrones.

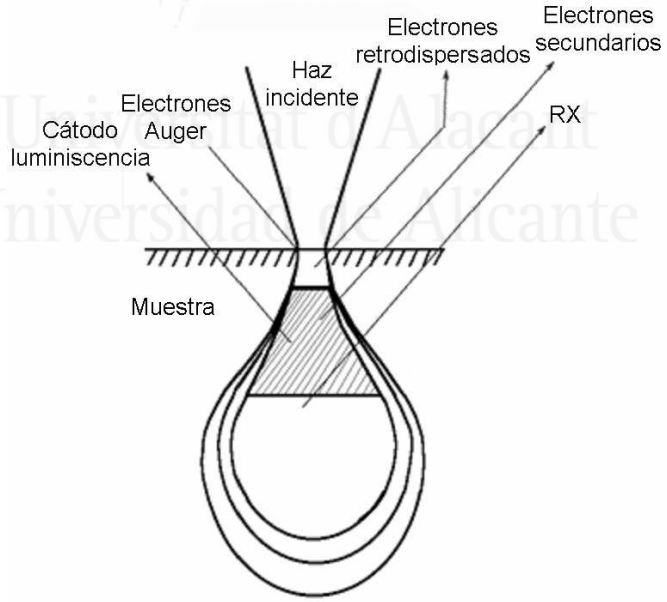
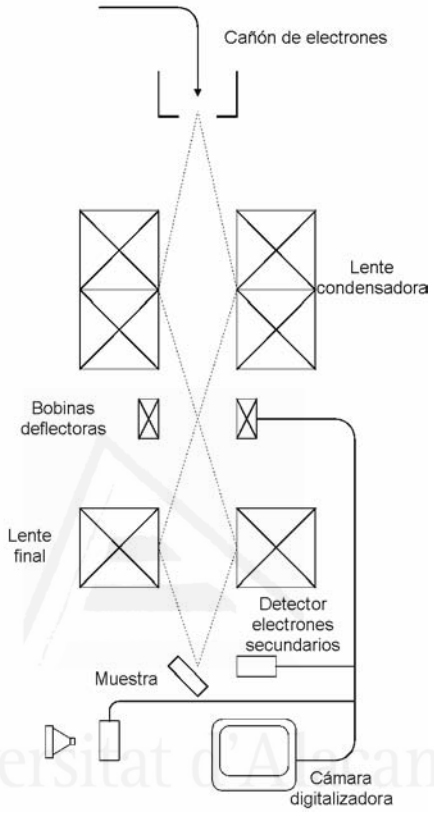


Figura 2.6: Señales generadas por la interacción de un haz de electrones con una muestra.

En cuanto a la señal de electrones retrodispersados, su principal utilidad reside en que su emisión, que se debe a choques de tipo elástico y por tanto con energía del

mismo orden que la de los electrones incidentes, depende fuertemente del número atómico de la muestra. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se muestran con distinta intensidad aunque no exista diferencia topográfica entre ellas. Las zonas con menos número atómico se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura 2.7: Esquema de componentes de un microscopio electrónico de barrido.

Los equipos utilizados durante esta tesis han sido los dos microscopios electrónicos de barrido con los que cuenta los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante, modelos JEOL JSM-840 e HITACHI S-3000N, que disponen de detectores que permiten el análisis de electrones secundarios, de electrones retrodispersados y rayos X característicos[7].

2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En el caso del microscopio electrónico de transmisión se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está

dentro del intervalo de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a las interacciones ya comentadas anteriormente. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra[5].

Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, y por lo tanto, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra mejor calidad de imágenes se podrán obtener.

Los electrones poseen características tanto de onda como de partícula. En cuanto a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto en la amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra y ambos tipos de variación dan lugar al contraste en la imagen obtenida. En TEM se hace una distinción fundamental entre contraste de amplitud y contraste de fase. En la mayoría de situaciones ambos tipos contribuyen a la formación de la imagen pero uno de ellos tiende a dominar.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En las imágenes de contraste de amplitud se obtienen imágenes de campo claro o campo oscuro seleccionando mediante diafragmas o aperturas, el haz directo o los haces dispersados, respectivamente. Dentro del contraste de amplitud existen dos tipos principales: contraste debido al grosor o masa de la muestra y el contraste debido a la difracción de los electrones. En el primer caso el contraste se produce debido a la dispersión incoherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y depende fuertemente del número atómico y del grosor de la misma. Este contraste es el más importante en el caso de muestras no cristalinas, como polímeros, y es el contraste crítico de las muestras biológicas. El contraste de difracción se produce debido a la dispersión coherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y está controlado por la estructura cristalina y la orientación de la misma. Se da cuando la dispersión de los electrones se produce a un ángulo de Bragg determinado y por tanto sólo aparece en muestras cristalinas.

El microscopio electrónico de transmisión disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante es de la marca JEOL modelo JEM-2010. Puede trabajar en los modos de tensión de aceleración 100, 120, 160, 200 kV. Se obtiene una resolución entre puntos de 0.50 nm[8].

El microscopio lleva acoplado un sistema de microanálisis (EDS) de la marca OXFORD instruments modelo INCA Energy TEM100. EL detector es de Si(Li) con un área de detección de 30 mm^2 y una resolución de 142 eV. La ventana es del tipo SATW y el rango de detección es del Be al U.

El microscopio está equipado con una cámara de adquisición de imágenes MegaView II de la marca SIS con una resolución máxima de 1300 (h) x 1030 (v) pixels, que posee 4096 niveles de gris (12 bits), tiene alto rango dinámico y elevada sensibilidad, y está integrada dentro del programa de adquisición y tratamiento de imágenes analySIS.

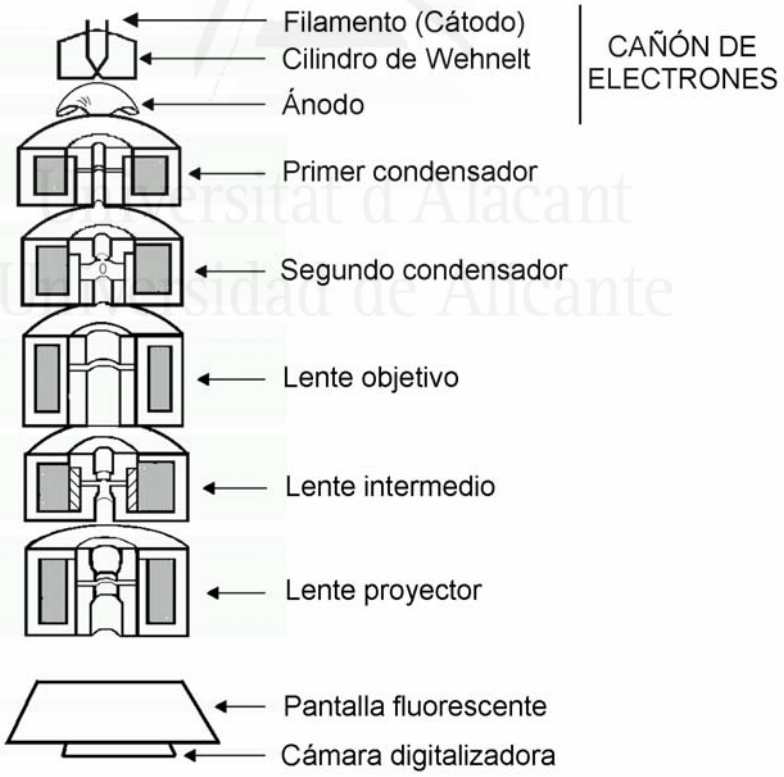


Figura 2.8: Esquema de componentes de un microscopio electrónico de transmisión.

2.5 Métodos experimentales

A continuación se describe de forma breve el procedimiento experimental seguido para determinar el área superficial de platino de los depósitos realizados y el modelo empleado para calcular el tamaño promedio de las partículas obtenidas durante el depósito electroquímico de platino.

2.5.1 Determinación del área superficial de platino.

La determinación del área superficial de platino se ha realizado utilizando la reacción de adsorción-desorción de hidrógeno en condiciones de UPD ("underpotential deposition"), considerado un método sencillo y eficaz en electroquímica para determinar este tipo de áreas. Este tipo de adsorción ocurre a potenciales más positivos que el potencial termodinámico correspondiente a la reacción de reducción de protones. Este fenómeno se produce en una serie de metales, entre los que se encuentra el Pt y otros metales de su grupo según la siguiente reacción:

$$M + H_3O^+ + e^- \longleftrightarrow M - H_{ads} + H_2O \qquad \textbf{Reac. 2.1}$$

La razón de este tipo de adsorción se debe a la existencia de una fuerte interacción entre los átomos de hidrógeno de la primera monocapa y los átomos metálicos superficiales, lo que implica un mayor grado de estabilización de los primeros, pero además esta reacción es extraordinariamente sensible a la estructura superficial del metal, tanto en la simetría de los sitios de adsorción como en el orden bidimensional y los voltagramas obtenidos son muy sensibles a la presencia de impurezas en la disolución, lo que nos indica si estamos en buenas condiciones de trabajo.

En la zona característica de potenciales de adsorción-desorción de hidrógeno sobre platino suelen darse otros procesos de adsorción dependiendo del electrodo empleado (aniones bisulfato, hidroxilo, etc.), todos ellos implican 1 electrón por átomo de platino.

La sensibilidad estructural es tan alta que, se es capaz de diferenciar las distintas orientaciones de los átomos de platino, presentando distintos valores de carga para la adsorción de una monocopa de una especie que involucra un electrón por átomo de

platino, por ejemplo el Pt(111) presenta una carga de 243 $\mu C \cdot cm^{-2}$, mientras que el Pt(100) tiene 208 $\mu C \cdot cm^{-2}$ y el Pt(110) tiene únicamente 147 $\mu C \cdot cm^{-2}$. Por tanto, para el caso de un electrodo de platino poliorientado se obtendrá una valor de carga promedio de todas las orientaciones presentes, siendo 210 $\mu C \cdot cm^{-2}$, el valor aceptado clásicamente. En nuestro caso el voltagrama se ha realizado en H_2SO_4 0,5 M (Figura 2.9) y se ha determinado la carga eléctrica entre 0,06 V y 0,50 V, por tanto, dividiendo por 210 $\mu C \cdot cm^{-2}$ es posible determinar el área superficial de platino en nuestra muestra. Definimos, por tanto, el área superficial específica (S) ($m^2 \cdot g^{-1}$) dividiendo por la masa de platino depositada.

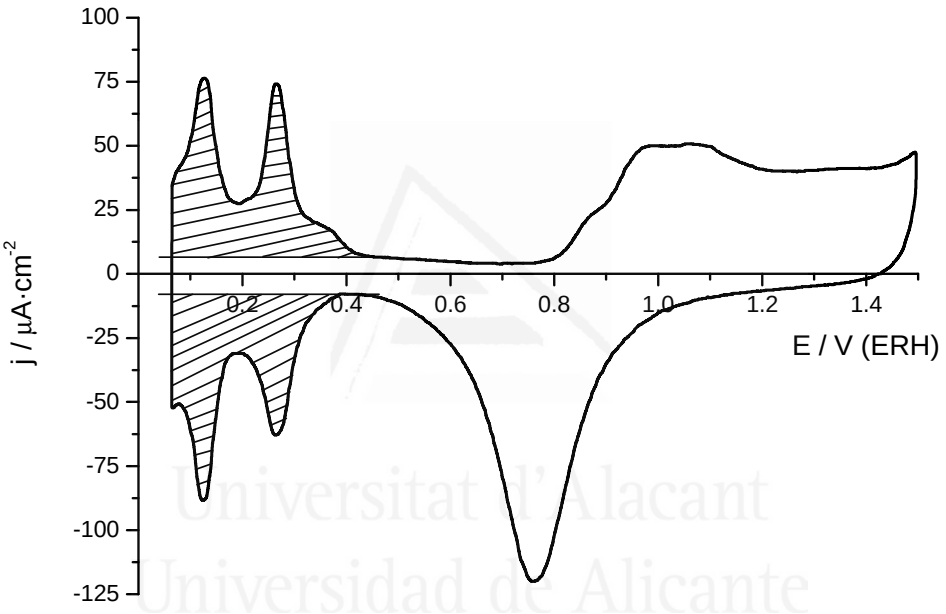


Figura 2.9: Voltagrama cíclico del Pt policristalino en disolución 0,5 M H_2SO_4, con una velocidad de barrido de 50 $mV \cdot s^{-1}$.

2.5.2 Obtención del tamaño de partícula promedio de platino.

El tamaño promedio de las partículas de platino depositadas se ha calculado siguiendo el formalismo publicado por Gloaguen y col.[9] En nuestro caso, a partir de las micrografías de SEM se ha observado que la forma de las partículas era predominantemente esférica. A partir del área superficial específica (S) para una partícula es posible obtener la siguiente relación:

$$d = \frac{6000}{S \cdot \rho} \qquad \textbf{Ec. 2.10}$$

donde d es el diámetro promedio de las partículas en el depósito en nm, ρ la densidad del platino (21,4 $g \cdot cm^{-3}$) y S el área superficial específica ($m^2 \cdot g^{-1}$), que se define de la siguiente manera:

$$S = \frac{100 \cdot A_r}{W} \qquad \textbf{Ec. 2.11}$$

donde A_r es el área superficial de platino (cm^2) obtenida del voltagrama integrando la carga consumida en los procesos de adsorción-desorción entre 0,06 V y 0,50 V y W la masa de Pt (g) depositada asumiendo que no se consume carga eléctrica en otro proceso que no sea la reducción de $PtCl_6^{2-}$ a Pt, y que se puede calcular de la siguiente manera:

$$W = \frac{Q_{Pt} \cdot M}{z \cdot F} \qquad \textbf{Ec. 2.12}$$

donde Q_{Pt} es la carga consumida durante el depósito de Pt a partir de la carga de los cronoamperogramas, M es la masa molar del Pt (195,1 $g \cdot mol^{-1}$), z es el número de electrones intercambiados durante el proceso el reducción, en este caso 4 y F es la constante de Faraday, 96485 $C \cdot mol^{-1}$.

2.6 Disoluciones, reactivos y electrodos utilizados

De forma general, se puede asumir que el procedimiento de trabajo ha sido el mismo que el ya descrito en la primera parte de esta Tesis, utilizando en todos los casos agua ultrapura con resistividad de 18,2 MΩ·cm y desoxigenando las disoluciones antes del inicio de las experiencias. Como electrolito soporte en esta parte se ha utilizado disoluciones de H_2SO_4, preparadas a partir del ácido concentrado de calidad suprapur, suministrado por la casa Merck.

Los reactivos utilizados han sido anilina y orto-aminofenol, de Merck, y ácido hexacloroplatínico, de Sigma, todos de calidad de síntesis.

Los materiales electródicos utilizados principalmente en esta parte han sido dos tipos de carbón, grafito Ellor+35 y carbón vítreo CV25, ambos de la casa Carbone Lorraine, en varillas de 0,3 cm de diámetro y preparados tal y como se explicó en el capitulo II de la primera parte de esta Tesis. El carbón vítreo CV25 posee una porosidad nula y una alta estabilidad frente a los ciclos térmicos, mientras que el grafito Ellor+35

es un grafito policristalino no impregnado, de alta pureza y de porosidad relativamente baja. Ambos materiales poseen una excelente conductividad eléctrica[10], y sus propiedades fisicoquímicas más importantes se muestran en la Tabla 2.2.

Propiedad	Ellor+35	CV25
Densidad ($g \cdot cm^{-2}$)	1,86	1,55
Porosidad (%)	17	0
Permeabilidad ($cm^2 \cdot s^{-1}$)	-	$<10^{-8}$
Límite de ruptura a flexión (MPa)	75	70
Resistividad ($\mu\Omega \cdot cm$)	2000	4500
Cenizas (%)	-	0,04
Azufre (ppm)	-	50

Tabla 2.2: Algunas características del carbón vítreo y grafito empleados.

2.7 Referencias

1 C.M.A. Brett, A.M. Oliveira Brett, Electrochemistry. Principles, methods and applications, Oxford University Press, Oxford, 1993.

2 S. Krause en Encyclopedia of Electrochemistry, Volume 3, Instrumentation and Electroanalytical Chemistry, Eds. A.J. Bard, M. Stratmann, P.R. Unwin, Wiley-VCH, 2003.

3 J.R. Macdonald, W.B. Johnson en Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications, Eds. E. Barsoukov, J.R. Macdonald, John Wiley & Sons, Inc., 2005.

4 Gamry Electrochemical Impedance Spectroscopy Primer, Nota técnica.

5 C. Urbina, P. Rodríguez, H. Finol, T. Mérida, M. Ogura, Introducción a la microscopía electrónica, Universidad Central de Venezuela, 1997.

6 C. Real, Microscopía Electrónica, Curso de Postgrado "Métodos Físicos de análisis de capas finas y superficies de sólidos", Sevilla.

7 Servicios Técnicos de Investigación Universidad de Alicante, http://www.ua.es/es/investigacion/sti/sem.htm

8 Servicios Técnicos de Investigación Universidad de Alicante, http://www.ua.es/es/investigacion/sti/tem.htm

9 F. Gloaguen, J.M. Léger, C. Lamy, J. Appl. Electrochem., 27 (1997) 1052.

10 C. Quijada, Tesis Doctoral. Universidad de Alicante, 1997.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 3:

DEPÓSITO ELECTROQUÍMICO DE Pt Y OXIDACIÓN DE METANOL

Universidad de Alicante

ÍNDICE DE CONTENIDOS

3.1 Electrodepósito de platino 293
3.1.1 Electrodepósito sobre electrodos carbonosos. 294
3.1.1.1 Electrodepósito mediante salto simple de potencial. 294
3.1.1.2 Electrodepósito mediante doble salto de potencial. 305
3.1.1.3 Electrodepósito mediante múltiples saltos de potencial. 309
3.1.1.4 Electrodepósito sobre carbón Vulcan XC72. 311
3.1.2 Electrodepósito sobre carbones modificados con polímeros conductores. 312
3.1.2.1 Determinación del espesor de los polímeros empleados. 312
3.1.2.2 Electrodepósito de Pt sobre carbón vítreo modificado con PANI 314
3.1.2.3 Electrodepósito de Pt sobre carbón vítreo modificado con POAP 318
3.2 Electrooxidación de metanol 323
3.3 Conclusiones 331
3.4 Referencias 332

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

A continuación se describen los resultados obtenidos durante el depósito de Pt sobre diferentes electrodos y su posterior utilización en la reacción de oxidación de metanol. Los electrodos utilizados han sido carbonosos como grafito, carbón vítreo (CV) y negro de carbón Vulcan XC72, y polímeros conductores, PANI y POAP depositados electroquímicamente sobre los carbones. Durante el depósito se han utilizado diferentes programas de potencial, buscando obtener depósitos con distintas características en cuanto a distribución y tamaño de partícula.

3.1 Electrodepósito de platino

El depósito electroquímico es un método barato, simple y eficiente para preparar nanopartículas de metales sobre diferentes soportes electródicos. En estas superficies el crecimiento de estructuras tridimensionales separadas que pueden unirse para formar una capa continua está favorecida frente al crecimiento capa a capa en dos dimensiones, lo que permite obtener nanopartículas deteniendo el depósito en el momento adecuado antes de producirse el contacto entre islas. El método electroquímico presenta ventajas, por ejemplo frente a la reducción química, en el sentido de que es posible controlar de forma precisa la fuerza impulsora de la reducción metálica que es el potencial aplicado en el sustrato y el tiempo de duración del experimento.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En bibliografía[1] podemos encontrar que durante el electrodepósito de Pt a partir de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) se pueden producir las siguientes reacciones:

$$PtCl_6^{2-} + 2e^- \longleftrightarrow PtCl_4^{2-} + 2Cl^- \qquad E^0 = 0{,}726\,V_{ENH} \qquad \textbf{Reac. 3.1}$$

$$PtCl_6^{2-} + 4e^- \longleftrightarrow Pt + 6Cl^- \qquad E^0 = 0{,}744\,V_{ENH} \qquad \textbf{Reac. 3.2}$$

$$PtCl_4^{2-} + 2e^- \longleftrightarrow Pt + 4Cl^- \qquad E^0 = 0{,}758\,V_{ENH} \qquad \textbf{Reac. 3.3}$$

Las reacciones anteriores suponen el intercambio de varios electrones y la ruptura de varios enlaces entre el átomo de Pt y los de Cl, presentando una densidad de corriente de intercambio baja y siendo muy irreversibles. El $PtCl_4^{2-}$ sufre una reducción rápida sobre todo cuando se utiliza ácido sulfúrico como electrolito soporte[2]. En este caso, en bibliografía se indica que se observan dos procesos de reducción de dos

electrones. Al contrario, a alta concentración de cloruros la reducción desde Pt(II) a Pt(0) está fuertemente polarizada catódicamente, indicando la inhibición del proceso de reducción. En medios ácidos, la hidrólisis del $PtCl_6^{2-}$ puede ser desestimada, por lo que es la especie mayoritaria en disolución. Por otra parte, la concentración de electrolito soporte puede influir en los procesos farádicos, sobre todo en la cinética de la nucleación y crecimiento de los núcleos, de diferentes maneras. Por ejemplo, al aumentar la conductividad del medio se comprime la doble capa y se reduce la carga de la doble capa. También diferentes contraiones pueden modificar la cinética de reducción, nucleación y crecimiento variando la complejación de los iones Pt y también por adsorción selectiva sobre la superficie.

En esta Tesis se ha utilizado medio sulfúrico 0,5 M y una concentración 5mM de H_2PtCl_6 para realizar los depósitos, por lo que no estaremos afectados en el equilibrio por la concentración de cloruros, sin bien los iones bisulfato/sulfato se pueden adsorber sobre la superficie del platino depositado en mayor medida que si el medio empleado fuera perclórico, por ejemplo.

3.1.1 Electrodepósito sobre electrodos carbonosos.

Los materiales carbonosos utilizados como electrodos han sido carbón vítreo CV25 y grafito Ellor+35 suministrados por la casa Sofacel.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3.1.1.1 Electrodepósito mediante salto simple de potencial.

El primer método empleado para realizar el electrodepósito ha sido un único salto de potencial desde un potencial inicial en el que no se produce la reacción de reducción hasta uno donde sí que ocurre. Para determinar los potenciales a los que realizar el depósito, se realizó voltametría cíclica con ambos soportes obteniendo la Figura 3.1 en el caso del carbón vítreo y Figura 3.2 con el grafito.

Las experiencias voltamétricas se han realizado introduciendo el electrodo a potencial controlado (1,00 V) para evitar el depósito espontáneo del Pt por reacción con posibles grupos superficiales a circuito abierto, siendo el mismo utilizado como potencial inicial y se ha barrido hacia potenciales menos positivos hasta 0 V. Los voltagramas obtenidos sobre ambos soportes son muy similares observando un par de procesos de reducción durante el primer barrido de potencial, el primero de ellos en 0,25

V en el caso de carbón vítreo y 0,30 V en grafito y un segundo proceso de reducción en 0,05 V en ambos casos, produciéndose luego la evolución de H_2 a 0V. Al realizar el barrido hacia potenciales más positivos se observa una oxidación al inicio del barrido correspondiente a la oxidación del H_2 que ha sido generado anteriormente. En línea discontinua se muestra el ciclo número 10, presentando un mismo comportamiento sobre ambos soportes, con un único proceso de adsorción/desorción en 0,10 / 0,15 V y la generación de H_2 a 0 V. Estos voltagramas son similares a los encontrados en bibliografía[3-5]. Los procesos observados concuerdan en potencial con los asignados con la reducción irreversible de Pt(IV) a Pt(II) alrededor de 0,30 V, mientras que el proceso observado en 0,05 V sería la combinación de la reducción irreversible de Pt(II) a Pt(0) y la adsorción de hidrógeno sobre las partículas de Pt generadas, por efecto de la velocidad de barrido empleada. Además estas asignaciones concuerdan con los resultados obtenidos al realizar el mismo estudio voltamétrico pero a partir de especies con Pt(II)[3,6], donde no se observa la reducción alrededor de 0,30 V, confirmado las asignaciones realizadas.

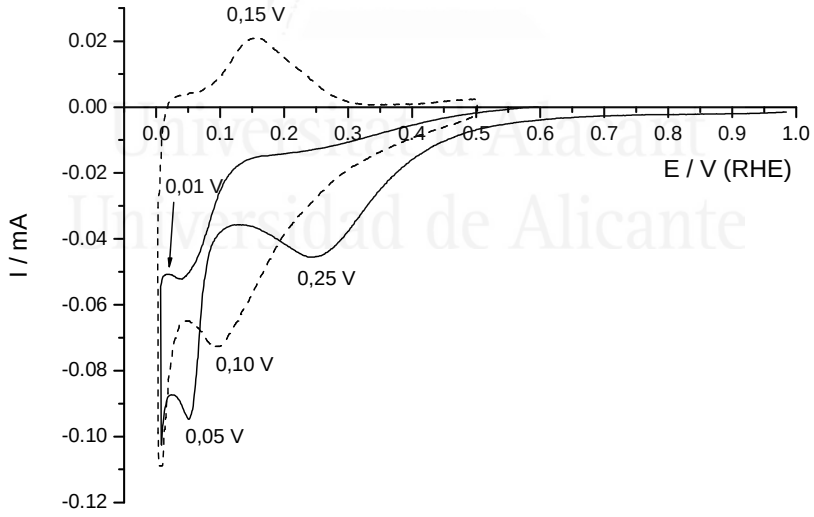


Figura 3.1: Voltametría cíclica utilizando como electrodo de trabajo carbón vítreo de una disolución 5mM H_2PtCl_6 y 0,5 M H_2SO_4, a 50 $mV \cdot s^{-1}$. Línea continua ciclo 1 y línea discontinua ciclo 10.

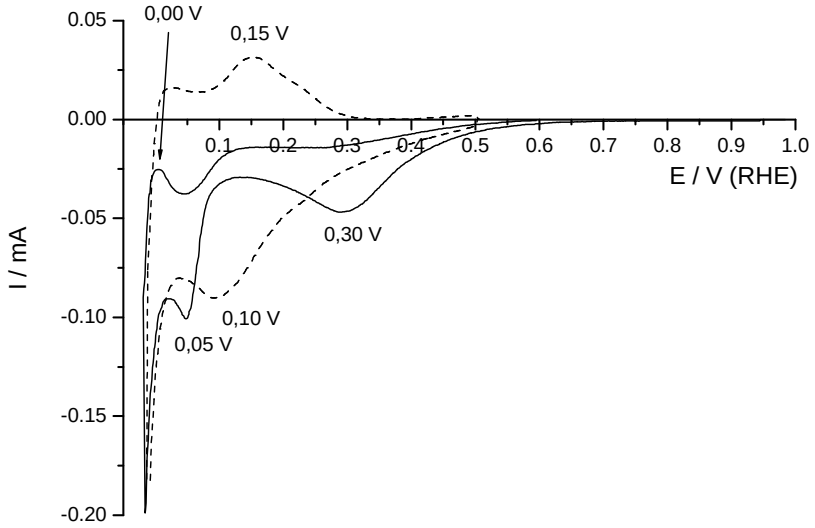


Figura 3.2: Voltametría cíclica utilizando como electrodo de trabajo grafito de una disolución 5 mM H_2PtCl_6 y 0,5 M H_2SO_4, a 50 $mV \cdot s^{-1}$. Línea continua ciclo 1 y línea discontinua ciclo 10.

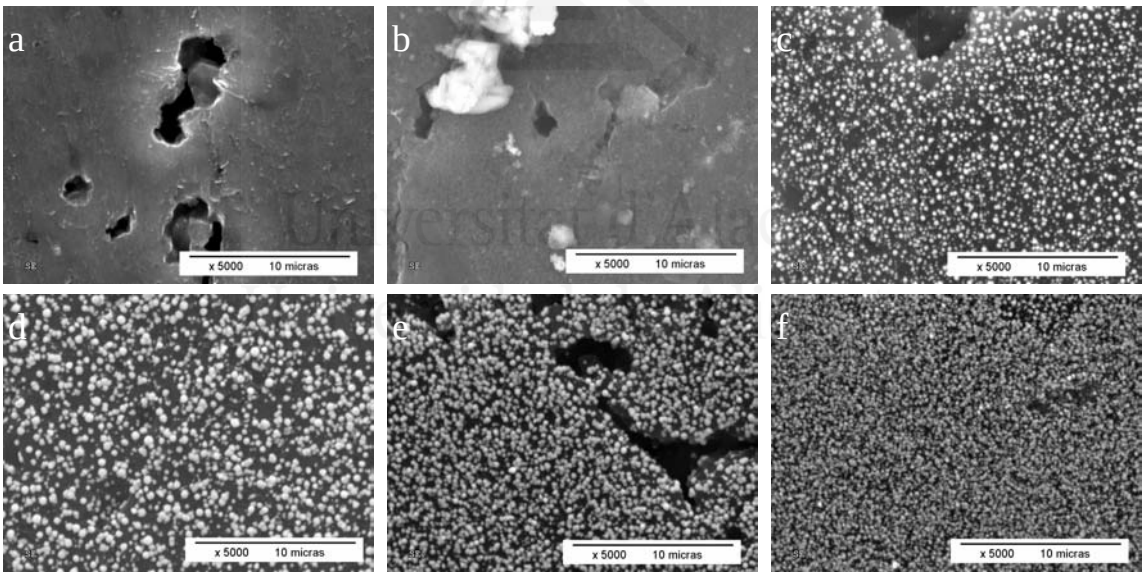


Figura 3.3: Imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido con 5000 aumentos de electrodos Pt/grafito tras realizar un salto de potencial durante 600 s a distintos valores a) 0,40 V, b) 0,30 V, c) 0,20 V, d) 0,10 V, e) 0,05 V y f) 0,00 V.

La figura 3.3 muestra una serie de micrografías SEM de depósitos obtenidos a diferentes potenciales con un tiempo de depósito de 600 s, y utilizando como potencial inicial 0,8 V para evitar que se pueda producir la oxidación del soporte durante el inicio del experimento. Al aplicar 0,40 ó 0,30 V no se observa depósito de platino en las

micrografias SEM, observándose a partir de 0,20 V o potenciales más negativos. A este elevado tiempo de depósito el tamaño promedio de las partículas es de aproximadamente 400 nm en aquellos potenciales donde es posible medirlo mediante SEM, por lo que se decide reducir el tiempo de depósito para así obtener partículas más pequeñas. En el caso del carbón vítreo se obtienen resultados similares, aunque se observó depósito de platino a partir de 0,30 V, pero el tamaño determinado a partir de las micrografías SEM es del mismo orden que en el caso del grafito. En la Tabla 3.1 se recogen los distintos parámetros para los depósitos obtenidos empleando tiempos de 600 s como son carga eléctrica pasada, la masa de Pt depositada suponiendo la reducción total del Pt(IV) a Pt(0), diámetro de las partículas obtenidas a partir del área superficial de Pt. Como se puede observar, los valores de diámetro de núcleo obtenidos a partir del valor de área superficie de platino y la carga eléctrica consumida durante el depósito, son sensiblemente inferiores a los determinados mediante las micrografías. Esto podría indicar que las partículas observadas en las micrografías SEM son aquellas de mayor tamaño, y que la mayor parte son demasiado pequeñas como para ser observadas en las condiciones empleadas. También se observa como el consumo de carga es mucho más elevado al utilizar como potencial de depósito 0,00 V, obteniendo en cambio menor área superficial y mayor diámetro de núcleo lo que indica que a este potencial se está consumiendo gran parte de esa carga en la generación de H_2. En las condiciones empleadas, el potencial de 0,05 V es con el que se obtiene mayor área superficial y menor tamaño de núcleo.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Material	**Potencial (V)**	**Carga (mC)**	**Masa depositada ($\mu g/cm^2$)**	**Área superficial específica (m^2/g)**	**Tamaño partícula (nm)**
Grafito	0,20	12,77	90,9	5,68	49
Grafito	0,10	12,64	90,0	12,39	23
Grafito	0,05	18,52	131,9	13,15	21
Grafito	0,00	34,21	243,6	4,68	60
C. vítreo	0,30	6,05	43,1	2,74	103
C. vítreo	0,25	6,48	46,1	6,03	47
C. vítreo	0,20	9,37	66,7	8,50	33
C. vítreo	0,10	6,88	49,0	16,59	17
C. vítreo	0,05	7,80	55,6	17,86	16
C. vítreo	0,00	13,88	98,8	2,53	111

Tabla 3.1: Condiciones de obtención y características de los depósitos de Pt obtenidos utilizando 600 s como tiempo de depósito.

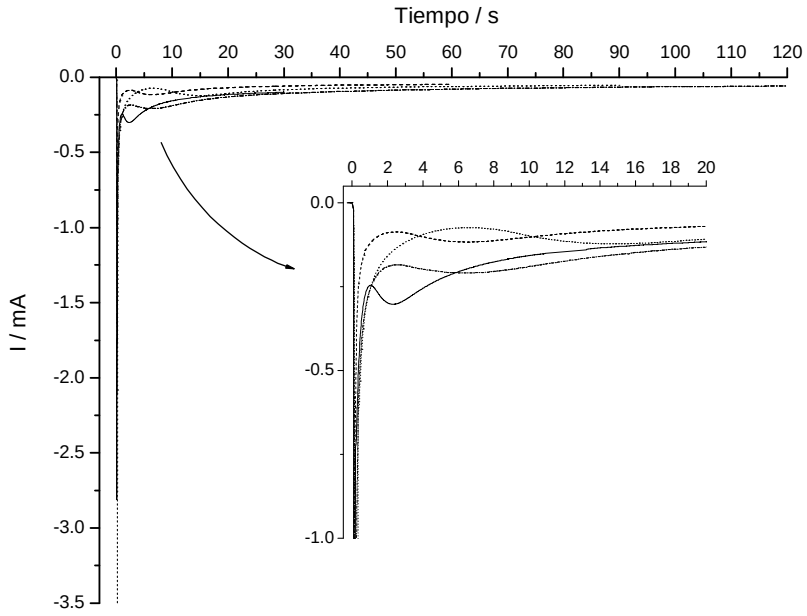


Figura 3.4: Cronoamperogramas obtenidos durante la generación de los depósitos de Pt sobre grafito a 0,05 V durante distintos tiempos de depósito: 30 s (línea continua), 60 s (línea discontinua), 90 s (línea punteada) y 120 s (línea alternando líneas y puntos) en 0,5 M H_2SO_4.

Utilizando este potencial se realizaron depósitos sobre grafito a menores tiempos, esto es, 120, 90, 60 y 30 s, con el fin de reducir el tamaño promedio de partícula utilizando como potencial de depósito 0,05 V. En la Figura 3.4 se muestran los cronoamperogramas obtenidos durante la generación de los depósitos. Como se puede observar a tiempos muy cortos se produce un gran aumento de la corriente y seguidamente un decrecimiento de esta. La carga asociada a esta primera parte es prácticamente independiente del potencial y de unos 800 $\mu C \cdot cm^{-2}$, valor mucho más grande que el de la carga de la doble capa y más o menos equivalente a la carga necesaria para el depósito de una monocapa de Pt a partir de los iones de Pt(IV), aunque esto no implica necesariamente que se forme esa monocapa, siendo un fenómeno ya observado anteriormente[6,7]. Posteriormente entre los 2 y 15 segundos se observa otro máximo de corriente, asignado al proceso de nucleación y crecimiento de partículas de Pt en la superficie del grafito. El distinto tiempo al que se observa este máximo debe estar debido a que aunque a todos los electrodos de grafito se les realiza el mismo tratamiento de preparación, no se puede asegurar que se consiga siempre la misma superficie a nivel microscópico[8], por lo que puede ocurrir que haya electrodos con

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

mayor número de defectos, por ejemplo, que sea más propicio para la generación de nuevos núcleos.

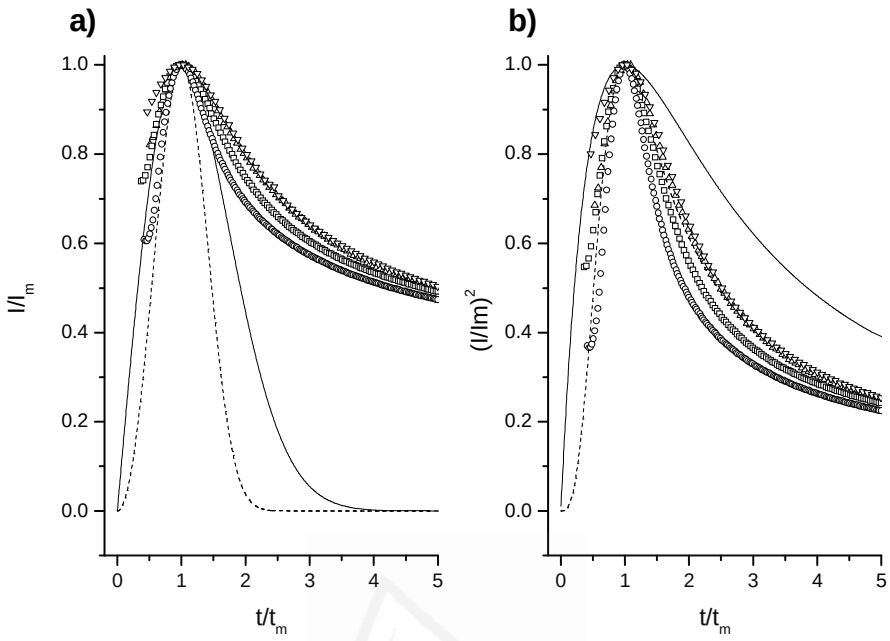


Figura 3.5: Representaciones adimensionales conforme al modelo de nucleación y crecimiento en 2 dimensiones (a) y 3 dimensiones (b) controlados por difusión, para los depósitos generados durante distintos tiempos: (Δ) 30 s, (□) 60 s, (O) 90 s y (∇) 120 s. En línea continua se representa el caso de nucleación instantánea y en línea discontinua la nucleación progresiva.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tratando de determinar el tipo de nucleación y crecimiento de las partículas de Pt en la superficie de grafito se han aplicado algunos de los modelos comentados en el primer capítulo de esta parte. En la Figura 3.5 se muestran las representaciones adimensionales para los modelos de nucleación y crecimiento en 2 dimensiones (Modelo BFT) y 3 dimensiones (Modelo SH) para los datos del segundo máximo. Como se puede observar los datos experimentales se ajustan en mayor medida al modelo SH, en el caso de nucleación progresiva. Cabe indicar que el ajuste de los datos es muy bueno en dos casos, 30 s y 120 s de depósito. También se ha intentado utilizar el modelo MNHT, pero probablemente debido a la heterogeneidad de los soportes utilizados en los depósitos no ha sido posible obtener resultados satisfactorios con este modelo[8]. En cualquier caso y en vista de los ajustes obtenidos el tipo de nucleación y

crecimiento observados en el segundo proceso deben ser en 3 dimensiones y controlados por difusión, como ya fue observado anteriormente[7].

Una vez realizado el depósito en el electrodo de grafito, se extrae de la disolución con ácido hexacloroplatínico, se limpia bien con agua ultrapura, y se pasa a una célula con únicamente electrolito. En la Figura 3.6 se muestran los voltagramas obtenidos al barrer desde 0,06 V hasta 0,90 V. Los procesos correspondientes a la adsorción-desorción de hidrógeno y de aniones sobre la superficie de platino se observa claramente entre 0,06 y 0,50 V. El valor de área superficial específica, de carga eléctrica consumida durante el depósito asumiendo una eficiencia del 100 % y el valor de tamaño promedio de las partículas del platino, se muestran en la Tabla 3.2 en la que también se expresa la masa de platino depositada por área geométrica.

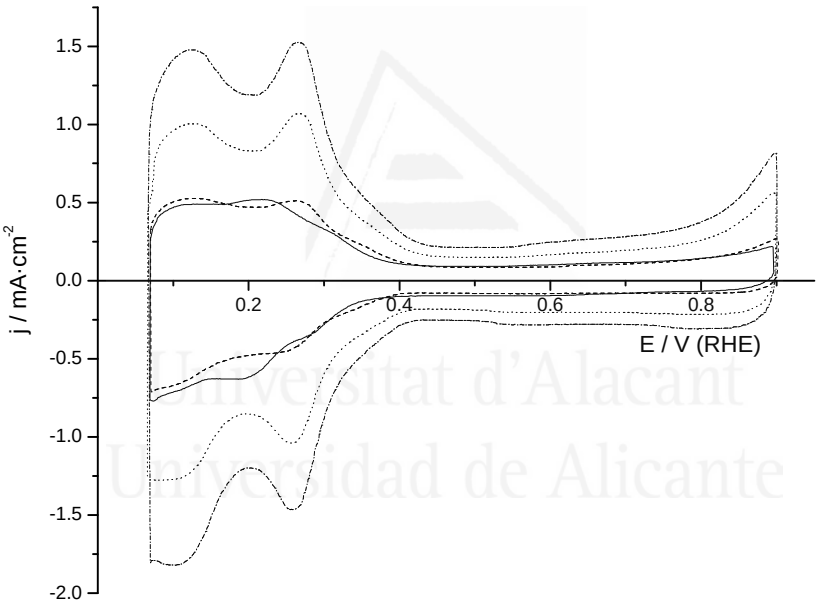


Figura 3.6: Voltagramas de los electrodos de Pt/Grafito obtenidos a 0,05 V y distintos tiempos de depósito: 30 s (línea continua), 60 s (línea discontinua), 90 s (línea punteada) y 120 s (línea alternando líneas y puntos) en 0,5 M H_2SO_4 y 50 $mV \cdot s^{-1}$.

Como se puede observar en la Tabla 3.2, en el caso de los depósitos entre 60 y 120 s, se produce una claro aumento del área superficial de platino conforme aumentamos el tiempo de depósito. Esto no se observa en el caso de 30 s, donde el área determinada es prácticamente similar al del caso de 60 s. El valor de carga consumida en ambos casos es muy similar, en cuanto a los valores de área específica, excepto en el

caso del depósito de 30 s, en el que se obtiene un valor prácticamente constante de 16 m^2/g, muy similar al máximo obtenido para tiempos más largos de depósito, al igual que ocurre con el tamaño promedio de partícula que es de 17 nm.

Tiempo depósito (s)	Carga (mC)	Masa depositada ($\mu g/cm^2$)	Área superficial específica (m^2/g)	Tamaño partícula voltametría (nm)	Tamaño partícula SEM (nm)
30	4,78	34,02	14,09	20	106±40
60	4,22	30,06	16,22	17	99±39
90	8,11	57,70	16,44	17	97±41
120	11,82	84,15	16,21	17	128±54

Tabla 3.2: Condiciones de obtención y características de los depósitos de Pt obtenidos sobre grafito variando el tiempo de depósito a 0,05 V.

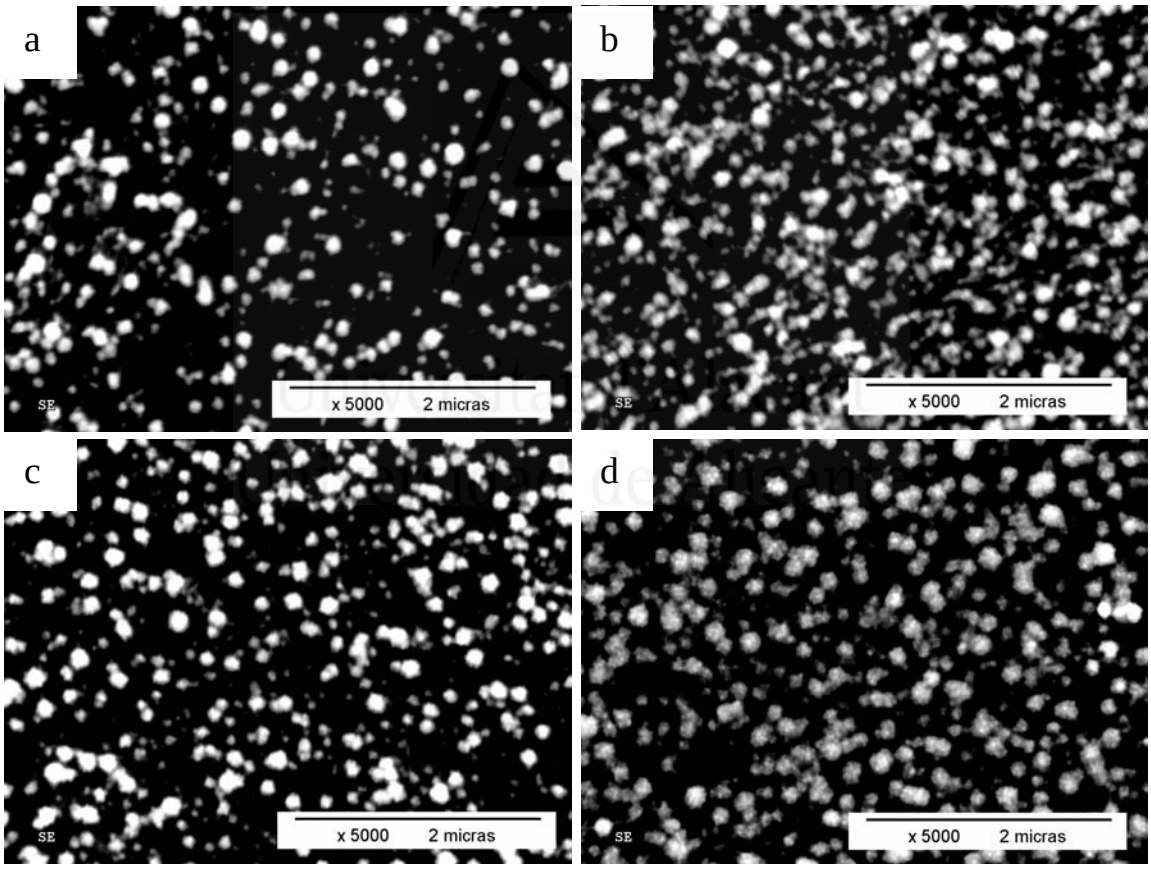


Figura 3.7: Imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido con 20000 aumentos de electrodos de Pt/Grafito tras realizar un salto de potencial durante a) 30 s, b) 60 s, c) 90 s y d) 120 s a 0,05 V.

La Figura 3.7 muestras las micrografías obtenidas por SEM de los depósitos a distintos tiempos, en este caso con 20000 aumentos, para tratar de tener una mayor

precisión a la hora de determinar el tamaño. Como se puede observar aunque se aumenta el tiempo de depósito no se observan grandes diferencias en el aspecto de las micrografías, solamente cuando el tiempo de depósito es 120 s, las partículas parecen tener una forma más globular. En todos los casos se observa una muy buena distribución de las partículas de platino apareciendo toda la superficie de grafito cubierta por partículas. Se observan partículas de distintos tamaños, lo que concuerda con la nucleación progresiva observada anteriormente, y en el caso del depósito de mayor tiempo parecen de tamaño ligeramente mayor. Los valores promedio de tamaño obtenidos se muestran en la Tabla 3.2. De nuevo, como pasó con los depósitos de 600 s de duración, el tamaño observado mediante SEM es mayor que el obtenido a partir de los calculados a partir del área superficial aunque se ha conseguido reducir el tamaño promedio de las partículas desde 400 a 100 nm.

En vista de lo anterior, reducir el tiempo de depósito es una opción si se busca reducir el tamaño promedio de partícula, aunque la masa depositada sea menor. Por ejemplo, la Tabla 3.3 resume las características de depósitos sobre carbón vítreo con un tiempo de depósito de 10 s. Como se puede observar en estas condiciones se consigue aumentar el área específica hasta 21,5 m^2/g y disminuir el tamaño de partícula hasta 13 nm utilizando como potencial de depósito 0,10 V, mientras que al utilizar valores de potencial por debajo de 0 V, se produce un gran consumo de carga, la mayor parte de ella en la generación de H_2 gas.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Potencial depósito (V)	**Carga (mC)**	**Masa depositada ($\mu g/cm^2$)**	**Área superficial específica (m^2/g)**	**Tamaño partícula (nm)**
-0,100	10,0	71,9	0,41	687
0,000	0,47	3,39	12,40	23
0,050	0,47	3,39	16,15	17
0,075	0,36	2,57	17,33	16
0,100	0,41	2,98	21,54	13
0,200	0,20	1,42	15,21	18

Tabla 3.3: Parámetros característicos de los depósitos obtenidos durante 10 s a diferentes potenciales sobre carbón vítreo.

Tiempo depósito (s)	Carga (mC)	Masa depositada ($\mu g/cm^2$)	Área superficial específica (m^2/g)	Tamaño partícula (nm)
10	0,41	2,98	21,54	13
8	0,51	3,65	20,82	13
6	0,26	1,87	25,47	11
5	0,12	0,68	20,06	14
4	0,26	1,87	16,73	17
2	0,14	1,01	17,26	16

Tabla 3.4: Parámetros característicos de los depósitos obtenidos durante distintos tiempos de depósito a 0,100 V sobre carbón vítreo.

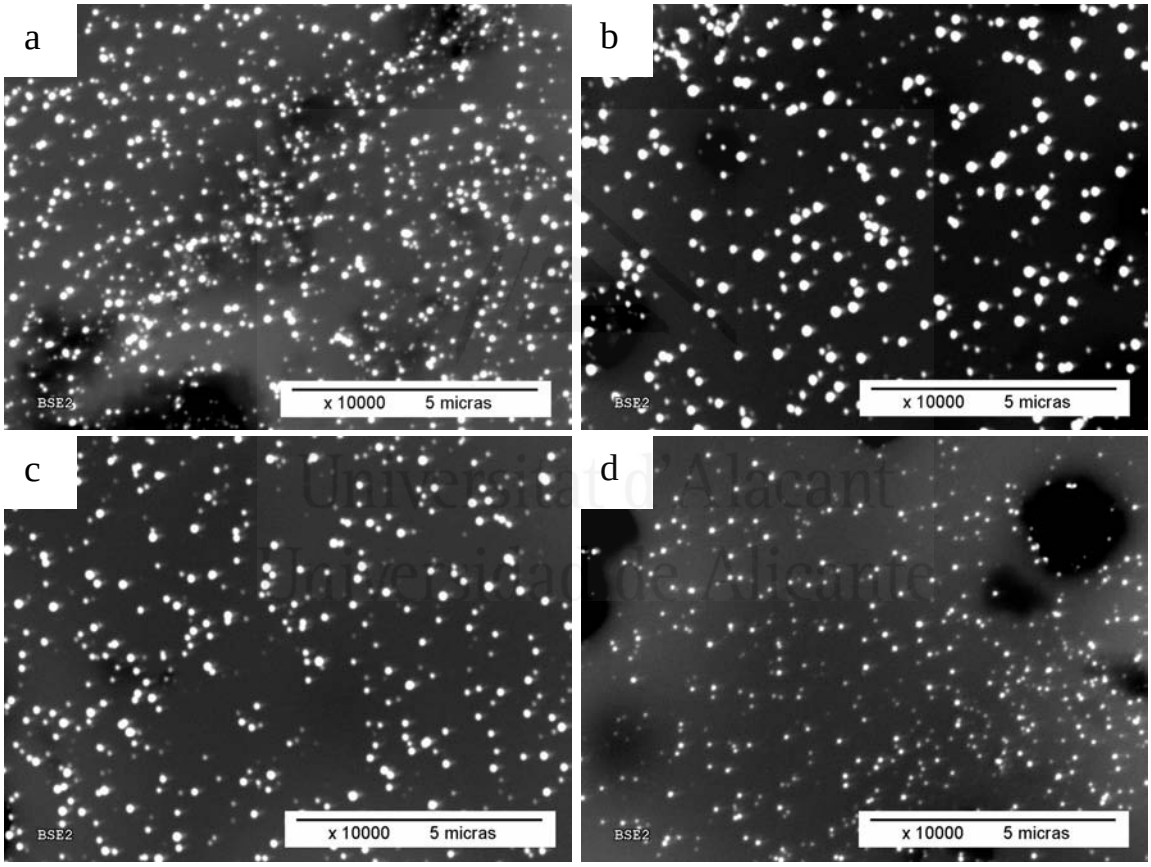


Figura 3.8: Micrografías obtenidas para electrodos Pt/CV obtenidos a 0,1 V y distinto tiempo a) 10 s, b) 6 s, c) 4 s y d) 2 s.

Tomando por tanto como potencial de depósito 0,10 V, si se continúa reduciendo el tiempo se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 3.4, donde llama la atención un máximo en el valor de área específica cuando el tiempo de depósito es 6 s, alcanzando los 25 m^2/g, y obteniendo un valor de diámetro de núcleo promedio de 11 nm. La Figura 3.8, muestras las micrografías obtenidas de algunos de los electrodos de

la Tabla 3.4. En este caso las imágenes se han obtenido utilizando los electrones retrodispersados, en vez de los electrones secundarios, para tener un mayor contraste en la imagen, debido a la diferencia de número atómico entre Pt y C. Los valores de tamaño obtenidos para estas imágenes son 114±35 nm para 10 s, 147±52 para 6s, 131±37 nm para 4s y 86±15 para 2 s. Como viene ocurriendo el valor de diámetro observado mediante microscopia sigue siendo superior al determinado asumiendo forma esférica de las partículas de los depósitos. Se observa claramente que al aumentar el tiempo de depósito aumenta el tamaño de partícula hasta 6 s, en 10 s se observa tamaños similares pero también la aparición de un mayor número de núcleos.

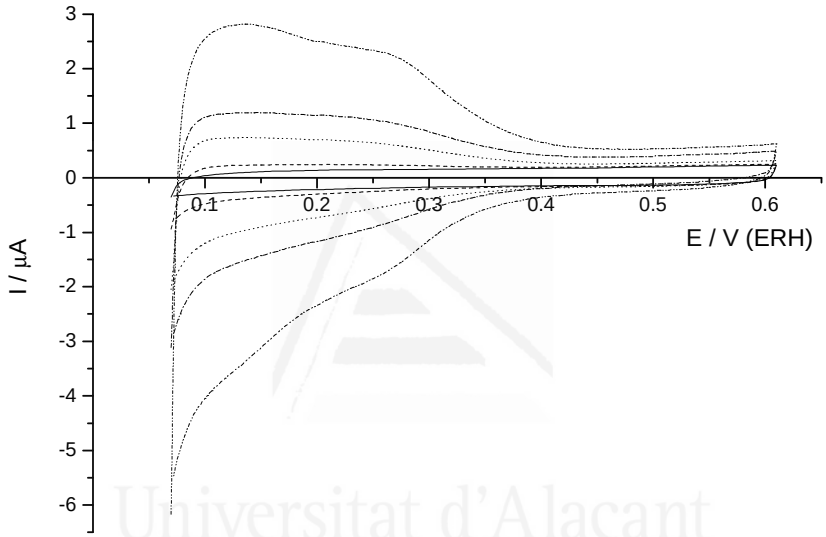


Figura 3.9: Voltagramas de un electrodo de carbón vítreo (línea continua) y los depósitos obtenidos mediante saltos consecutivos de un 1 s, 1 salto (línea discontinua), 2 saltos (línea punteada), 3 saltos (línea alternando línea y punto) y 4 saltos (línea alternando línea y 2 puntos) en 0,5 M H_2SO_4 y 50 $mV \cdot s^{-1}$.

Otra estrategia de depósito mediante pulsos simples, es la realización de varios pulsos consecutivos[9], obteniendo así, una mayor cantidad de núcleos de platino, puesto que cada vez que se realiza un pulso deben aparecen nuevos núcleos, aunque lógicamente los depósitos deben tener partículas de distinto tamaño. En este aspecto se realizó una prueba realizando 4 saltos de 1 s cada uno a un potencial de depósito de 0,1 V. Como se puede observar en la Figura 3.9, los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno no se observan en el primer salto, pero a medida que aumenta el número de saltos, aumenta considerable el área asociada a estos procesos (Tabla 3.5). Observando los valores de carga, inicialmente son muy bajos comparados con los anteriormente

obtenidos, y aunque el área específica va aumentando con el número de saltos, y el tamaño de las partículas disminuye, no mejoran los valores obtenidos anteriormente. En la Figura 3.10, se muestra una micrografía SEM del electrodo tras el cuarto salto, donde se puede observar, como la distribución de tamaño de partícula es muy ancha, con núcleos entre 50 y 250 nm, siendo estos últimos generados en los primeros saltos, y que han ido creciendo en los sucesivos saltos. El valor promedio determinado a partir de la micrografía es 152±69 nm.

Número salto	**Carga acumulada (mC)**	**Masa depositada ($\mu g/cm^2$)**	**Área superficial específica (m^2/g)**	**Tamaño partícula (nm)**
1	$7{,}69\cdot10^{-2}$	0,56	6,24	45
2	0,26	1,89	8.88	32
3	0,46	3,39	8,81	32
4	0,74	5,28	13,16	21

Tabla 3.5: Parámetros característicos de los depósitos obtenidos con saltos consecutivos a 0,100 V sobre carbón vítreo.

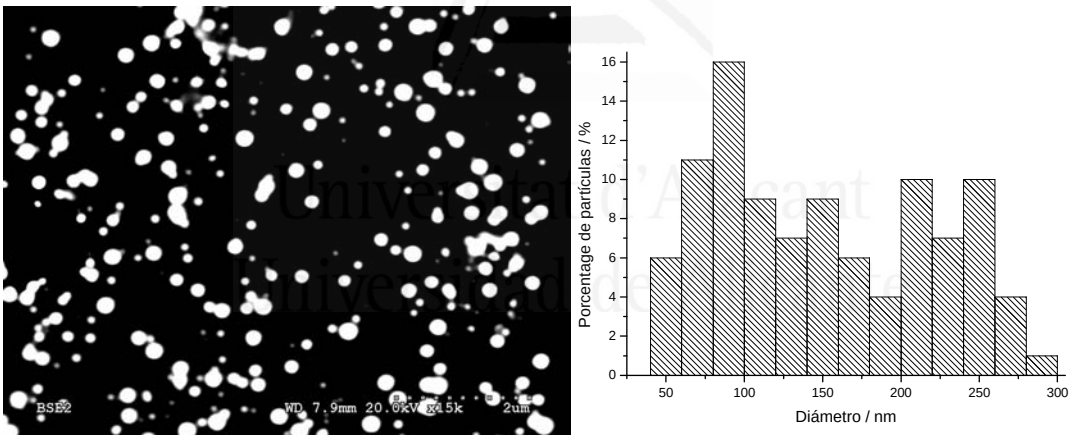


Figura 3.10: Micrografía e histograma obtenidos para un depósito obtenido mediante 4 saltos consecutivos de 1 s a 0,1 V sobre carbón vítreo.

3.1.1.2 Electrodepósito mediante doble salto de potencial.

Este procedimiento de depósito ha sido propuesto para obtener depósitos con menor dispersión en el tamaño de partícula, y también obtener una mayor cantidad de núcleos que mediante el procediendo normal de un único salto de potencial.[10,11] En este caso se realiza un primer salto de potencial hasta un valor donde el sobrepotencial de depósito sea más alto, obteniendo así una mayor cantidad de núcleos, procediendo seguidamente a cambiar, a un sobrepotencial más bajo, y así crecer los núcleos creados

en el primer salto. Por tanto si se aumenta el tiempo en el primer potencial, aumenta la densidad de partículas, se reduce el tamaño, pero aumenta la dispersidad de tamaño, mientras que si se aumenta el tiempo en el segundo potencial, debe aumentar el tamaño de partícula, llegando a poder producirse la coalescencia entre núcleos vecinos.

La Figura 3.11, muestra los cronoamperogramas obtenidos para un primer salto a -0,25 V y un segundo salto a 0,10 V, además se muestra el efecto de variar el tiempo del primer salto manteniendo constante el tiempo total de depósito. Tras el primer aumento de corriente al realizar el primer salto a -0,25 V, correspondiente a la carga de la doble capa se observa un aumento de la corriente, que podría estar relacionado con la generación de H_2, además de la reducción de Pt(IV) a Pt. Cuando se realiza el cambio de potencial a 0,10 V se observa que en función del tiempo transcurrido a 0,25 V, se produce una mayor oxidación, probablemente, de H_2 en la superficie de platino. Tras el máximo de la oxidación se observa una caída de la intensidad hacia 0, y según el caso seguir oxidando o volver a reducir.

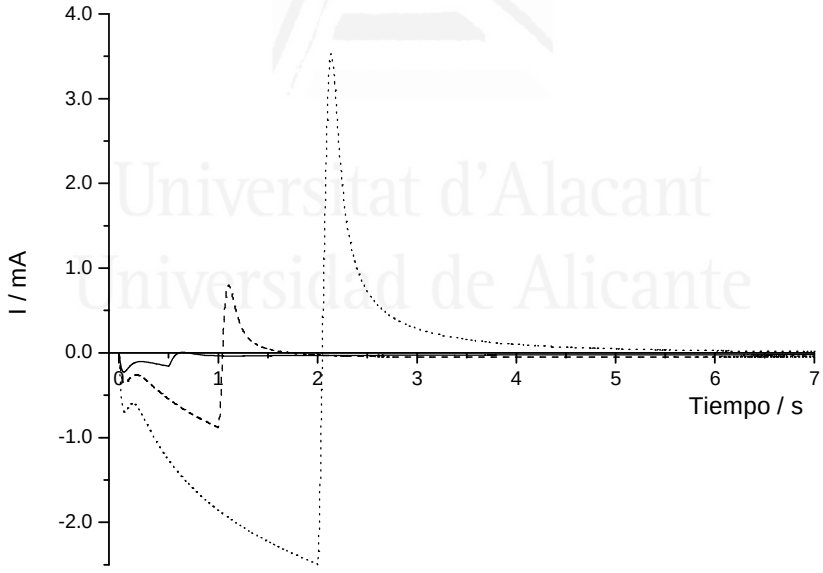


Figura 3.11: Cronoamperogramas de depósitos por doble salto de potencial, variando el primer tiempo, 0,5 s (línea continua), 1 s (línea discontinua) y 2 s (línea punteada) y tiempo total 7 s, tomando como primer potencial -0,25 V y el segundo 0,10 V, sobre carbón vítreo.

Los saltos de la Figura 3.11 se han empleado para determinar la duración óptima del primer salto, resumiendo las características de los depósitos así obtenidos en la

Tabla 3.6. Como se puede observar las características de los depósitos utilizando 0,5 s y 1 s son muy similares, aunque lo interesante del caso es que obtenemos los mismos valores de área específica y diámetro habiendo depositado más del doble de masa. Por lo que se utilizará como tiempo para el primer salto 1 s variando el potencial, mientras que la duración del segundo será 6 s manteniendo el potencial en 0,10 V.

Tiempo salto inicial (s)	Carga (mC)	Masa depositada ($\mu g/cm^2$)	Área superficial específica (m^2/g)	Tamaño partícula (nm)
0.5	0,23	1,68	21,36	13
1	0,66	4,71	21,87	13
2	2,16	15,4	11,84	24

Tabla 3.6: Parámetros característicos de los depósitos obtenidos por el procedimiento de doble salto variando el tiempo del salto inicial, tiempo total 7 s y potenciales -0,25 V y 0,10 V, respectivamente, sobre carbón vítreo.

Se han realizado depósitos a diferentes potenciales iniciales tanto sobre carbón vítreo como grafito, obteniéndose los datos de la Tabla 3.7. Como se puede observar en el caso del grafito, el depósito con mejores características es a -0,25 V, mientras que en el caso del carbón vítreo es a -0,15 V, obteniéndose en ambos casos un área específica y tamaño de partícula muy similares, en torno a 12 nm.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Material	Potenciales	Carga (mC)	Masa depositada ($\mu g/cm^2$)	Área superficial específica (m^2/g)	Tamaño partícula (nm)
Grafito	-0,35V	0,53	3,76	15,28	18
Grafito	-0,25V	0,72	5,15	22,46	12
Grafito	-0,15V	0,58	4,12	20,46	14
Grafito	0V	0,93	6,65	16,55	17
C. vítreo	-0,25V	1,19	8,51	17,71	16
C. vítreo	-0,15V	0,69	4,93	22,62	12
C. vítreo	0V	0,88	6,28	21,25	13

Tabla 3.7: Parámetros característicos de los depósitos obtenidos por el procedimiento de doble salto sobre grafito y carbón vítreo, aplicando distintos potenciales durante el primer salto, manteniendo 1 s de duración en el primer salto y 6 s a 0,10 V en el segundo salto.

La Figura 3.12 muestra las imágenes obtenidas por SEM y los histogramas de los dos depósitos comentados anteriormente. Como se puede observar se obtiene unos depósitos bien distribuidos sobre los soportes, siendo el tamaño promedio de las partículas observadas entorno a 36 nm. El valor de desviación estándar en ambos casos es 5 nm, muy bajo comparado con los obtenidos anteriormente mediante el procedimiento de salto simple, confirmando que mediante el procedimiento de doble salto se controla mejor el tamaño de los depósitos generados. Estas imágenes a los aumentos indicados fue posible tomarlas al diseñar un nuevo sistema de soporte de la muestra que mejora el contacto eléctrico y estabilidad de las muestras, utilizando además la señal de electrones secundarios en vez de retrodispersados puesto que el tamaño de la sonda de electrones retrodispersados es mayor que la de secundarios.

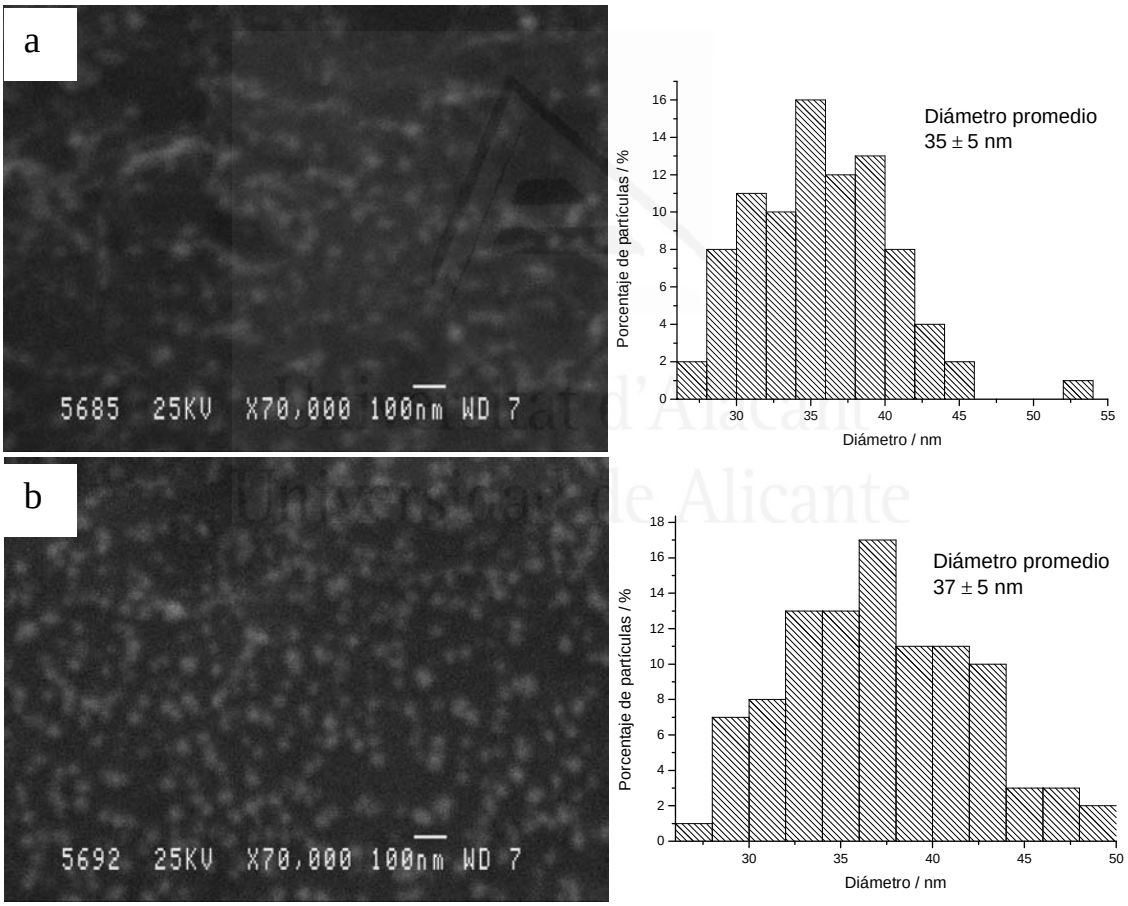


Figura 3.12: Micrografía y histograma de distribución de diámetro promedio de partículas de a) depósito sobre grafito 1s -0,25V + 6s 0,10V y b) depósito sobre carbón vítreo 1s -0,15V y 6s 0,10 V.

La Figura 3.13 muestra la comparación del tamaño promedio obtenidos a partir de las imágenes SEM y voltametría cíclica, para los distintos potenciales utilizados en el primer salto de potencial, en el procedimiento de doble salto. Las diferencias entre los valores calculados y los observados no son tan grandes como las observadas en el caso del salto simple.

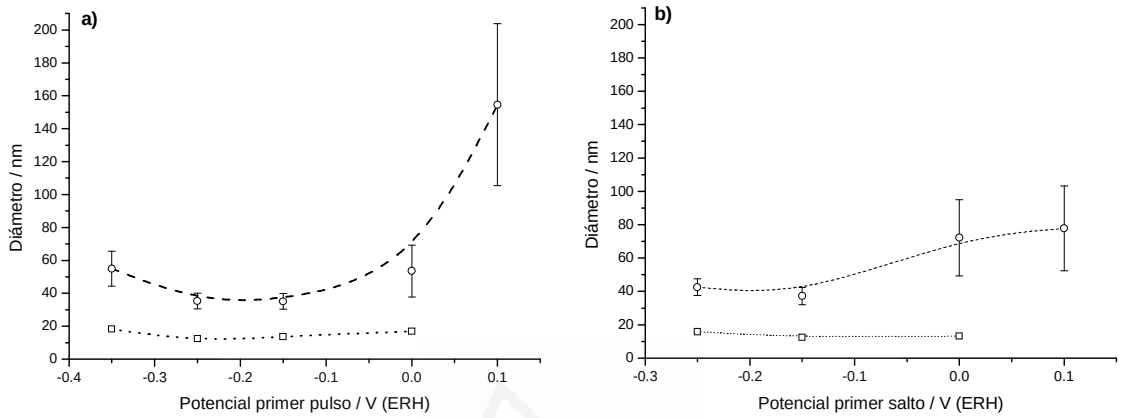


Figura 3.13: Evolución del tamaño de partícula en función del potencial del primer salto en los depósitos de doble salto, en a) Pt/grafito y b) Pt/carbón vítreo. (O) datos determinados mediante las imágenes de SEM y las barras verticales son la desviación estándar, mientras que (□) datos obtenidos a partir de voltametría cíclica.

3.1.1.3 Electrodepósito mediante múltiples saltos de potencial.

En este caso partiendo de un potencial en el que no se produce depósito se salta a un potencial en el que sí que ocurre pero durante un espacio de tiempo muy corto, en nuestro caso, se ha utilizado 5 ms, a ambos potenciales, de esta forma se alterna el potencial entre estos dos valores hasta un tiempo total de depósito. Así se debe generar una gran cantidad de núcleos puesto que estamos durante la mitad del tiempo total a un potencial en el que se generan, aunque cabe la posibilidad de los núcleos generados durante los primeros saltos puedan crecer en saltos sucesivos.

La Figura 3.14 muestra los cronoamperogramas obtenidos durante el depósito utilizando este procedimiento sobre carbón vítreo y como se puede observar el aspecto no es muy diferente de los cronoamperogramas hasta ahora obtenidos, si bien la corriente presenta una ondulación debido al cambio rápido entre ambos potenciales. Los cronoamperogramas tienen una primera zona donde se produce la carga de la doble capa

y el inicio de la nucleación, seguido de un proceso de nucleación cuando el potencial de depósito es 0 V, o dos procesos cuando es -0,15 V.

La Tabla 3.8 resume las características de los depósitos obtenidos mediante este procedimiento, obteniendo unos valores de área superficial inferiores y de tamaño de núcleo superiores a los obtenidos mediante los procedimientos anteriores, confirmados mediante microscopía SEM (Figura 3.15), donde para el depósito de programa -0,15 V 5ms / 0,80 V 5 ms se obtiene un valor de diámetro promedio de 45 nm superior a los 35 nm obtenidos anteriormente mediante el depósito de doble pulso, aunque hay que observar que una mayor cantidad de masa depositada en este caso, lo que indica un mayor crecimiento de los núcleos, pero no la generación de una mayor cantidad de núcleos.

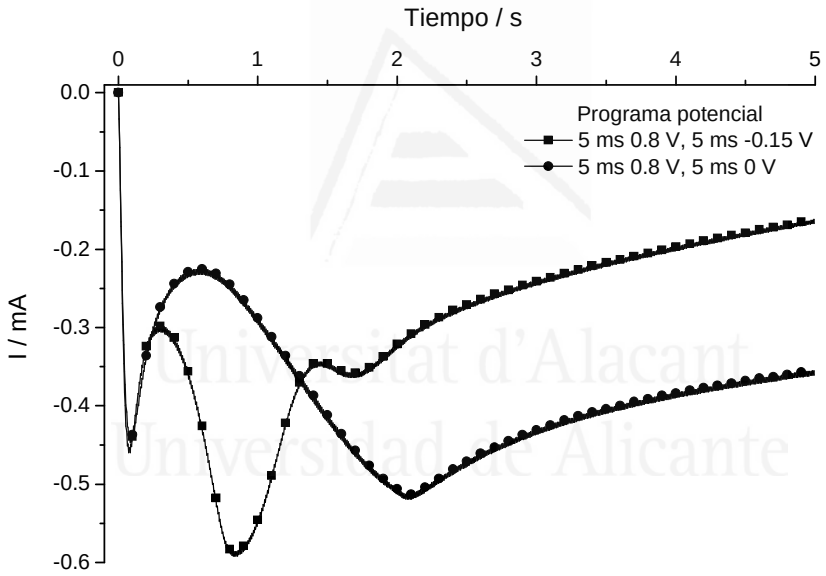


Figura 3.14: Cronoamperogramas obtenidos durante el depósito de Pt sobre carbón vítreo, mediante el procedimiento de múltiples saltos.

Programa potencial	Carga (mC)	Masa depositada ($\mu g/cm^2$)	Área superficial específica (m^2/g)	Tamaño partícula (nm)
-0,15 V 5ms / 0,80 V 5 ms	1,48	10,6	12,6	22
0 V 5 ms / 0,80 V 5 ms	1,94	13,8	5,5	51

Tabla 3.8: Parámetros característicos de los depósitos obtenidos por el procedimiento de múltiples saltos sobre carbón vítreo variando el potencial de depósito, tiempo total 5 s.

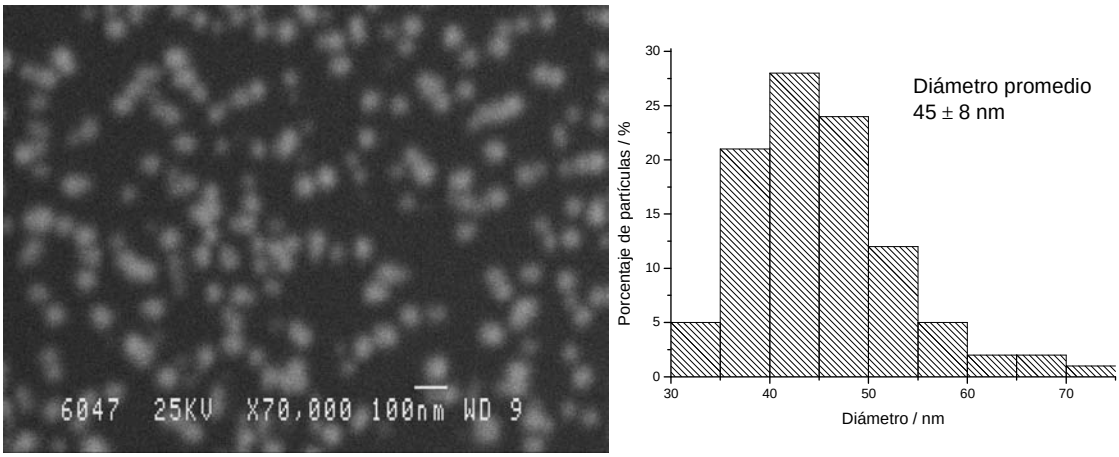


Figura 3.15: Micrografía e histograma obtenidos para una depósito mediante el procedimiento de múltiples saltos con el programa de potencial -0,15 V 5 ms / 0,80 V 5 ms, tiempo total 5 s sobre carbón vítreo.

3.1.1.4 Electrodepósito sobre carbón Vulcan XC72.

Hasta el momento el tamaño promedio de las partículas a partir de imágenes de SEM de los depósitos obtenidos mediante los diferentes procedimientos, siempre son mayores que los obtenidos a partir de voltametría cíclica. Con el fin de observar las partículas más pequeñas, se intentó preparar muestras para TEM, pero debido a la pequeña cantidad de platino depositada y el método de preparación de las muestras mediante raspado de la superficie del electrodo carbonoso sobre la que se había realizado el depósito, no permitieron obtener imágenes del platino depositado.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Para solventar este problema, se realizó un depósito de carbón Vulcan XC72 sobre el soporte de carbón vítreo y luego el depósito de platino utilizando los mismos procedimientos indicados anteriormente. De esta manera se pudieron obtener imágenes de los depósitos generados, como se puede observar en la Figura 3.16. El tamaño promedio calculado a partir de distintas imágenes de TEM para cada muestra, se encuentra entre 2-3 nm, por lo que mediante los métodos electroquímicos se obtiene una distribución muy ancha de tamaños de partícula. Las partículas observadas en SEM, corresponden a las partículas más grandes pudiendo estar en algunos casos formadas por aglomerados de partículas más pequeñas.

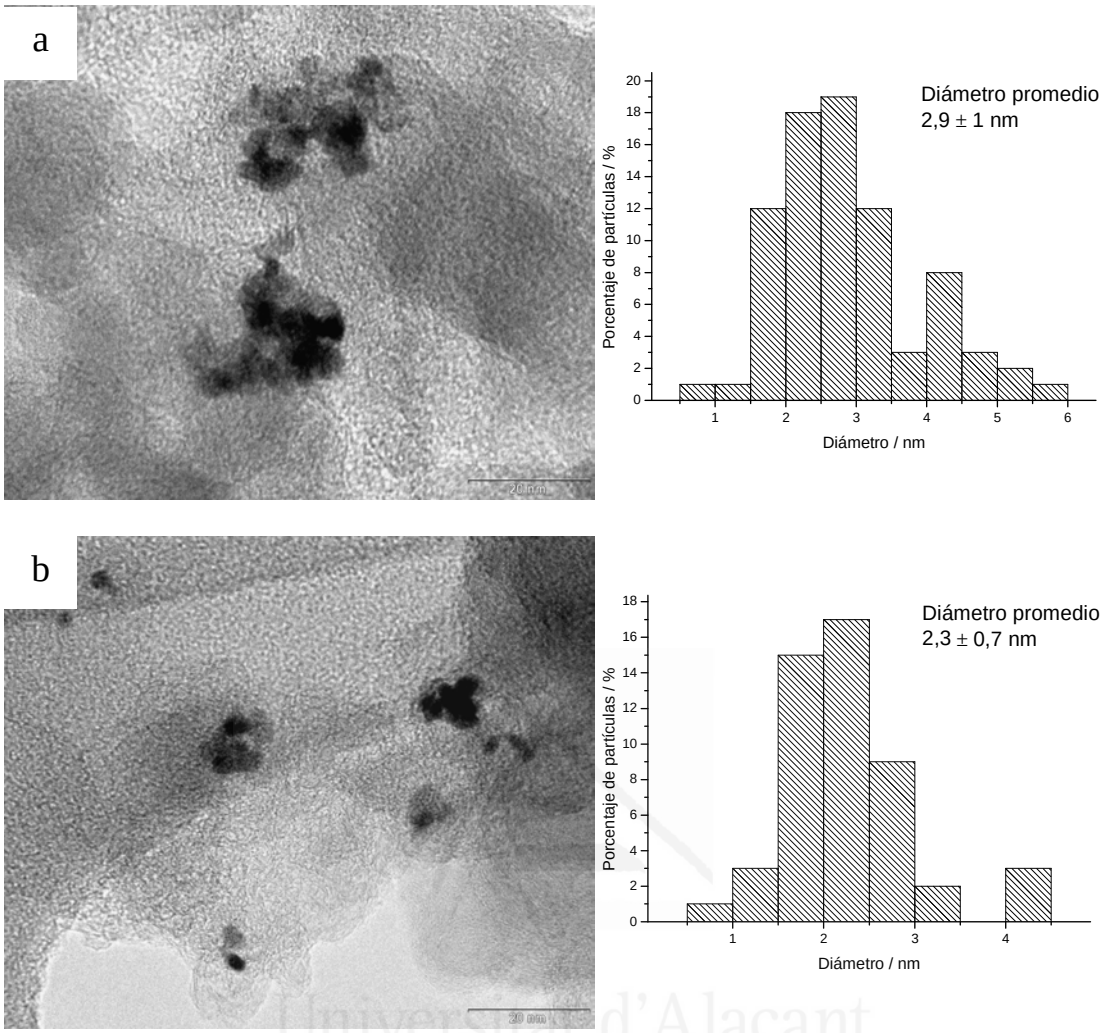


Figura 3.16: Micrografías mediante TEM e histogramas obtenidos de depósitos de platino sobre carbón Vulcan XC72 mediante distintos programas de potencial a) -0,15 V 1s y 0,10 V 6s b) -0,15 V 5 ms / 0,80 V 5 ms, tiempo total 5 s.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3.1.2 Electrodepósito sobre carbones modificados con polímeros conductores.

En esta sección se describirán los resultados obtenidos al realizar el depósito de Pt sobre electrodos de carbón vítreo y grafito modificados con polímeros conductores como polianilina y poli(o-aminofenol).

3.1.2.1 Determinación del espesor de los polímeros empleados.

En bibliografía es posible encontrar distintas referencias para determinar el espesor de una capa de polianilina[12-15] y poli(o-aminofenol)[16] depositados a partir de distintas concentraciones, medios y distintos soportes, por lo se ha optado por utilizar los experimentos de microbalanza de cuarzo presentados en el capítulo 4 de la primera

parte de esta Tesis. Para ello se ha relacionado la carga voltamétrica de los picos asociados al polímero, mediante la densidad de carga con la masa, como se puede observar en la Figura 3.17. Se ha utilizado la densidad de carga, puesto que en los experimentos de microbalanza se ha utilizado electrodos de platino y los electrodos que usaremos en esta sección son de carbón vítreo y grafito.

Finalmente, para determinar el espesor, se necesita el valor de la densidad, en bibliografía podemos encontrar distintos valores como 1,45 $g \cdot cm^{-3}$[17] ó 1,33 $g \cdot cm^{-3}$[18] para polianilina dopada con cloruro, pero se ha tomado 1,25 $g \cdot cm^{-3}$[18] determinado para polianilina base, puesto que nuestras medidas se realizan en estado reducido. En el caso del poli(o-aminofenol) hay menos referencias de su densidad en bibliografía, utilizándose 1,35 $g \cdot cm^{-3}$ a partir de la densidad del o-aminofenol 1,33 $g \cdot cm^{-3}$[19]. En cualquier caso los espesores determinados sólo se pueden considerar como aproximados en ambos casos.

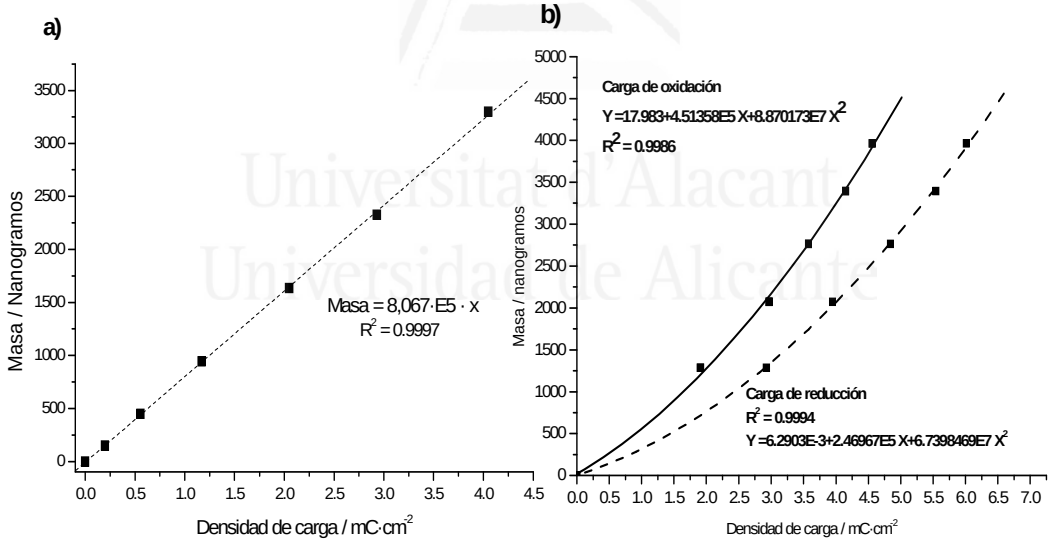


Figura 3.17: Masa depositada de a) polianilina en función de la carga voltamétrica de oxidación durante la polimerización, concentración 0,10 M, medio 0,5 M H_2SO_4 y límite superior de potencial 1,00 V y b) POAP en función de la carga voltamétrica durante la polimerización, concentración 0,1 M, límite superior de potencial 1,10 V, medio 0,5 M H_2SO_4

3.1.2.2 Electrodepósito de Pt sobre carbón vítreo modificado con PANI

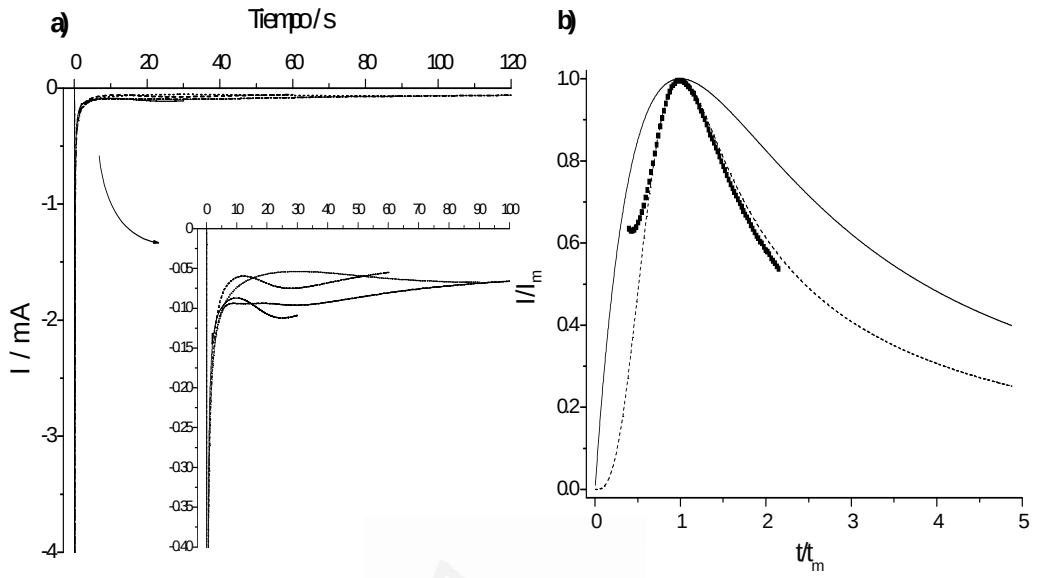


Figura 3.18: a) Cronoamperogramas obtenidos durante el depósito de Pt a 0,05 V sobre grafito modificado con PANI (400 nm) a distintos tiempos de depósito: 30 s (línea continua), 60 s (línea discontinua), 90 s (línea punteada) y 120 s (línea alternando líneas y puntos). b) Representación adimensional conforme al modelo de nucleación y crecimiento en 3 dimensiones controlado por difusión, para el depósito generados durante 60 s. En línea continua se representa el caso de nucleación instantánea y en línea discontinua la nucleación progresiva.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Como en el caso del depósito sobre electrodos no modificados, se comenzó utilizando el procedimiento de un único salto de potencial[20,21], desde 0,80 V a 0,05 V y tiempos de depósito que pueden considerarse largos, en concreto 120, 90, 60 y 30 s, sobre una película de polianilina de unos 400 nm de espesor. En la Figura 3.18.a se muestran los cronoamperogramas obtenidos durante el depósito de platino. Su aspecto es muy similar a los obtenidos sobre electrodos no modificados (Figura 3.4), con una primera zona de rápido aumento de la corriente y posterior decrecimiento, correspondiente a la carga de la doble capa y posiblemente la reducción del polímero, seguida de una zona donde se produce el crecimiento de los núcleos hasta llegar a un punto comienzan a solapar las zonas de difusión, disminuyendo la corriente. Este máximo en estas condiciones aparece a tiempos más superiores que cuando se realizó el depósito sin el polímero, lo que indica que la presencia del polímero cambia las características del depósito obtenido. La Figura 3.18.b muestra la representación

adimensional según el modelo de nucleación y crecimiento en 3D controlado por difusión para el depósito de 60 s, observándose el buen ajuste de los datos a una nucleación progresiva, lo que indica que el modo de nucleación y crecimiento es el mismo en presencia o ausencia de polímero a 50 mV.

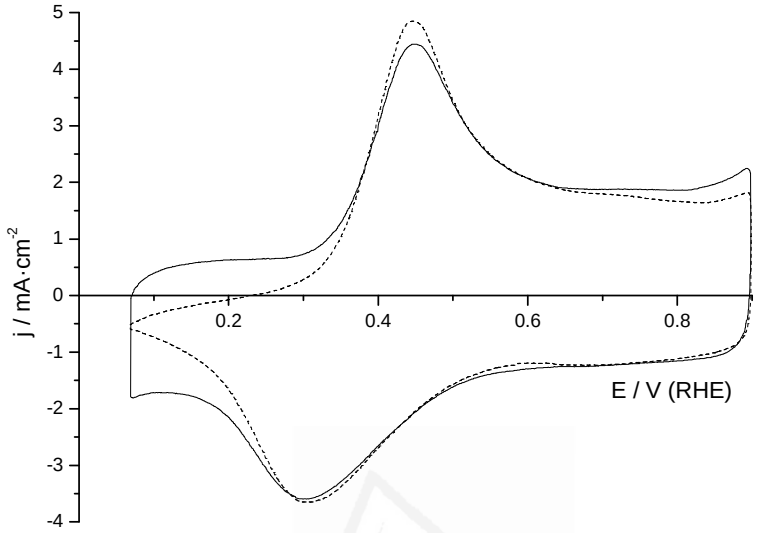


Figura 3.19: Voltagramas (línea discontinua) del electrodo de grafito modificado con PANI (400 nm) y (línea continua) tras el depósito de Pt a 0,05 V y 120 s en 0,5 M H_2SO_4 y 50 $mV \cdot s^{-1}$.

La determinación del área de platino de los depósitos formados se realizó a partir de la diferencia de carga de adsorción-desorción de hidrógeno en los voltagramas del electrodo de grafito modificado con el polímero antes y tras realizar el depósito entre 0,06 y 0,40 V, como se puede ver en la Figura 3.19, obteniendo los valores mostrados en la Tabla 3.9. Este procedimiento tiene el problema de que si la cantidad de platino es demasiado baja, y el polímero suficientemente espeso, los valores así calculados pueden no ser demasiado precisos, como ocurre en el caso del depósito de 30 s. Si comparamos los valores de área específica y tamaño de núcleo con los obtenidos en ausencia de polímero sobre el electrodo de carbón (Tabla 3.2) se obtienen valores menores de área superficial y mayores de diámetro de núcleo, confirmados también mediante las micrografías SEM de la Figura 3.20. En las micrografías se observa que el platino parece encontrarse en grandes núcleos, con valores promedio de 866±479 nm para el depósito de 60 s y 1,5±0,8 μm para el de 120 s, lo que parece indicar que la presencia de polianilina reduce el número de núcleos formados y aumenta el tamaño de partícula.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tiempo Salto (s)	Carga (mC)	Masa depositada ($\mu g/cm^2$)	Área superficial específica (m^2/g)	Tamaño partícula (nm)
30	4,58	32,7	1,3	216
60	5,30	37,8	13,7	21
90	7,54	53,7	10,5	27
120	11,04	78,6	8,0	35

Tabla 3.9: Parámetros característicos de los depósitos obtenidos mediante salto simple a 0,05 V sobre un electrodo de grafito modificado con una capa de 400 nm de PANI.

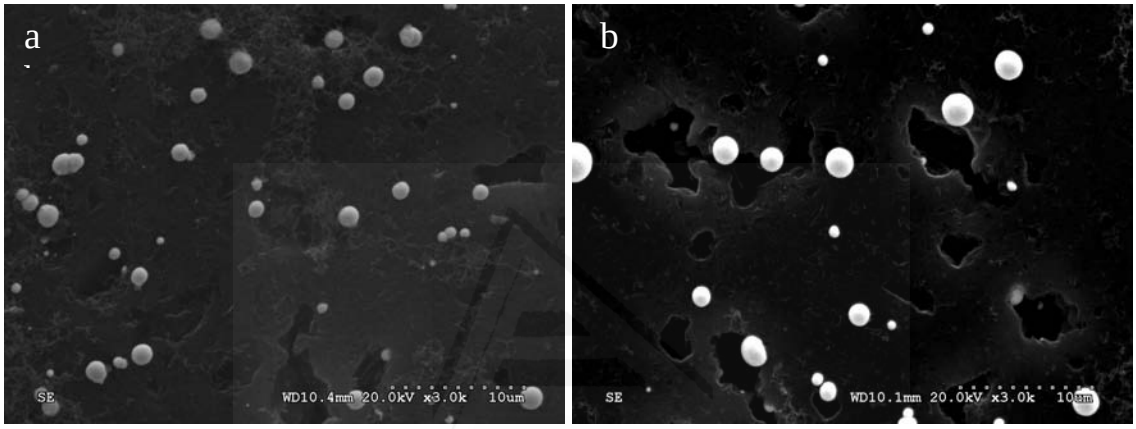


Figura 3.20: Micrografías obtenidas para depósitos de Pt sobre electros de grafito modificados con una película de PANI de 400 nm, a) 60 s y b) 120 s.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Si se reduce el espesor de la película de PANI a unos 130 nm, y se emplean distintos procedimientos y potenciales de depósito con un tiempo total de 30 s, se obtienen los cronoamperogramas de la Figura 3.21. Los cronoamperogramas de la Figura 3.21.a son muy similares a los obtenidos anteriormente en la Figura 3.18.a, y aunque no se muestra el mecanismo de nucleación y crecimiento continúa siendo en 3D controlados por difusión, como ya se observó en el caso de películas de PANI de mayor espesor. En el caso de la Figura 3.21.b, al realizarse el depósito mediante el procedimiento de doble salto, se obtienen cronoamperogramas característicos de este tipo de programa de potencial (Figura 3.11) pero en este caso incluso utilizando -0.25 V durante el primer pulso de potencial, no se observa un desprendimiento de H_2 gas tan importante como cuando se empleó este procedimiento al realizar el depósito de Pt en ausencia de la película de PANI. La Tabla 3.10 muestra los parámetros característicos de los depósitos obtenidos. Los valores de área específica y tamaño promedio de las

partículas mejoran los valores de la Tabla 3.9, como era de esperar al utilizar tiempos de depósito más cortos el tamaño de partícula también disminuye. Los valores obtenidos mediante doble salto son mejores, en general, que los obtenidos mediante salto simple, consiguiendo un valor promedio de diámetro de 16 nm mediante voltametría y cercano a 100 nm mediante SEM, cercano a los mejores valores obtenidos en ausencia de la película de polímero, pero no menor, presentando una buena dispersión de las partículas sobre la superficie en algunos casos como se puede observar en la Figura 3.22.

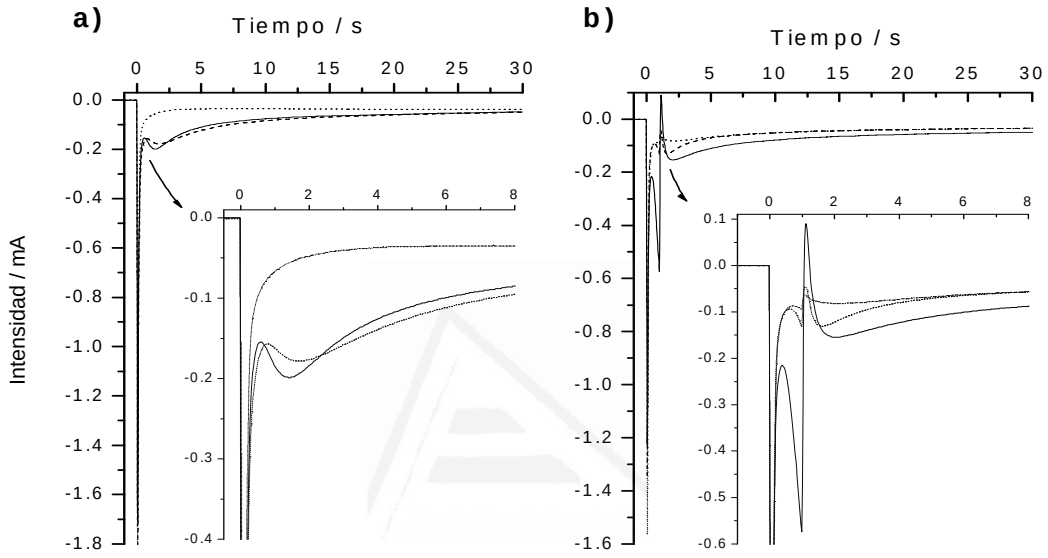


Figura 3.21: Cronoamperogramas obtenidos durante el depósito de Pt sobre un electrodo de carbón vítreo modificado con una película de PANI de 130 nm, mediante distintos programas de potencial a) salto simple a 0,05 V (línea continua), 0,10 V (línea discontinua) y 0,20 V (línea punteada) y b) salto doble, 1 s -0,25 V / 30 s 0,10 V (línea continua), 1 s -0,15 V / 30 s 0,10 V (línea discontinua) y 1 s 0 V / 30 s 0,10 V (línea punteada).

Características salto	Carga (mC)	Masa depositada (μg/cm^2)	Área superficial específica (m^2/g)	Tamaño partícula voltametría (nm)	Tamaño partícula SEM (nm)
30 s 0,05V	2,60	18,6	11,8	24	162±71
30 s 0,10 V	2,75	19,6	16,3	17	129±50
30 s 0,20 V	1,33	9,5	8,0	35	422±138
1 s -0,25 V / 30 s 0,1 V	2,60	18,6	17,1	16	134±35
1 s -0,15 V / 30 s 0,1 V	1,76	12,6	17,3	16	116±28
1 s 0 V / 30 s 0,1 V	1,70	12,1	14,5	19	287±79

Tabla 3.10: Parámetros característicos de los depósitos obtenidos mediante distintos potenciales y procedimientos de depósito sobre un electrodo de carbón vítreo modificado con una capa de 130 nm de PANI.

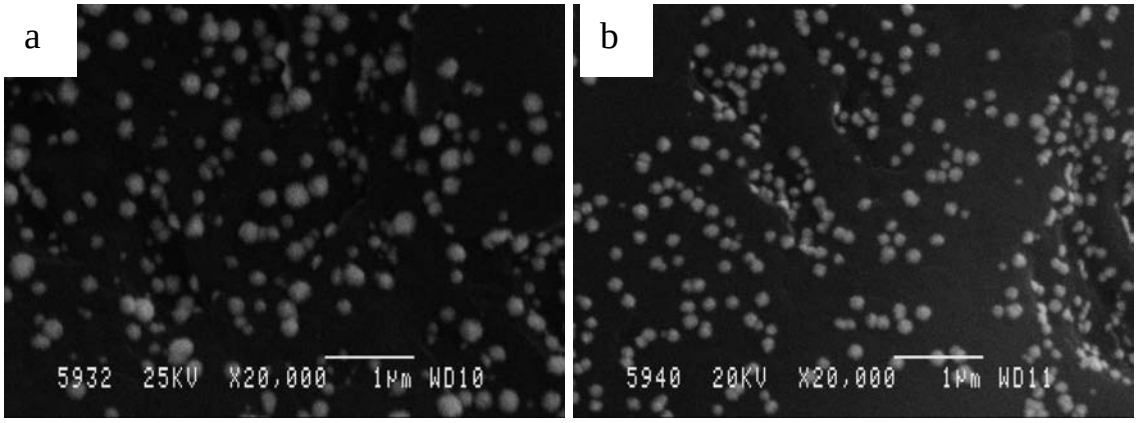


Figura 3.22: Micrografías SEM obtenidas para depósitos de Pt sobre electrodos de carbón vítreo modificado por una capa de PANI de 130 nm a) 30 s 0,1 V y b) 1 s -0,15 V 30 s 0,1 V.

En el caso de los depósitos en ausencia de película de polímero, los mejores depósitos se obtuvieron utilizando tiempos cortos de depósito, por ello, manteniendo el espesor de PANI en 130 nm, se ha reducido el tiempo de depósito del segundo pulso hasta 6 s, obteniendo los depósitos de las características mostradas en la Tabla 3.11. Curiosamente los valores de área específica y diámetro promedio de núcleo obtenidos son prácticamente los mismos que los obtenidos cuando el tiempo de depósito durante el segundo pulso era 30 s.

Universitat d'Alacant

Características salto	Carga (mC)	Masa depositada ($\mu g/cm^2$)	Área superficial específica (m^2/g)	Tamaño partícula (nm)
1 s -0,25 V / 6 s 0,1 V	0,50	3,6	16,1	17
1 s -0,15 V / 6 s 0,1 V	0,52	3,7	17,7	16
1 s 0 V / 6 s 0,1 V	0,40	2,9	10,7	26

Tabla 3.11: Parámetros característicos de los depósitos obtenidos mediante doble salto variando el potencial del primer pulso sobre un electrodo de carbón vítreo modificado con una capa de 130 nm de PANI.

3.1.2.3 Electrodepósito de Pt sobre carbón vítreo modificado con POAP

En el caso de los depósitos sobre electrodos de carbón modificados con películas de POAP se comenzó con saltos simples[22] a 0,05 V de duración 30 s, 60 s, 90 s y 120 s a 0,05 V, sobre un electrodo de grafito modificado con una película de POAP de 300 nm, como se hizo con PANI.

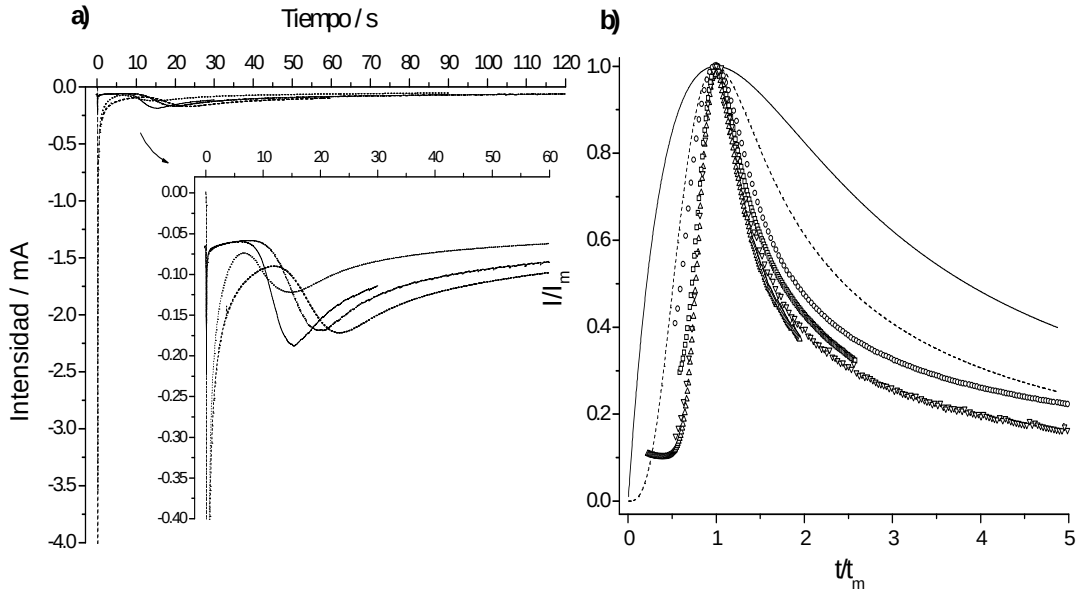


Figura 3.23: a) Cronoamperogramas obtenidos durante el depósito de Pt a 0,05 V sobre grafito modificado con POAP (300 nm) a distintos tiempos de depósito: 30 s (línea continua), 60 s (línea discontinua), 90 s (línea punteada) y 120 s (línea alternando líneas y puntos). b) Representación adimensional conforme al modelo de nucleación y crecimiento en 3D controlado por difusión, para los depósitos anteriores: (Δ) 30 s, (□) 60 s, (O) 90 s y (∇) 120 s. En línea continua se representa el caso de nucleación instantánea y en línea discontinua la nucleación progresiva.

La Figura 3.23.a muestra los cronoamperogramas obtenidos durante la generación de los depósitos, mostrando todos ellos el aspecto característico correspondiente a este tipo de procedimiento de depósito, con la primera zona correspondiente a la doble capa junto a la reducción de la película de polímero y un máximo en la segunda zona donde se produce el solapamiento de las zonas de difusión de los núcleos. A diferencia de los depósitos sobre electrodos modificados con PANI, aquí ese máximo se observa claramente en todos los depósitos, entre los 15 y 20 s. La Figura 3.23.b muestra la representación adimensional según el modelo de nucleación y crecimiento en 3 dimensiones controlado por difusión de los depósitos anteriores. En todos los casos los datos experimentales se sitúan fuera de la zona de los 2 casos límite de nucleación progresiva o instantánea, habiendo sido esto ya observado en el caso de depósitos de Ag sobre electrodos de modificados con POAP[23] cuando el sobrepotencial de depósito era suficientemente grande, como en este caso.

Como en el caso de los depósitos de Pt sobre electrodos de grafito modificados con PANI, el área superficial del depósito se pudo determinar a partir de la diferencia de

carga voltamétrica entre los voltagramas del electrodo modificado con la película de POAP antes y después del depósito, como se puede muestra en la Figura 3.24, obteniendo así los datos de la Tabla 3.12, que son comparables a los valores de área específica y diámetro promedio de núcleo obtenidos en ausencia de la capa de polímero (Tabla 3.2) y mejores que cuando se modificó con la película de PANI. La Figura 3.25 muestra las micrografías obtenidas por SEM para los depósitos de 60 y 120 s, observándose una mejor dispersión del platino sobre el electrodo si se compara con los depósitos sobre PANI, con valores promedios de diámetro 137±92 nm y 282±155 nm respectivamente.

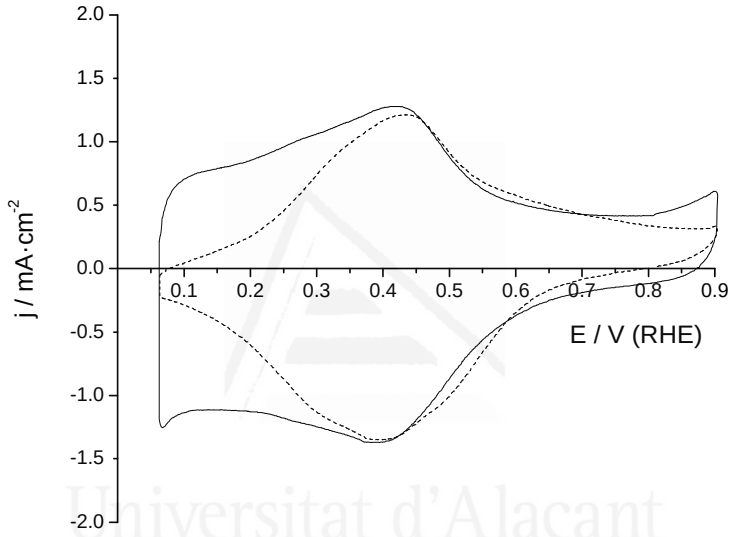


Figura 3.24: Voltagramas (línea discontinua) del electrodo de grafito modificado con POAP (300 nm) y (línea continua) tras el depósito de Pt a 0,05 V y 60 s en 0,5 M H_2SO_4 y 100 $mV \cdot s^{-1}$.

Tiempo salto (s)	Carga (mC)	Masa depositada ($\mu g/cm^2$)	Área superficial específica (m^2/g)	Tamaño partícula (nm)
30	3,58	25,5	13,9	20
60	8,40	59,8	11,2	25
90	7,65	54,5	18,5	15
120	10,62	75,6	15,8	18

Tabla 3.12: Parámetros característicos de los depósitos obtenidos mediante salto simple a 0,05 V sobre un electrodo de grafito modificado con una capa de 300 nm de POAP.

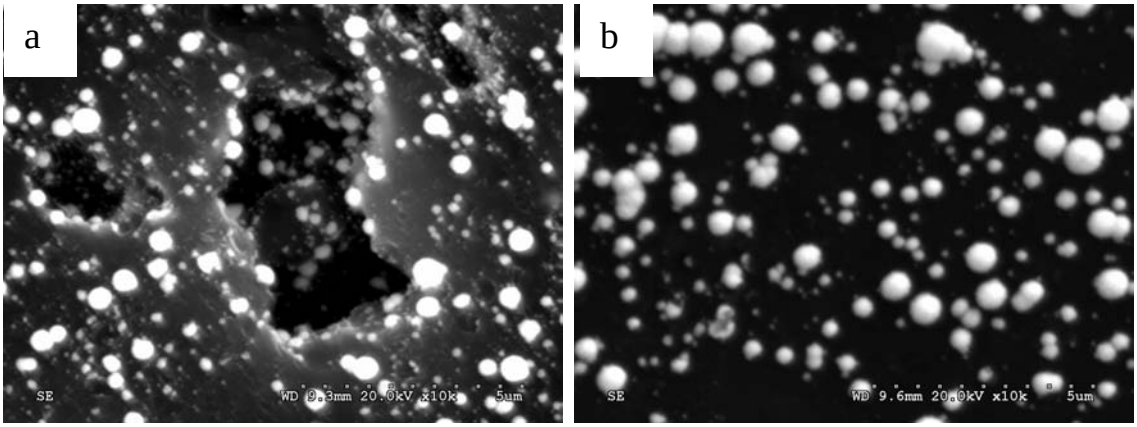


Figura 3.25: Micrografías obtenidas para depósitos de Pt sobre electros de grafito modificados con una película de POAP de 300 nm, a) 60 s y b) 120 s.

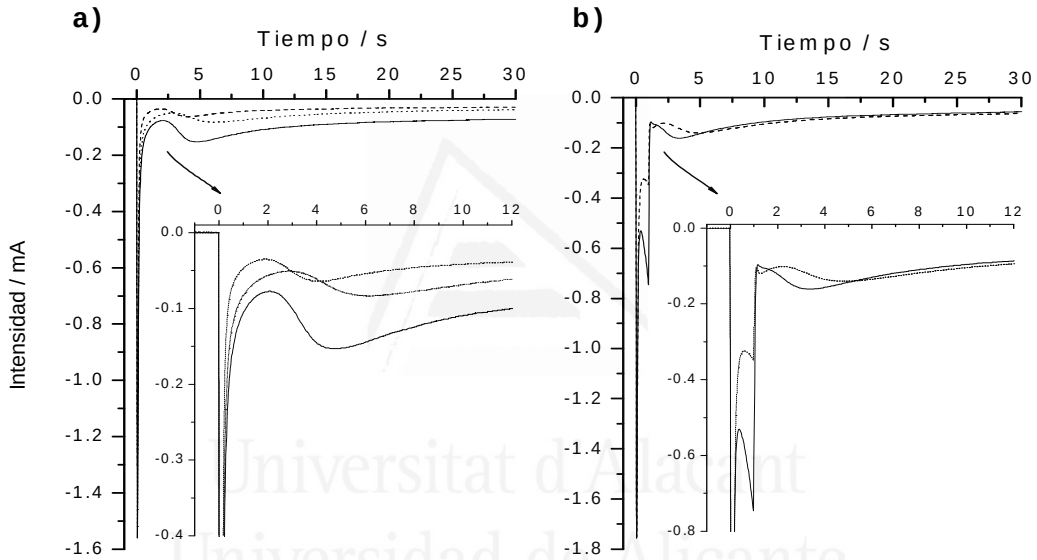


Figura 3.26: Cronoamperogramas obtenidos durante el depósito de Pt sobre un electrodo de carbón vítreo modificado con una película de POAP de 130 nm, mediante distintos programas de potencial a) salto simple a 0 V (línea continua), 0,05 V (línea discontinua) y 0,1 V (línea punteada) y b) salto doble, 1 s -0,25 V / 30 s 0,10 V (línea continua) y 1 s -0,15 V / 30 s 0,10 V (línea discontinua)

Se realizaron depósitos de 30 s de duración, reduciendo el espesor de película de POAP a 130 nm, empleando los procedimientos de salto simple y doble, para obtener valores de diámetro promedio menores. La Figura 3.26 muestra los cronoamperogramas obtenidos en este caso. La Figura 3.26.a muestra los cronoamperogramas correspondientes a saltos simples a distintos potenciales, con el mismo aspecto de la Figura 3.23.a, y al realizar las representaciones adimensionales para determinar el posible mecanismo de nucleación y crecimiento se obtiene el mismo aspecto de la

Figura 3.24.b, incluso para el salto a 0,10 V, donde el sobrepotencial es ligeramente inferior, al empleado allí. La Figura 3.23.b muestra los cronoamperogramas obtenidos al realizar el depósito de Pt mediante el procedimiento de doble salto, y a diferencia de lo observado hasta el momento, incluso hasta en el valor de potencial más negativo, aquí no se observa la oxidación de H_2, al realizar el segundo salto al potencial más positivo empleado (0,10 V).

Características salto	Carga (mC)	Masa depositada ($\mu g/cm^2$)	Área superficial específica (m^2/g)	Tamaño partícula voltametría (nm)	Tamaño partícula SEM (nm)
30 s 0 V	3,14	22,4	9,1	31	157±106
30 s 0,05 V	1,36	9,7	16,1	17	307±120
30 s 0,10 V	1,91	13,7	14,9	19	295±102
1 s -0,25 V / 30 s 0,1 V	3,33	23,8	14,9	19	199±85
1 s -0,15 V / 30 s 0,1 V	3,28	23,5	14,7	19	233±111

Tabla 3.13: Parámetros característicos de los depósitos obtenidos mediante distintos potenciales y procedimientos de depósito sobre un electrodo de carbón vítreo modificado con una capa de 130 nm de POAP.

La Tabla 3.13 muestra los valores de las propiedades utilizadas para caracterizar los depósitos obtenidos con tiempo de depósito de 30 s y variar el potencial de salto, como se puede observar al compararlos con los valores de la Tabla 3.12, los valores de área específica y tamaño de núcleo son muy similares. Al igual que ocurría con la PANI, al reducir el espesor del polímero se produce una disminución en el tamaño de partícula. El procedimiento de doble pulso tampoco supone una mejora sustancial en los valores obtenidos, y si se reduce más el tiempo de depósito hasta los 6 s para el segundo pulso de potencial, (Tabla 3.14) tampoco se observa una reducción del tamaño de núcleo, utilizando los mismos valores de potencial.

Características salto	Carga acumulada (mC)	Masa depositada ($\mu g/cm^2$)	Área superficial específica (m^2/g)	Tamaño Partícula (nm)
1 s -0,25 V / 6 s 0,1 V	0,47	3,3	15,3	18
1 s -0,15 V / 6 s 0,1 V	1,26	9,0	11,0	26
1 s -0 V / 6 s 0,1 V	0,48	3,6	3,3	84

Tabla 3.14: Parámetros característicos de los depósitos obtenidos mediante doble salto variando el potencial del primer pulso sobre un electrodo de carbón vítreo modificado con una capa de 130 nm de POAP.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3.2 Electrooxidación de metanol

En este apartado se ha determinado la actividad catalítica para la reacción de oxidación de metanol de los distintos depósitos de Pt obtenidos en este capítulo, para ello se han realizado experimentos de voltametría cíclica en un disolución 0,1 M CH_3OH y 0,5 M H_2SO_4 a 0,01 $V \cdot s^{-1}$, como los mostrados en la Figura 3.27, donde se observan los picos de oxidación alrededor de 0,82 V durante el barrido positivos y 0,76 V durante el barrido negativo, siendo el potencial de inicio de la oxidación 0,49 V para el carbón vítreo y 0,55 V para el grafito. La actividad catalítica se calcula a partir del valor del máximo de corriente durante el tercer barrido, por gramo de Pt depositado. La Tabla 3.15, muestra los valores de actividad catalítica para los distintos procedimientos de depósito sobre carbón vítreo y grafito.

Tipo depósito	**Características**	**Superficie**	**Tamaño promedio depósito (nm)**	**Actividad catalítica (A/g_{Pt})**
Salto simple	0,10 V 6 s	Carbón vítreo	24	23,3
Salto simple	0,05 V 6 s	Carbón vítreo	24	15,0
Salto simple	0 V 6 s	Carbón vítreo	20	15,6
Salto simple	0,10 V 6 s	Grafito	13	18,3
Salto simple	0,05 V 6 s	Grafito	17	14,4
Salto simple	0 V 6 s	Grafito	22	14,5
Doble salto	-0,25 V 1 s / 0,10 V 6 s	Carbón vítreo	16	47,5
Doble salto	-0,15 V 1 s / 0,10 V 6 s	Carbón vítreo	12	68,0
Doble salto	0 V 1 s / 0,10 V 6 s	Carbón vítreo	21	61,9
Doble salto	-0,35 V 1 s / 0,10 V 6 s	Grafito	18	16,4
Doble salto	-0,25 V 1 s / 0,10 V 6 s	Grafito	13	40,4
Doble salto	-0,15 V 1 s / 0,10 V 6 s	Grafito	14	49,3
Doble salto	0 V 1 s / 0,10 V 6 s	Grafito	17,	42,3
Múltiples saltos	- 0,15 V 5 ms / 0,80 V 5ms (5 s)	Carbón vítreo	13	55,5
Múltiples saltos	0 V 5 ms / 0,80 V 5 ms (5 s)	Carbón vítreo	52	16,1
Múltiples saltos	- 0,15 V 5 ms / 0,80 V 5ms (5 s)	Grafito	18	28,3

Tabla 3.15: Valores de actividad catalítica para la oxidación de metanol para distintos depósitos generados sobre carbón vítreo o grafito por distintos procedimientos.

Como se puede observar los mejores valores de actividad se obtienen para el procedimiento de doble salto sobre ambos electrodos, en concreto utilizando 1 s a -0,15 V y posteriormente 6 s a 0,10 V, con actividades de 68,0 y 49,3 A/g_{Pt} para carbón vítreo y grafito, respectivamente, y se corresponden con los mayores valores de área superficial específica de Pt depositado. Estos valores son similares o superiores a los obtenidos por otros autores en condiciones similares[24], en depósitos sobre nanotubos de carbono[25-27] o depósitos sobre diamante dopado con boro[9], teniendo en cuenta las distintas velocidades y concentraciones de metanol con las que se han determinado los valores de actividad.

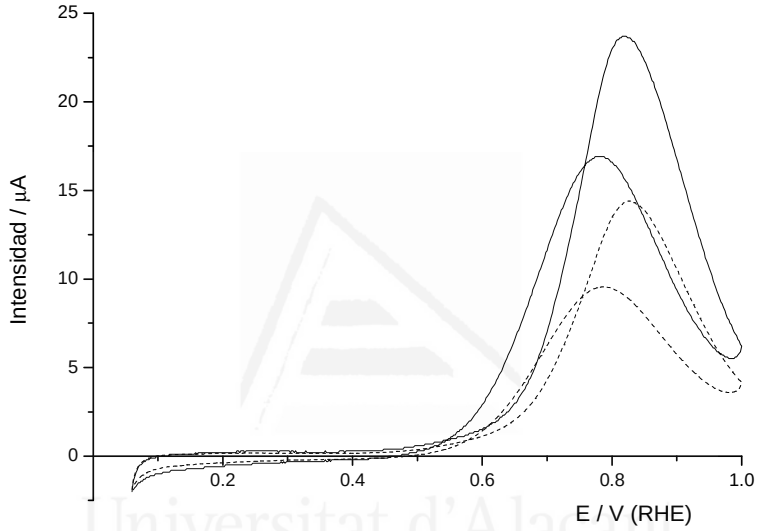


Figura 3.27: Voltagramas de oxidación de metanol obtenidos para dos depósitos sobre carbón vítreo (línea continua) y grafito (línea discontinua) empleando el procedimiento de doble pulso de potencial, 0,1 M CH_3OH + 0,5 M H_2SO_4 a 10 $mV \cdot s^{-1}$.

La Figura 3.28 muestra la actividad catalítica frente al tamaño promedio de las partículas de los depósitos generados por los diferentes procedimientos. Como se puede observar, la actividad catalítica aumenta conforme disminuye el tamaño de las partículas de platino, como fue anteriormente observado por otros autores, que determinaron un diámetro óptimo entre 3 y 10 nm[28,29]. En general los depósitos sobre carbón vítreo presentan mejores valores de actividad que los generados sobre grafito, este hecho, sugiere la posibilidad de que la estructura superficial del Pt pueda ser diferente y que exista un efecto de la estructura del soporte.

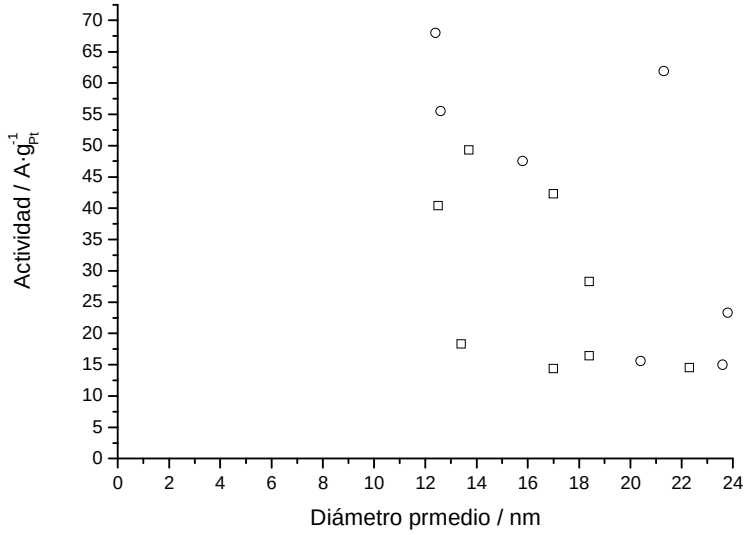


Figura 3.28: Relación entre el tamaño de partícula y actividad catalítica en la oxidación de metanol de (□) Pt/grafito y (O) Pt/carbón vítreo.

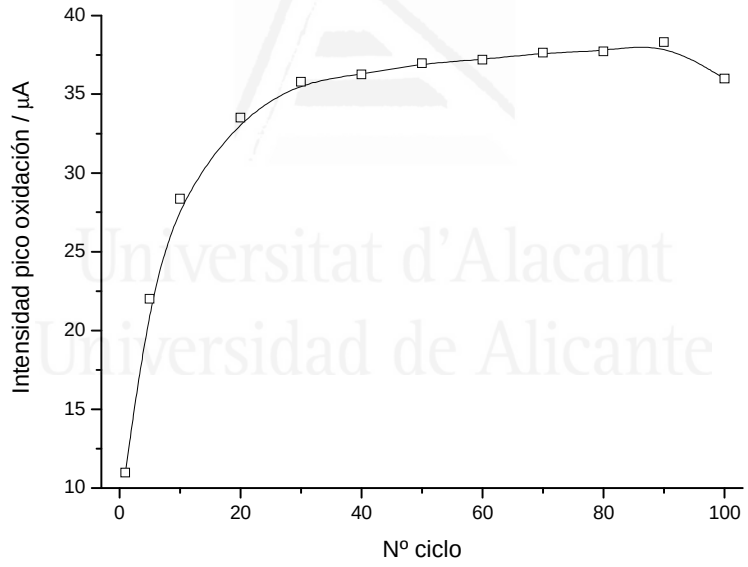


Figura 3.29: Evolución de la intensidad del pico de oxidación de metanol con el número de ciclos para un electrodo de carbón vítreo con un depósito de Pt de 1 s -0,15 V / 6 s 0,1 V.

La Figura 3.29 muestra la evolución de la intensidad del pico de oxidación de metanol con el número de ciclos, mostrando que la intensidad del pico aumenta durante los primeros ciclos de oxidación, como ya fue observado por otros autores[26, 30], aumentando en nuestro caso hasta cerca del ciclo número noventa.

La Figura 3.30 muestra el estado inicial y final del electrodo tras realizar 100 ciclos de oxidación hasta 1 V. Se observa que no hay un aumento en el tamaño de las partículas apreciable, pero si se observa una disminución en la cantidad de Pt, lo que puede explicar el decaimiento en el valor de intensidad en el pico de oxidación hacia el final del experimento.

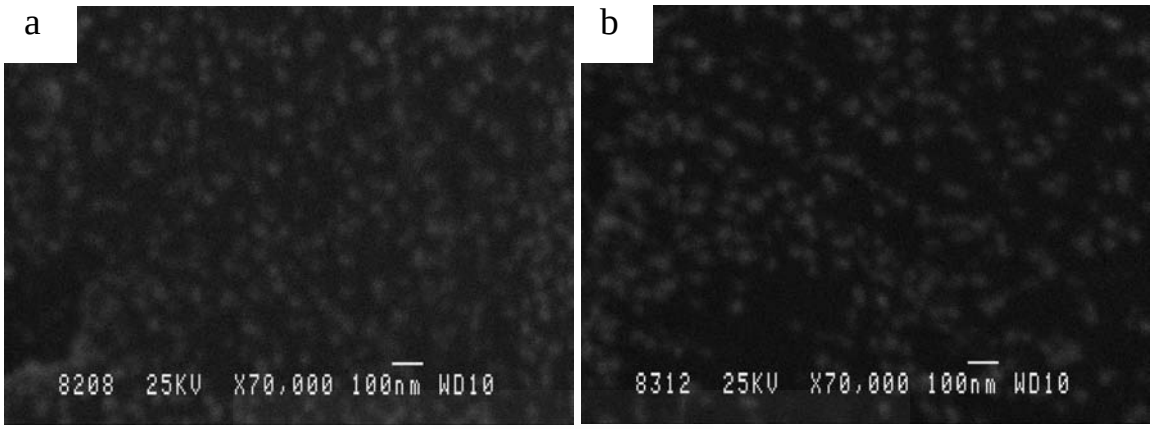


Figura 3.30: Micrografías obtenidas mediante SEM de un electrodo Pt/CV preparado por doble salto de potencial, a) inicialmente y b) tras 100 ciclos de oxidación de metanol a 0,01 $V \cdot s^{-1}$.

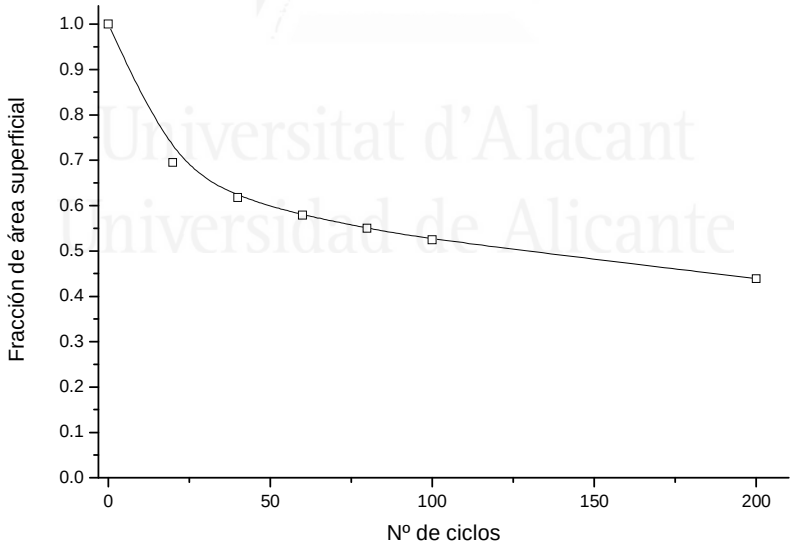


Figura 3.31: Evolución del área superficial de Pt determinada por voltametría cíclica con el nº de ciclos, durante el ciclado del depósito en 0,5 M H_2SO_4 a 50 $mV \cdot s^{-1}$.

Se ha estudiado la estabilidad que presentan los depósitos de Pt al ciclado de potencial en ausencia de metanol, para ello se realizaron 200 ciclos de potencial entre

0,06 y 1,0 V en una disolución 0,5 M H_2SO_4 a una velocidad de 50 $mV \cdot s^{-1}$, obteniendo la evolución del área superficial de Pt mostrada en la Figura 3.31. El ciclado entre los potenciales indicados produce una disminución del área de Pt, más importante en los primeros ciclos, pero continuo a lo largo de todo el experimento, bien por un aumento del tamaño de las partículas o bien una pérdida de masa del depósito.

Tipo depósito	**Características**	**Superficie / Polímero**	**Tamaño promedio depósito (nm)**	**Actividad catalítica (A/g_{Pt})**
Salto simple	30 s 0,05V	C.V. / PANI (130 nm)	23,9	20,6
Salto simple	30 s 0,10 V	C.V. / PANI (130 nm)	17,2	30,0
Salto simple	30 s 0,20 V	C.V. / PANI (130 nm)	35,1	12,7
Salto doble	1 s -0,25 V / 30 s 0,1 V	C.V. / PANI (130 nm)	16,4	30,8
Salto doble	1 s -0,15 V / 30 s 0,1 V	C.V. / PANI (130 nm)	16,2	30,3
Salto doble	1 s 0 V / 30 s 0,1 V	C.V. / PANI (130 nm)	19,3	35,7
Salto doble	1s -0,25 V / 6 s 0,1 V	C.V. / PANI (130 nm)	17,5	28.7
Salto doble	1s -0,15 V / 6 s 0,1 V	C.V. / PANI (130 nm)	15,9	29,5
Salto doble	1s 0 V / 6 s 0,1 V	C.V. / PANI (130 nm)	26,2	31,0
Salto simple	30 s 0 V	C.V. / POAP (130 nm)	30,9	14,3
Salto simple	30 s 0,05 V	C.V. / POAP (130 nm)	17,4	23,5
Salto simple	30 s 0,10 V	C.V. / POAP (130 nm)	18,9	34,7
Salto doble	1 s -0,25 V / 30 s 0,1 V	C.V. / POAP (130 nm)	18,8	35,0
Salto doble	1 s -0,15 V / 30 s 0,1 V	C.V. / POAP (130 nm)	19,2	35,5
Salto doble	1 s -0,25 V + 6 s 0,1 V	C.V. / POAP (130 nm)	18,3	19,3
Salto doble	1 s -0,15 V + 6 s 0,1 V	C.V. / POAP (130 nm)	25,6	19,2
Salto doble	1 s 0 V + 6 s 0,1 V	C.V. / POAP (130 nm)	84,4	7,7

Tabla 3.16: Valores de actividad catalítica para la oxidación de metanol para distintos depósitos generados sobre carbón vítreo o grafito por distintos procedimientos.

Como en el caso de los depósitos sobre carbón vítreo y grafito, también se ha calculado la actividad catalítica de los depósitos de Pt sobre electrodos modificados por películas de PANI y POAP. La Tabla 3.16, muestra los valores de actividad catalítica obtenidos, también en el tercer ciclo de oxidación en una disolución 0,1 M CH_3OH + 0,5 M H_2SO_4 a 10 $mV \cdot s^{-1}$. Los valores de actividad obtenidos son en general inferiores a los obtenidos en ausencia de las películas de polímero, y muy similares tanto en el caso de PANI como de POAP (alrededor de 35 A/g_{Pt}) (Ver Figura 3.32), obteniendo el

máximo de actividad para los depósitos generados mediante el procedimiento de doble salto. Esta reducción en la actividad catalítica indica que no se está produciendo el llamado efecto "matriz"[31-35] del polímero conductor para las partículas de Pt depositadas, que debería suponer un aumento en la actividad. Una posible explicación es que en los trabajos donde se ha observado dicho efecto, los espesores de polímero y cantidad de platino utilizados, son sensiblemente superiores a los utilizados aquí, además de haber permitido el contacto del electrodo con la disolución de Pt a circuito abierto durante cierto tiempo. Durante esa etapa previa se puede producir el depósito espontáneo de Pt, por lo que no se controla la cantidad real de Pt depositado.

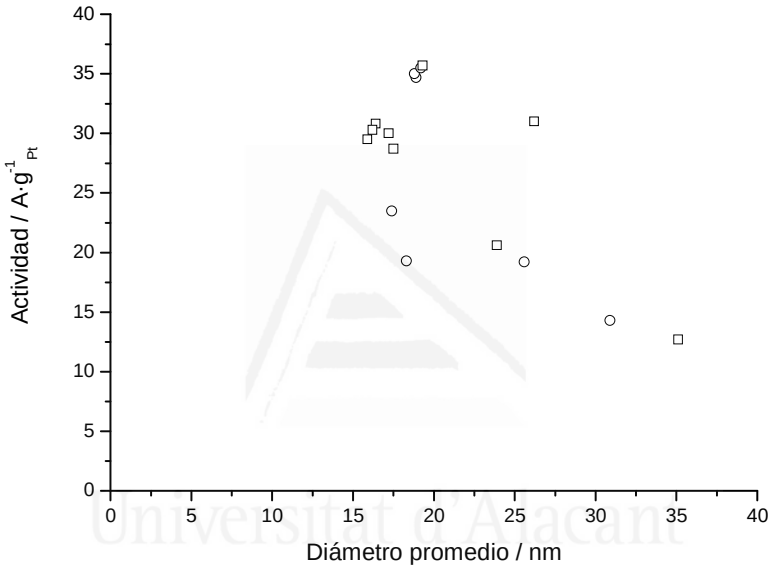


Figura 3.32: Relación entre el tamaño de partícula y actividad catalítica en la oxidación de metanol de (□) C.V./PANI/Pt y (O) C.V./POAP/Pt.

En nuestro caso, evitando cualquier tipo de depósito espontáneo, la pequeña cantidad de Pt depositada para conseguir partículas de tamaño nanométrico, ha conllevado la necesidad de utilizar un espesor de polímero suficientemente pequeño como para poder observar la oxidación de metanol, debido a la carga consumida por la película de polímero en sus procesos de dopado-desdopado[31]. Además según Bouzek y col.[36] no es posible conseguir una distribución tridimensional de partículas de Pt en una película de polímero conductor mediante depósito en una película obtenida anteriormente, para conseguir esa distribución es necesario incorporar esas partículas en forma coloidal o en forma de contraiones, realizando posteriormente su reducción. El

método de depósito que mejores valores de actividad catalítica ha presentado ha sido el de doble pulso, si bien en otro estudio anterior[37] determinaron que era el salto simple, que también presenta buenos valores en nuestro caso, obteniendo valores de actividad similares a los obtenidos allí.

La Figura 3.33 muestra la evolución de la intensidad del pico de oxidación para una muestra de C.V./POAP/Pt. Como se puede observar se produce un aumento de la corriente del pico durante los primeros ciclos, alrededor del 10, pero luego se comienza a observar un descenso de la corriente que vendría a indicar que el electrodo está comenzando a ser menos electrocatalítico para la reacción de oxidación de metanol, cosa que no ocurría tan pronto en el caso de los depósitos directamente sobre materiales carbonosos.

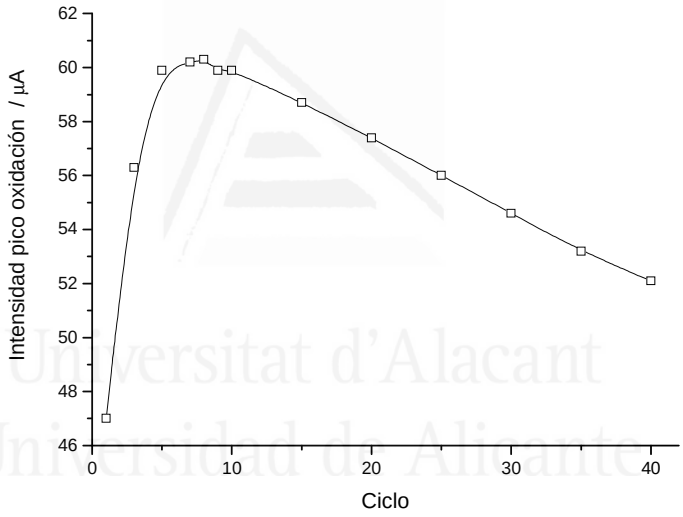


Figura 3.33: Evolución de la intensidad del pico de oxidación de metanol con el número de ciclos para un electrodo C.V/POAP/Pt de 1 s -0,15 V / 30 s 0,1 V.

En la Figura 3.34 se muestran dos micrografías del estado inicial y final del electrodo tras 100 ciclos de oxidación de metanol hasta 1,00 V, como se puede observar hay una menor cantidad de Pt, si bien no parece que se produzca una agregación importante pero hay una menor cantidad de partículas de pequeño tamaño, lo que hace que el área de Pt disminuya bastante, como también se puede observar en la Figura 3.35, donde se comparan los voltagramas inicial y final tras los 100 ciclos de oxidación. Además de la disminución de área de Pt de alrededor del 50 %, se puede observar como

también ha disminuido la corriente del proceso correspondiente al polímero (POAP), por lo que se puede concluir que el ciclado hasta 1,00 V, además de la pérdida de Pt provoca la oxidación parcial del polímero.

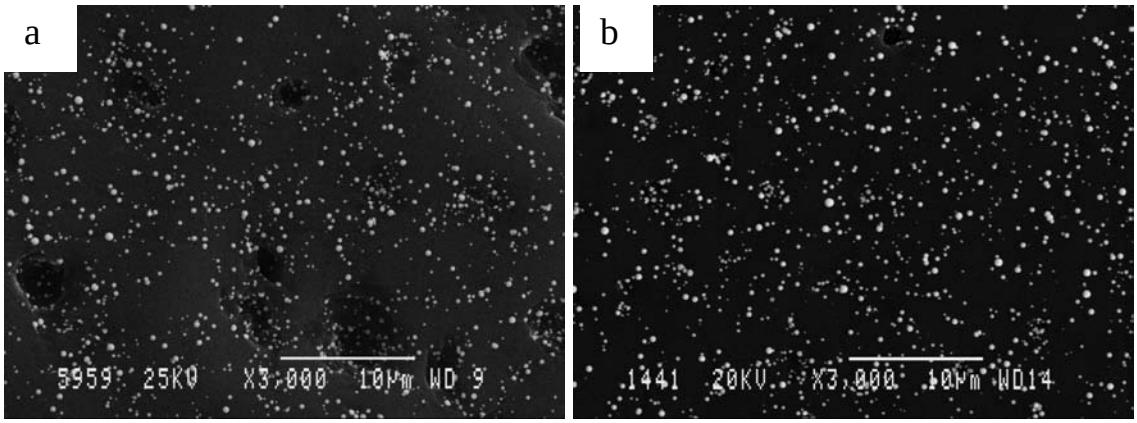


Figura 3.34: Micrografías obtenidas mediante SEM de un electrodo preparado por doble salto de potencial sobre carbón vítreo, a) inicialmente y b) tras 100 ciclos de oxidación de metanol a 0,01 $V \cdot s^{-1}$.

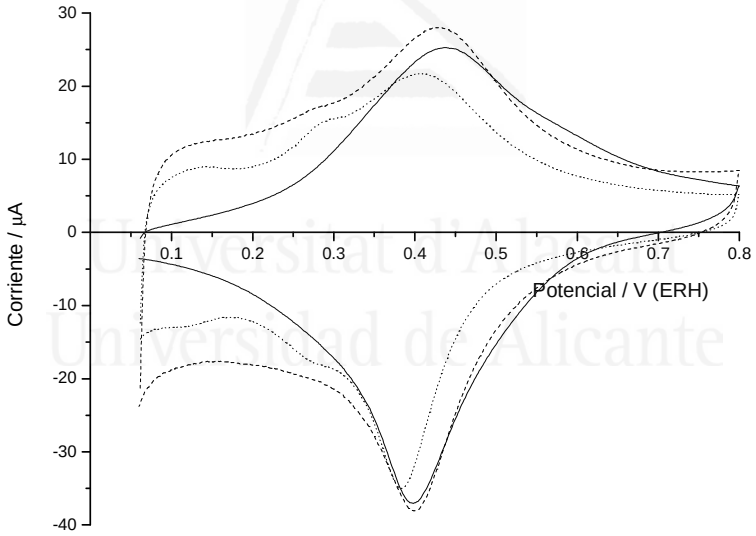


Figura 3.35: Voltagramas del electrodo de grafito modificado con POAP (130 nm) (línea continua), tras el depósito de Pt (línea discontinua) y tras 100 ciclos de oxidación de metanol (línea punteada).

Para tratar de determinar la posible influencia del espesor de la capa de polímero en el comportamiento de los electrodos preparados, se realizó una serie de experimentos de espectroscopía de impedancia electroquímica, que se muestran en la Figura 3.36. Si bien los espectros obtenidos no permiten realizar el ajuste a un determinado modelo probablemente por el rango de frecuencias utilizado (100 kHz – 100 Hz), si que se

observa como aumenta la resistencia a la transferencia de carga[38] cuando aumenta el espesor de la película de PANI de 130 a 500 nm, siendo en el caso del polímero de menor espesor muy parecida al de electrodo en ausencia de polímero. Por tanto, el aumento de espesor de la película de polímero parece reducir la velocidad de transferencia de carga en la interfase carbón/polímero/Pt|disolución, significando una reducción en la velocidad de oxidación de metanol.

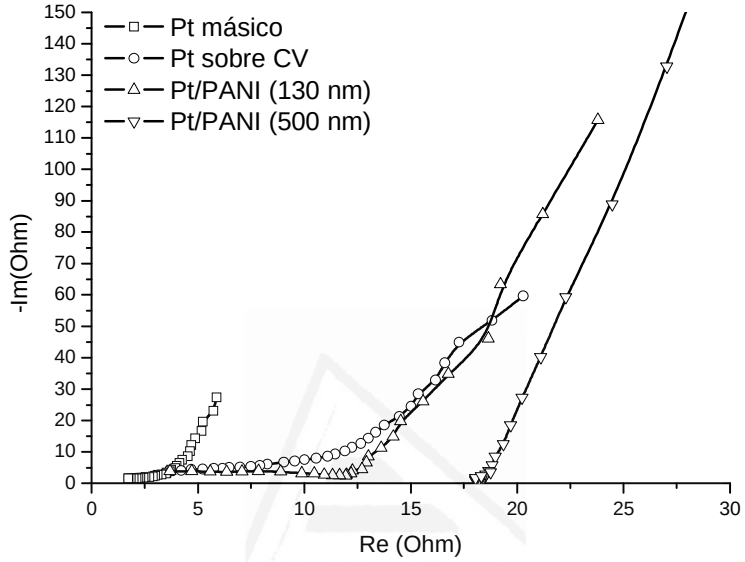


Figura 3.36: Espectros de impedancia durante la oxidación de metanol a 0,80 V (ERH) en una disolución 0,1 M CH_3OH + 0,5 M H_2SO_4, para distintos electrodos.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3.3 Conclusiones

Mediante métodos electroquímicos se han generado depósitos de Pt homogéneos y con alta dispersión a través de distintos programas de potencial en dos tipos distintos de soportes carbonosos, como grafito y carbón vítreo, y electrodos modificados con películas de polímeros como PANI y POAP. Es posible seleccionar el tamaño de partícula del depósito generado eligiendo las condiciones de depósito, como el número de saltos, el tiempo de salto o el potencial en cada uno de ellos. Controlando todos estos parámetros, el tamaño medio de las partículas de Pt obtenidas puede variar entre 12 y 30 nm. En el caso de los electrodos de carbón vítreo y grafito el método que ha generado los depósitos más homogéneos y menor tamaño ha sido el de doble salto, presentando luego unas actividades de oxidación de metanol de alrededor de 60 A/g_{Pt}, medidas

mediante voltametría cíclica entre 0,06 y 1,0 V (ERH) en una disolución 0,1 M CH_3OH + 0,5 M H_2SO_4 a 10 $mV \cdot s^{-1}$ en el tercer ciclo. Si se continúa ciclando oxidando metanol, el valor de intensidad sigue aumentando hasta el ciclo número 90, aunque posteriormente se observa una cierta pérdida de masa de Pt depositado.

En el caso de los depósitos sobre electrodos modificados con películas de polímeros, los tamaños promedio de los depósitos obtenidos son ligeramente superiores y las actividades de oxidación de metanol inferiores (35 A/g_{Pt} en el mejor de los casos). Cuando se estudia la oxidación de metanol con estos electrodos, se observa como la intensidad de pico alcanza el máximo alrededor del décimo ciclo para luego comenzar a descender, observándose también una pérdida de masa de Pt depositado. El aumento del espesor de la capa de polímero produce un aumento en la resistencia en el proceso de transferencia de carga.

3.4 Referencias

1 A.M. Feltham, M. Spiro, Chem. Rev., 71 (1971) 177.

2 G. Lu, G. Zangari, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 7998.

3 N. Georgolios, D. Jannakoudalis, P. Carabinas, J. Electroanal. Chem., 264 (1989) 235.

4 J.L. Zubimendi, L. Vázquez, P. Ocón, J.M. Vara, W.E. Triaca, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, J. Phys. Chem., 97 (1993) 5095.

5 A.C. Hill, R.E. Patterson, J.P. Sefton, M.R. Columbia, Langmuir, 15 (1999) 4005.

6 J. Lin-Cai, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 149 (1983) 237.

7 F. Gloaguen, J.M. Léger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogel, Electrochim. Acta, 44 (1998) 1805.

8 H. Bort, K. Jüttner, W.J. Lorenz, G. Staikov, E. Budeski, Electrochim. Acta, 28 (1983) 985.

9 F. Montilla, E. Morallón, I. Duo, Ch. Comninellis, J.L. Vázquez, Electrochim. Acta, 48 (2003) 3891.

10 A. Scheludko, M. Todorova, Bull. Acad. Bulg. Sci. Phys., 3 (1952) 61.

11 M. Ueda, H. Dietz, A. Anders, H. Kneppe, A. Meixner, W. Plieth, Electrochim. Acta, 48 (2002) 377.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

12 S. Gottesfeld, A. Redondo, S.W. Feldberg, Abstract 507, p. 759, Electrochemical Society Extended Abstract, San Diego, CA (1986).

13 D.E. Stilwell, S.M. Park, J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 2491.

14 H.N. Dinh, J. Ding, X.J. Xia, V.I. Birss, J. Electroanal. Chem., 45 (1998) 459.

15 Lj. Duić, S. Grigić, Electrochim. Acta, 46 (2001) 2795.

16 C. Barbero, J. Zerbino, L. Sereno, D. Posadas, Electrochim. Acta, 32 (1987) 693.

17 J. Rishpon, A. Redondo, C. Derouin, S. Gottesfeld, J. Electroanal. Chem., 294 (1990) 73.

18 J. Stejskal, R.G. Gilbert, Pure Appl. Chem., 74 (2002) 857.

19 Catálogo reactivos y productos químicos Merck, 2007.

20 H. Laborde, J.M. Léger, C. Lamy, J. Appl. Electrochem., 24 (1994) 219.

21 F. Ficicioglu, F. Kardigan, J. Electroanal. Chem., 430 (1997) 179.

22 S.M. Golabi, A. Nozad, Electroanalysis, 15 (2003) 278.

23 N. Hernández, J.M. Ortega, M. COI, R. Ortiz, J. Electroanal. Chem., 515 (2001) 123.

24 M.M.E. Duarte, A.S. Pilla, J.M. Sieben, C.E. Mayer, Electrochem. Commun., 8 (2006) 159.

25 Z. He, J. Chen, D. Liu, H. Tang, W. Deng, Y. Kuang, Mater. Chem. Phys., 85 (2004) 396.

26 H.J. Wang, H. Yu, F. Peng, P. Lv, Electrochem. Commun., 8 (2006) 499.

27 G. Wu, Y.S. Chen, B.Q. Xu, Electrochem. Commun., 7 (2005) 1237.

28 T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen, J. Electroanal. Chem., 382 (1995) 65.

29 K. Bergamaski, A.L.N. Pinheiro, E. Teixeira-Neto, F.C. Nart, J. Phys. Chem. B, 39 (2006) 19271.

30 H. Tang, J. Chen, L. Nie, D. Liu, W. Deng, Y. Kuang, S. Yao, J. Colloid Interface Sci. 269 (2004) 26.

31 K.M. Kost, D.E. Bartak, B. Kazee, T. Kuwana, Anal. Chem., 60 (1988) 2379.

32 J. Augustynski, P. Kedzierzawski, A. Carroy, Proceedings - Electrochemical Society 96-8 (1996), 396.

33 H.H. Zhou, S.Q. Jiao, J.H. Chen, W.Z. Wei, Y.F. Luang, J. Appl. Electrochem., 34 (2004) 455.

34 G. Wu, L. Li, J.H. Li, B.Q. Xu, J. Power Sources, 155 (2006) 118.

35 L.M. Huang, W.R. Tang, T.C. Wen, J. Power Sources, 164 (2007) 519.

36 K. Bouzek, K.M. Mangold, K. Jüttner, Electrochim. Acta, 46 (2000) 661.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

37 L. Niu, Q. Li, F. Wei, S. Wu, P. Liu, X. Cao, J. Electroanal. Chem., 578 (2005) 331.

38 S. Kim, S.J. Park, J. Power Sources, 159 (2006) 42.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Conclusiones generales

- La oxidación electroquímica de los isómeros del aminofenol presenta un comportamiento diferente. El p-aminofenol muestra un voltagrama cíclico con un par redox casi reversible, sin la formación de producto polimérico, hidroquinona/p-benzoquinona en disolución.

- La oxidación del m-aminofenol produce un polímero no electroactivo de estructura ramificada o lineal análoga al polifenol. Mediante microbalanza de cuarzo se ha podido comprobar el aumento de masa con el número de ciclos.

- La oxidación del o-aminofenol da lugar a un polímero electroactivo (POAP). Mediante FTIR se ha podido determinar que la unidad estructural principal del polímero es fenoxacina. Mediante FTIR, Raman, PBD y microbalanza electroquímica se ha determinado que el mecanismo de intercambio iónico de la película de POAP en disolución ácida implica la formación de un intermedio cargado al pasar del estado reducido al oxidado. Existen, por tanto, en el mecanismo de oxidación del polímero dos procesos redox que implican la incorporación de aniones a valores bajos de potencial y la expulsión de protones y aniones de forma simultánea al aumentar el potencial.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

- La oxidación de los isómeros del diaminofenol muestran voltagramas cíclicos con pares redox casi reversibles excepto en el caso del 2,3-diaminofenol que produce una película polimérica no electroactiva con estructura entrecruzada. Mediante FTIR in situ se ha podido determinar que el 2,4-diaminofenol sufre hidrólisis dando lugar al par redox 2-amino-hidroquinona/2-amino-benzoquinona y el mecanismo de oxidación del 2,5-diaminofenol es similar a la p-fenilendiamina, dando 2-hidroxi-p-benzoquinona como producto de hidrólisis de la 2-hidroxi-p-benzoquinonadiimina.

- La copolimerización electroquímica de anilina con o-aminofenol ó m-aminofenol da lugar a polímeros electroactivos con comportamiento voltamétrico diferente a la polianilina (PANI) y al POAP. En la respuesta

electroquímia de los materiales obtenidos se observan procesos adicionales debidos a la inclusión de moléculas de o-aminofenol y m-aminofenol en la cadena polimérica. Se observa un efecto inhibidor en la velocidad de polimeración con respecto a la PANI, en mayor medida en el caso del m-aminofenol. Mediante FTIR in situ si que se ha determinado alguna diferencia estructural entre un depósito grueso y otro más delgado, al igual que el intercambio iónico observado mediante la microbalanza de cuarzo durante la polarización que indica que en el caso de un depósito delgado su comportamiento no es el de la PANI ni tampoco el del POAP.

- Se han sintetizado químicamente polímeros conductores basados en anilina y ácido 2-aminotereftálico. La caracterización de los copolímeros mediante distintas técnicas como espectroscopías FTIR, Raman y XPS y el análisis térmico confirma la incorporación de unidades de ácido 2-aminotereftálico en la cadena del polímero PANI. Los copolímeros obtenidos son más solubles en disolución acuosa alcalina que la polianilina con un valor máximo de solubilidad de 5 mg/ml. La conductividad de los copolímeros es menor que la de la PANI, con valores entre $3 \cdot 10^{-2}$ y $6 \cdot 10^{-4}$ $S \cdot cm^{-1}$, dependiendo de la composición del copolímero. En el caso del copolímero con mayor cantidad de moléculas de 2ATA mediante PBD se ha podido determinar que la cantidad de grupos carboxilatos presentes es suficiente como para compensar la carga positiva generada al oxidar la cadena, obteniendo por tanto un material autopado.

- Se han generado mediante métodos electroquímicos depósitos de Pt homogéneos y con alta dispersión mediante distintos programas de potencial sobre grafito, carbón vítreo y electrodos modificados con películas de PANI y POAP. El tamaño promedio de las partículas de Pt sobre grafito y carbón vítreo varía entre 12 y 30 nm, mientras que la introducción de la película de polímero provoca que aumente ligeramente el tamaño promedio. Al utilizar los depósitos en la reacción de oxidación de metanol se ha obtenido la mayor actividad en el caso de los depósitos sobre carbón vítreo, observando que el aumento del espesor de la capa de polímero produce un aumento en la resistencia en el proceso de transferencia de carga.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante