

Universidad Nacional de La Plata

Facultad de Ciencias Exactas

**Estudio de las Propiedades Fisicoquímicas
de Macromoléculas Sintéticas
Electroactivas.
Polianilina y Derivados**

Autor:

Lic. Waldemar A. Marmisollé

Directores:

Prof. Dr. María Inés Florit

Prof. Dr. Dionisio Posadas



**Tesis propuesta para optar al Título de
Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas –UNLP**

Marmisollé, Waldemar A.

Estudio de las propiedades fisicoquímicas de macromoléculas sintéticas electroactivas : polianilina y derivados . - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata, 2012.
E-Book.

ISBN 978-950-34-0979-4

1. Tesis de Doctorado . 2. Polímeros. 3. Técnicas Electroquímicas. I. Título
CDD 540.711

Fecha de catalogación: 10/07/2013

Agradecimientos

La presentación de esta Tesis Doctoral es la culminación de una etapa de mi vida y en ella participaron directa o indirectamente muchas personas e instituciones a las cuales deseo agradecer.

A la educación pública y gratuita, por permitirme alcanzar esta instancia de mi formación académica.

A mis Profesores, por enseñarme y ayudarme a aprender.

A mis Directores por su apoyo constante, por las enseñanzas sobre la ciencia y por las charlas sobre la vida.

A mis compañeros del 4to piso, por hacer más placenteras mis horas allí; y especialmente a Pablo y Natalia, por su amistad.

A mis amigos de La Plata por los buenos momentos vividos, por compartir visiones, ideas e intereses.

A mis amigos de Junín, por su apoyo y cariño, y por alegrarse por mis logros.

A mis hermanos, mi tía, mis abuelos y mis padres por su apoyo constante, por preocuparse por mí, porque les debo todo lo que soy

A Luján, por el aguante; pero fundamentalmente, por su amor.

A la Ing. Liliana Gassa por facilitarme el equipo para realizar las medidas de Impedancia y recibirme amablemente en su laboratorio.

A todo el personal del INIFTA, por la buena predisposición y ayuda.

Al CONICET por otorgarme las becas de postgrado para realizar este trabajo de Tesis.

Al Depto. de Química de la Fac. de Cs. Exactas de la UNLP y al Depto. de Cs. Básicas y Experimentales de la UNNOBA por los cargos docentes.

A la UNLP, el CONICET y la ANPCyT por los subsidios con los que se financiaron los trabajos incluidos en esta Tesis.

A mis padres,
por su valoración de la educación
y su esfuerzo por brindármela

“Estudio de las Propiedades Físicoquímicas de Macromoléculas Sintéticas Electroactivas. Polianilina y Derivados”

Capítulo I Introducción

	pág.
I.1. Los Polímeros Electroactivos.....	I.2
I.2 Estructura Física de los Polímeros Conductores.....	I.3
I.3 El Proceso de Envejecimiento.....	I.5
I.4. Estructura Electrónica de los Polímeros Conductores.....	I.6
I.4.1. Estructura Electrónica de Pani.....	I.10
I.5. Los Fenómenos de Enlace y su Acoplamiento en Polímeros Electroactivos.....	I.12
I.6. La Organización de la Tesis.....	I.13
Referencias.....	I.15

Parte 1 *Voltamperometría de Polímeros Conductores: Polianilina como Polímero Modelo*

Capítulo II Voltamperometría de Polianilina

	pág.
II. Introducción	II.2
II. 1. Experimental	II.2
II.1.1. Síntesis Electroquímica de las Películas de Polímero	II.2
II.1.2. Voltamperometría de las Películas de Polianilina	II.5
II.2. Resultados Experimentales	II.5
II.2.1. Voltamperometría en medio ácido: El perfil Voltamperométrico Estacionario	II.5
II.2.2. Influencia de la Velocidad de Barrido sobre la Respuesta Voltamperométrica Estacionaria	II.6
II.2.3. Influencia del Espesor de las Películas sobre la Respuesta Voltamperométrica Estacionaria	II.8
II.2.4. Influencia del Límite Inferior del Barrido de Potencial sobre la Respuesta Voltamperométrica Estacionaria	II.9
II.2.5. Influencia de la Concentración de Ácido sobre la Respuesta Voltamperométrica Estacionaria	II.9
II.3. Estudios de Envejecimiento por Voltamperometría Cíclica	II.11
II.3.1. Influencia del Potencial de Envejecimiento	II.12
II.4. Análisis Cinético del Envejecimiento	II.15
II.4.1. El Envejecimiento Físico de Polímeros	II.15
II.4.2. El Envejecimiento de Polímeros Electroactivos	II.17

II.4.3. La cinética del Envejecimiento estudiado por Voltamperometría	II.20
II.4.4. Análisis en términos de una Cinética de Elovich	II.22
II.4.5. La ecuación de Elovich o Roginskii-Zeldovich	II.22
II.4.6. Limitaciones de la cinética de Elovich	II.24
II.4.7. El Envejecimiento en términos de Corriente de Pico Anódico	II.24
II.4.8. Influencia de la Concentración de H ₂ SO ₄	II.26
II.5. Conclusiones Parciales	II.27
Referencias	II.30

Capítulo III Corrientes Capacitivas en Polímeros Conductores

	pág.
III.1. La Carga Voltamperométrica Integrada	III.2
III.2. El Modelo de Feldberg	III.5
III.3. Dependencia de la Corriente Capacitiva con el pH a Fuerza Iónica Constante	III.7
III.4. Análisis de la Respuesta Capacitiva mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	III.8
III.5. Interpretación de la Capacidad en los Polímeros Conductores	III.11
III.6. La Contribución Capacitiva y la Integral de Volterra	III.14
III.7. Conclusiones Parciales	III.18
Referencias	III.19

Capítulo IV La Respuesta Voltamperométrica de los Polímeros Conductores

	pág.
IV. Introducción	IV.2
IV.1. El Modelo para la Voltamperometría de Polímeros Conductores	IV.3
IV.1.1. La Corriente Voltamperométrica de Películas Delgadas para Procesos Electroquímicamente Reversibles	IV.4
IV.1.2. La Inclusión del Efecto de las Interacciones entre Centros Rédox	IV.6
IV.2. Algunas Consideraciones relacionadas a la Presencia de Interacciones entre los Centros Rédox	IV.8
IV.2.1. El Número Aparente de Electrones	IV.8
IV.2.2. El Potencial Formal de Electrodo y la Distribución de Potenciales Formales	IV.11
IV.3. Análisis de los Resultados Experimentales en términos del Modelo	IV.14
IV.3.1. Obtención de los Parámetros de Interacción	IV.14
IV.3.1.1. Análisis de las Corrientes y Potenciales de Pico	IV.14
IV.3.1.2. Obtención de los Parámetros de Interacción a partir de la Resolución de la Integral de Volterra	IV.15
IV.3.2. Dependencia con la Velocidad de Barrido	IV.17
IV.3.3. Dependencia con el Espesor de la Películas	IV.18
IV.3.4. Dependencia con el Límite Negativo del Barrido de Potencial	IV.18

IV.3.5. Dependencia con la Concentración del Electrolito	IV.20
IV.4. Conclusiones Parciales	IV.20
Apéndices del Cap. IV	IV.23
Referencias	IV.37

Capítulo V Análisis Voltamperométrico del Envejecimiento

	pág.
V.1. Variación de la Respuesta Voltamperométrica durante el Envejecimiento	V.2
V.2. Envejecimiento a Distintos Potenciales de Espera	V.6
V.3. La Velocidad del Envejecimiento en términos de los Parámetros del Modelo	V.8
V.4. El Envejecimiento en términos de las Interacciones	V.10
V.5. Conclusiones Parciales	V.13
Referencias	V.14

Parte 2 *El Envejecimiento Estudiado por Otras Técnicas*

Capítulo VI Envejecimiento y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

	pág.
VI.1. La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	VI.2
VI.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Polímeros Conductores	VI.8
VI.3. Experimental	VI.8
VI.3.1 Síntesis de las Películas de Polianilina	VI.8
VI.3.2. Medidas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	VI.9
VI.4. Resultados Experimentales	VI.9
VI.4.1. La Impedancia del Estado Reducido	VI.9
VI.4.2. La Naturaleza de la Impedancia del Estado Reducido	VI.11
VI.4.2.1. Dependencia con el Espesor de las Películas	VI.11
VI.4.2.2. Dependencia con la Concentración del Electrolito Soporte	VI.12
VI.4.2.3. Dependencia de la Respuesta de Impedancia con el Potencial	VI.14
VI.4.2.4. Ajuste de los resultados de Impedancia en función del Potencial	VI.16
VI.4.3. Análisis de la respuesta de EIS del estado reducido	VI.17
VI.5. El Envejecimiento en la Respuesta de Impedancia	VI.19
VI.5.1. Resultados	VI.19
VI.5.2. Interpretación de los Resultados	VI.26
VI.6. Conclusiones Parciales	VI.30
Referencias	VI.31

Capítulo VII Envejecimiento y Electroquímica UV-vis.

	pág.
VII.1. Transiciones Electrónicas en Polianilina.....	VII.2
VII.2. Experimental	VII.5
VII.2.1. Síntesis de las Películas de Polímero	VII.6
VII.2.2. Celda de Medidas Espectrofotométricas con Potencial Aplicado	VII.7
VII.3. Resultados	VII.8
VII.3.1. Espectros de los Polímeros en H ₂ SO ₄ 3.7M	VII.8
VII.3.2. Dependencia de la Absorbancia con el Potencial Aplicado	VII.11
VII.3.3. Estudios Potenciodinámicos de la Espectroscopia UV-visible	VII.11
VII.3.3.1. Espectrovoltamperometría de Pani	VII.13
VII.3.3.2. Análisis de los Parámetros de Pico Espectrovoltamperométrico	VII.14
VII.3.3.3. Estudio Potenciodinámico de los Distintos Polímeros	VII.15
VII.3.3.4. Análisis del Efecto de la Sustitución	VII.15
VII.3.4. Estudios de Envejecimiento	VII.18
VII.3.4.1. Cambios Espectrales durante el Envejecimiento de Pani	VII.18
VII.3.4.2. Envejecimiento seguido por Espectrovoltamperometría	VII.20
VII.4. Conclusiones Parciales	VII.21
Referencias	VII.22

Capítulo VIII Envejecimiento y Electroquímica de Fluorescencia

	pág.
VIII.1. El Fenómeno de Emisión de Fluorescencia	VIII.2
VIII.1.1 Fluorescencia Molecular	VIII.2
VIII.1.2. Fluorescencia de Sólidos	VIII.3
VIII.1.3. Fluorescencia de Polímeros Conductores	VIII.4
VIII.2. Experimental	VIII.5
VIII.2.1. Síntesis de las Películas de Pma	VIII.5
VIII.2.2. Voltamperometría	VIII.5
VIII.2.3. Medidas de Fluorescencia con Potencial Aplicado	VIII.5
VIII.3. Resultados	VIII.6
VIII.3.1. Voltamperometría de las Películas de Pma	VIII.6
VIII.3.2. Fluorescencia de las Películas de Pma	VIII.7
VIII.3.3. Estudios Potenciodinámicos de la Emisión de Fluorescencia	VIII.8
VIII.3.4. Envejecimiento en términos de la Intensidad de Fluorescencia	VIII.11
VIII.3.5. Envejecimiento en términos de la Corriente del Pico Anódico	VIII.13
VIII.3.6. Envejecimiento en H ₂ SO ₄ 1M	VIII.14
VIII.4. Conclusiones Parciales	VIII.15
Referencias	VIII.16

Parte 3 *El Acoplamiento de Fenómenos de Enlace en Polímeros Electroquímicamente Activos*

Capítulo IX El Acoplamiento de Fenómenos de Enlace

	pág.
IX. Introducción	IX.2
IX. 1. El Modelo Termodinámico Estadístico	IX.4
IX.1.1. El Sistema	IX.4
IX.2. El Enlace de Electrones	IX.7
IX.2.1. El Potencial de Electrodo en el Modelo	IX.7
IX.2.2. La Función de Partición en el Colectivo Canónico	IX.8
IX.2.3. La Función de Partición Total y el Potencial de Electrodo	IX.10
IX.2.4. El Potencial Químico de los Sitios de Enlace Ocupados y las Constantes de Disociación	IX.14
IX.2.5. Las Cargas Asociadas a los Segmentos	IX.15
IX.2.6. La Interacción Coulómbica en presencia de la Atmósfera Iónica	IX.15
IX. 2.7. La variación de $\Delta\mathcal{E}_m$ con el pH	IX.16
IX.2.8. El Efecto del Enlace de Protones sobre E°	IX.17
IX.2.9. Dependencia del Potencial E^\ominus con el pH	IX.19
IX.2.10. La Isoterma de Enlace de Electrones	IX.19
IX.2.11. Distribución de Constantes de Enlace y Distribución de Potenciales Formales	IX.21
IX.3. El Enlace de Protones	IX.25
IX.3.1. La Presencia de Interacciones entre Sitios de Enlace de Protones	IX.25
IX.3.2. La nueva Función de Partición de los Sitios de Enlace, Q'_N , y el pK_a Formal	IX.26
IX.3.3. La Dependencia del pK_a con el Potencial	IX.27
IX.4. Conclusiones Parciales	IX.29
Apéndices del Cap. IX	IX.31
Referencias	IX.36

Capítulo X Espectroelectroquímica y Fenómenos de Enlace

	pág.
X.1. El Enlace de Electrones	X.2
X.1.1. Experimental	X.3
X.1.1.1. Síntesis de las Películas	X.3
X.1.1.2. Las Medidas de Absorbancia UV-vis	X.3
X.1.2. Resultados Experimentales	X.4
X.1.2.1. Los Cambios Espectrales y el Grado de Oxidación	X.4
X.1.2.2. La Dependencia del Enlace de Electrones con el Enlace de Protones	X.5
X.1.2.3. Análisis de los Resultados Experimentales para Pani en términos del Modelo	X.7

Índice

X.2. El Enlace de Protones	X.14
X.2.1 Experimental	X.17
X.2.1.1. Titulación Ácido-Base a Potencial Constante	X.17
X.2.2. Resultados de la Titulación Ácido-Base de Pani	X.17
X.2.3. El pK_a Formal y su Distribución en Leucoesmeraldina	X.21
X.2.4. Las Interacciones entre Sitios Cargados	X.24
X.3. Conclusiones Parciales	X.24
X.3.1. El Enlace de Electrones y la Influencia del Enlace de Protones	X.24
X.3.2. El Enlace de Protones y la Influencia del Enlace de Electrones	X.25
Referencias	X.26

Capítulo XI Conclusiones Generales

	pág.
Recapitulación de la Tesis	XI.1
Conclusiones Generales	XI.2

Listado de Acrónimos y Símbolos

Acrónimos

Listado alfabético de los acrónimos utilizados en esta Tesis

CB	:	Banda de Conducción (Conduction Band)
E	:	Esmeraldina
EB	:	Esmeraldina Base
ECS	:	Electrodo de Calomel Saturado
EEI	:	Envejecimiento Electroquímicamente Inducido
EFC	:	Elemento de Fase Constante
EIS	:	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
ES	:	Esmeraldina Sal
FTO	:	Óxido de estaño dopado con Flúor
IC	:	Conversión interna (Internal Conversion)
ICS	:	Cruce entre sistemas (Inter Crossing System)
ITO	:	Óxido de estaño dopado con indio
LB	:	Leucoesmeraldina base
LE	:	Leucoesmeraldina
Ox	:	Forma Oxidada del Polímero (en general, se refiere al estado de esmeraldina)
P	:	Pernigranilina
Pani	:	Polianilina
PB	:	Pernigranilina Base
Pea	:	Poli(<i>o</i> -etilanilina)
Pma	:	Poli-(<i>o</i> -metilanilina)/ Poli(<i>o</i> -toluidina)
Pmoa	:	Poli-(<i>o</i> -metoxianilina)/ Poli(<i>o</i> -anisidina)
Ppa	:	Poli(<i>o</i> -propilanilina)
PS	:	Pernigranilina Sal
R	:	Forma Reducida del Polímero
R*	:	Forma reducida alcanzada durante el ciclado estacionario
S	:	Singlete
T	:	Triplete
VB	:	Banda de Valencia (Valence Band)
VC	:	Voltamperometría Cíclica

Símbolos

A continuación se listan los símbolos empleados en esta Tesis.

Símbolo	Significado
a	Constante de velocidad de pseudo-orden cero. (II.6)
a	Radio efectivo en el modelo de Debye-Hückel (IX.69)
a_i	Actividad de la i-ésima especie
a_f	Factor de proporcionalidad entre C_d y la carga faradaica Q_f^0 (III.13)
$a_T(E)$	Factor de proporcionalidad entre la capacidad diferencial y $Q_T(E)$ (III. 2)
A	Área del electrodo base
A	Absorbancia
A	Energía libre de Helmholtz
A_{int}	Contribución de las interacciones entre sitios a la Energía libre de Helmholtz
$A_{m,R}$	Energía libre de Helmholtz por mol de centros reducidos
A_0	Energía libre de Helmholtz en ausencia de interacciones entre los sitios (IV.4.23)
A_s	Área específica de la forma oxidada (III.21)
A_λ^o	Absorbancia residual o de base de a la longitud de onda λ (VII.1)
ΔA_R	Cambio relativo de absorbancia en función del potencial (X.1)
b	Parámetro de la Ecuación de Elovich (II.6)
B	Número total de sitios de enlace de protones
B_{Ox}	Número de sitios de enlace de protones en segmentos oxidados
B_R	Número de sitios de enlace de protones en segmentos reducidos
c	Número de sitios vecinos a uno dado
C_{dl}	Capacidad de doble capa por unidad de área real del polímero
C_{int}	Capacidad integral por unidad de área real del polímero
C	Concentración molar
C_d	Capacidad por unidad de área geométrica del electrodo base
$C_{dif}(E)$	Capacidad diferencial del film de polímero por unidad de área geométrica del electrodo
$C_{int}(E)$	Capacidad integral del film de polímero por unidad de área geométrica del electrodo
C_0	Parámetro del elemento del EFC correspondiente a una capacidad
C_0	Constante definida por la ecuación (IX.78)
C_1	Constante definida por la ecuación (IX.87)
C_2	Constante definida por la ecuación (IX.88)
C_3	Constante definida por la ecuación (IX.89)
D	Dimensión fractal
D_{Ox}	Coefficiente de difusión de las especies oxidadas
e	Carga del electrón, $e = 1.69 \cdot 10^{-19}C$
E	Potencial del electrodo respecto del ECS
E^o	Potencial de electrodo para actividades unitarias de todas las especies (IV.1.3)(IX.10)
E^0	Potencial estándar de la cupla rédox en ausencia de interacciones (IV.4.47)
$E^{0'}$	Potencial correspondiente al estado de referencia (IV.4.15) $E^{0'} = E^o$
E^\ominus	Potencial definido para la voltamperometría (IV.4.49).
$E^{\ominus'}$	Potencial definido en la ecuación (IV.38)

E_a	Potencial de espera durante el envejecimiento / Límite negativo del barrido de potencial en VC
E_e	Potencial de referencia para la definición de la actividad de los electrones (IX.98)
E_f	Potencial formal (IX.15)
$E_{f,ap}$	Potencial formal aparente (IX.13)
$E_{f,máx}$	Potencial correspondiente al máximo de la función de distribución de potenciales formales (IX.118)
E_g	Energía del <i>band-gap</i>
\bar{E}_{int}	Energía de interacción por unidad de área de electrodo
E_p	Potencial correspondiente al pico voltamperométrico
E_{ref}	Potencial del electrodo de referencia
E_z	Potencial de carga cero. Parámetro definido en el modelo de Feldberg (III.4)
f	Frecuencia
$f(E)$	Función auxiliar de la integral de Volterra (III.32)
F	Constante de Faraday. $F = 96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
F	Intensidad de fluorescencia
F_a	Intensidad de Fluorescencia para el potencial correspondiente al límite negativo del barrido; en general, -0.2 V
F_r	Cambio relativo en la Intensidad de fluorescencia (VIII.3)
F_0	Intensidad de Fluorescencia inicial
$g(X)$	Función de distribución de la propiedad X (IX.106)
ΔG^\ddagger	Energía libre de activación (II.7)
i	Unidad imaginaria, $i^2 = -1$
I	Corriente
j	Densidad de corriente
j_c	Densidad de corriente capacitiva
j_{cap}	Densidad de corriente capacitiva. Es la densidad de corriente voltamperométrica cuando el proceso faradaico ha concluido
j_f	Densidad de corriente debida al proceso faradaico
$j_{f,p}$	Densidad de corriente faradaica en el pico voltamperométrico
j_p	Densidad de corriente del pico voltamperométrico
$j_{p,0}$	Densidad de corriente del pico anódico del voltamperograma estacionario.
j_R	Densidad de corriente de pico relativa al pico estacionario (II.4)
$j_T(E)$	Densidad de corriente voltamperométrica total
k	Constante de Boltzmann, $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
k_Q	Constante de proporcionalidad entre la masa de polímero en forma oxidada y la carga faradaica
k_0	Constante de velocidad de pseudo-orden cero para el envejecimiento (II.16)
$k_{0,i}$	Constante de velocidad estándar para la reacción de transferencia de la i -ésima especie (VI.23)
$K_{a,i}$	Constante de disociación macroscópica de los sitios de enlace de protones en el i -ésimo tipo de segmento
$K_{a,int}$	Constante de disociación ácida intrínseca (X.12)
$K_{a,R}^{0'}$	Constante de disociación definida por la ecuación (IX.130)
K^0	Constante de equilibrio definida por la ecuación (IX.99)

K_f	Constante de equilibrio definida por la ecuación (IX.101)
$K_{f,máx}$	Constante de equilibrio definida por la ecuación (IX.115)
K_V^+	Constante de proporcionalidad del modelo de Stern-Volmer electroquímico (VIII.2)
l	Espesor del polímero
L	Longitud total de la cadena de polímero
m	Índice de heterogeneidad (IX.103)
m_i	Molalidad de la especie i-ésima
m_{Ox}	Masa de polímero en forma oxidada depositado sobre el electrodo
M	Número de segmentos en una cadena de polímero
n	Exponente del elemento de fase constante (III.17)
n	Cantidad de centros rédox en la cadena de polímero (IX.1)
n_{ap}	Número aparente de electrones intercambiados (IV.29)
n_c	Número de sitios ocupados por portadores de carga (VIII.1)
n_e	Tamaño efectivo de los portadores de carga (VIII.1)
n_{Ox}	Número de segmentos de la cadena en estado oxidado
n_R	Número de segmentos de la cadena en estado reducido
N	Número total de protones enlazados a la cadena
N_{Av}	Número de Avogadro, $N_{Av} = 6.023 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$
N_{Ox}	Número de protones enlazados a la cadena sobre segmentos oxidados
N_R	Número de protones enlazados a la cadena sobre segmentos reducidos
p_i	Función de partición interna del i-ésimo tipo de centro rédox (IX.30)
p_i^*	Función de partición interna del i-ésimo tipo de centro rédox teniendo en cuenta las interacciones (IX.36) (IX.37)
P_{ij}	Números de pares vecino i-j
q	Medida de la extensión de un proceso en la cinética de Elovich (II.6)
q_c	Carga capacitiva por unidad de área real de polímero
q_i	Función de partición interna de los sitios de enlace de protones ocupados en el i-ésimo tipo de segmento (IX.38)
$q_{i,0}$	Función de partición interna de los sitios de enlace de protones vacíos en segmentos del tipo i-ésimo (IX.120)
$q_{i,1}$	Función de partición interna de los sitios de enlace de protones ocupados en segmentos del tipo i-ésimo (IX.120)
Q	Función de partición total en el colectivo canónico
$Q_C(E)$	Carga capacitiva integrada desde un valor correspondiente al polímero reducido hasta el potencial E.
$Q_f(E)$	Carga faradaica integrada desde un valor correspondiente al polímero reducido hasta el potencial E
Q_f^0	Carga debida a la conversión rédox de toda la película de polímero
Q_H	Función de partición de los protones en solución
Q_M	Función de partición de los segmentos
Q_n	Función de partición de los centros rédox (IX.30)
Q_N	Función de partición de los sitios de enlace de protones ocupados (IX.38)
Q_N'	Función de partición de los sitios de enlace de protones teniendo en cuenta las interacciones de a pares (IX.120)
$Q_T(E)$	Carga voltamperométrica integrada desde un valor correspondiente al polímero reducido hasta el potencial E
$pK_{a,R}'$	pKa formal de los sitios de enlace de protones sobre segmentos reducidos (IX.139)

$pK_{a,R}^{0'}$	pKa de los sitios de enlace de protones sobre segmentos reducidos cuando los sitios están vacíos (IX.130)
P_{Ox1-R0}	Números de pares de sitios de enlace de protones
r	Resistencia por unidad de área de interfase
r_a^E	Velocidad de EEI en términos del potencial del pico voltamperométrico (II.5)
r_a^F	Velocidad de EEI en términos de la intensidad de fluorescencia (VIII.4)
r_a^j	Velocidad de EEI en términos de la densidad corriente del pico voltamperométrico anódico (II.2)
r_A^V	Velocidad de envejecimiento físico en términos del volumen específico (II.1)
r_D	Radio de Debye.
r_{ij}	Parámetro de interacción de Anson y Brown (IV.4.51)
r_m	Separación media entre las especies interactuantes
$r(X)$	Velocidad envejecimiento en términos del parámetro X
R	Resistencia
R_{ct}	Resistencia de transferencia de carga
$R_{ct,i}$	Resistencia de transferencia de carga debida a la i-ésima especie iónica
R_p	Resistencia de la película (VI.20)
R_s	Resistencia de la solución
S_{config}	Entropía del sistema en ausencia de interacciones
t	Tiempo
t_a	Tiempo de envejecimiento
T_g	Temperatura de Transición Vítrea
U_0	Energía interna en ausencia de interacciones entre los sitios
v	Velocidad de barrido de potencial
V	Volumen específico (II.1)
V_0	Volumen específico inicial (II.1)
w	Número de sitios de enlace de protones vecinos a uno dado
x_{Ox}	Grado de oxidación del polímero. Fracción del polímero en forma oxidada
x_p	Fracción de polímero oxidado en el pico voltamperométrico
x_R	Fracción de especies rédox en forma reducida
X_C	Reactancia capacitiva (VI.10)
y_0	Parámetro del elemento de fase constante Y_0 por unidad de área de interfase
Y	Admitancia
Y_p	Componente real de la admitancia
Y_s	Componente imaginaria de la admitancia
Y_0	Parámetro del elemento de fase constante correspondiente a una admitancia
z_i	Carga de la i-ésima especie. Valencia del i-ésimo ion
$z_{i,int}$	Carga intrínseca de la especie i-ésima
z_p	Componente real de la impedancia por unidad de área de interfase (VI.26)
z_s	Componente imaginaria de la impedancia por unidad de área de interfase (VI.27)
Z	Impedancia
Z_{EFC}	Impedancia del EFC
Z_p	Componente real de la impedancia

Z_s	Componente imaginario de la impedancia
$[\]$	Combinación de parámetros definida por la ecuación (IX.128)
$\alpha_{a,i}$	Coefficiente de transferencia de la especie i-ésima en la reacción anódica
$\alpha_{c,i}$	Coefficiente de transferencia de la especie i-ésima en la reacción catódica
α_R	Grado de disociación de los sitios de enlace de protones en segmentos reducidos (X.7)
α_{RH^+}	Grado de protonación de los sitios de enlace de protones en segmentos reducidos (X.8)
β	Parámetro de la ecuación de Elovich aplicada al envejecimiento. Está vinculado con el autorretardo (II.17)
γ_i	Coefficiente de actividad de la i-ésima especie
Γ_{Ox}	Concentración superficial de especies oxidadas
Γ_R	Concentración superficial de especies reducidas
Γ_T	Concentración superficial total de especies rédox
δ	Número de sitios electroactivos por segmento
\mathcal{E}_{ij}	Energía de interacción entre centros vecinos i-j
\mathcal{E}_{ij}^{coul}	Energía de interacción coulombica en presencia de la atmósfera iónica (IX.69)
\mathcal{E}_{OO}^*	Energía de interacción molar en el polímero completamente oxidado. (IV.4.33)
\mathcal{E}_p	Constante dieléctrica de la película
\mathcal{E}_{RR}^*	Energía de interacción molar en el polímero completamente reducido. (IV.4.32)
$\mathcal{E}_{\lambda,i}$	Coefficiente de extinción molar de la especie i-ésima a la longitud de onda λ
ϵ_0	Permitividad del vacío. $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$
$\Delta\mathcal{E}_m$	Cambio de energía de interacción de van Laar (IV.35)
$\Delta\mathcal{E}_m^{coul}$	Cambio de energía de interacción coulombica de van Laar (IX.73)
ζ	Parámetro adimensional definido en el apéndice IV.3
η	Potencial adimensional definido por la ecuación (IX.113)
θ_H	Grado de cubrimiento de los sitios de enlace de protones (IX.8)
$\theta_{N,Ox}$	Grado de enlace de protones en segmentos oxidados (IX.5)
$\theta_{N,R}$	Grado de enlace de protones en segmentos reducidos (IX.4)
θ_R	Grado de cubrimiento de los sitios de enlace de electrones (fracción reducida)
κ	Parámetro del modelo de Debye-Hückel
κ_p	Conductividad de la película (VI.20)
λ	Longitud de onda
λ_{Ox}	Longitud de un segmento oxidado
λ_R	Longitud de un segmento reducido
μ'	Potencial químico de los segmentos
μ_i^\ominus	Potencial químico estándar de la i-ésima especie
$\mu_i^{\ominus'}$	Potencial químico correspondiente a actividad unitaria de la i-ésima especie
$\bar{\mu}_i$	Potencial electroquímico de la i-ésima especie
$\mu_{N,Ox}$	Potencial químico de los sitios de enlace de protones ocupados en segmentos oxidados
$\mu_{N,R}$	Potencial químico de los sitios de enlace de protones ocupados en segmentos reducidos
ν_e	Número de electrones intercambiados en la reacción rédox (estequiométrico) (IX.9)
ν_H	Número de protones intercambiados en la reacción rédox (estequiométrico) (IX.9)

ξ_{Ox}	Parámetro de interacción (IV.22)
ξ_R	Parámetro de interacción (IV.21)
P	Productoria definida en el Apéndice IX.4
σ	Combinación de parámetros capacitivos (III.35)
τ	Tensión mecánica de la cadena
τ_0	Tiempo característico de la cinética de Elovich (II.9)
ϕ	Ángulo de fase
Φ_i	Potencial de Galvani de la i-ésima fase
$\Phi_{i,j}^0$	Potencial de Galvani estándar del j-ésimo ion en la i-ésima fase
$\Delta_{ij}\Phi$	Diferencia de potenciales del Galvani entre las fases i y j.
χ	Número de protones que pueden enlazarse a un segmento
ψ	Parámetro adimensional definido en el Apéndice IV.3
ω	Frecuencia angular

Introducción

Capítulo I Introducción

I. 1. Los Polímeros Electroactivos

I.2 Estructura Física de los Polímeros Conductores

I.3 El Proceso de Envejecimiento

I.4. Estructura Electrónica de los Polímeros Conductores

I.4.1. Estructura Electrónica de Pani

I.5. Los Fenómenos de Enlace y su Acoplamiento en Polímeros Electroactivos

I.6. La Organización de la Tesis

En 1967 un grupo de investigadores en Japón estaba estudiando la polimerización de acetileno...La historia cuenta que un día un investigador visitante agregó mayor cantidad de catalizador que la indicada en la receta: mil veces mas! ... El resultado fue una sorpresa para los científicos. En lugar del polvo negro de poliacetileno (sin utilidad) que esperaban, se obtuvo una hermosa película de lustroso color plateado. Sin embargo, esta película era metálica sólo en apariencia. El material no conducía la electricidad. El físico Alan Heeger y los químicos Alan MacDiarmid y Hideki Shirakawa continuaron los experimentos con la película plateada trabajando en colaboración, pero el progreso no se alcanzó sino hasta 10 años después. Ellos trataron de oxidar el film utilizando vapores de yodo y -Bingo! La conductividad del plástico aumentaba en diez mil veces; se había vuelto conductor como un metal, comparable al cobre. Este descubrimiento fue sorprendente, tanto para estos investigadores como para los demás – todos estamos acostumbrados a plásticos que, al contrario de los metales, son aislantes, razón por la cual cubrimos los cables eléctricos con plástico....

Parte del discurso del Prof. Bengt Nordén en la presentación del premio Nobel de química del año 2000, otorgado en conjunto a los Dres.

Heeger, MacDiarmid y Shirakawa por “el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores”.

http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/

I. 1. Los Polímeros Electroactivos

Algunos polímeros naturales como la goma y el algodón fueron conocidos y utilizados por el hombre desde la antigüedad remota; los polímeros sintéticos [1] fueron descubiertos a principios del siglo XX y despertaron gran interés debido a sus propiedades mecánicas. En lo que se refiere a sus propiedades eléctricas, éstos mostraban invariablemente un comportamiento aislante. Sin embargo, en 1973 se descubrió que el polinitruro de azufre $(SN)_n$ tenía una conductividad comparable a la de los metales [2], y posteriormente se conoció que presentaba un comportamiento de superconductor a temperaturas próximas al cero absoluto [3]. La alta conductividad de este polímero se debe a la presencia de un electrón desapareado en las unidades monoméricas que lo componen. En el conjunto de la macromolécula, estos electrones llenan parcialmente los niveles de la banda de valencia y al no existir una zona de energías prohibidas entre la banda de valencia y la banda de conducción, pueden moverse cuando se les aplica un campo eléctrico.

En 1977, Street y colaboradores encontraron que la conductividad de películas de polinitruro de azufre aumentaba un orden de magnitud luego de ser expuestas a agentes oxidantes tales como el bromo [4]. Poco después, Heeger y MacDiarmid [5,6] aplicaron la misma química rédox a películas de poliacetileno $(CH)_n$, obteniendo un incremento de 7 a 12 órdenes de magnitud en la conductividad, y acuñaron, por similitud con la física de los semiconductores, las expresiones “dopaje p” para referirse al tratamiento con oxidantes y “dopaje n” para referirse al tratamiento con reductores. El mismo procedimiento fue aplicado exitosamente a un número importante de polímeros orgánicos. A su vez, en algunos casos la oxidación o reducción del polímero puede ser obtenida aplicando al polímero neutro, un potencial adecuado en el entorno de una celda electroquímica. Este proceso va acompañado del ingreso de aniones (cationes) de la solución electrolítica al esqueleto del polímero, para neutralizar las cargas positivas (negativas) que adquiere la cadena durante el dopado tipo p (tipo n). También, al comienzo de la década del 80, se encontró que algunos polímeros tales como el polipirrol, el politiofeno, la polianilina y algunos de sus derivados podían sintetizarse por oxidación electroquímica y polimerización simultánea de los correspondientes monómeros, sobre la superficie de un electrodo. Todos estos polímeros recibieron en su momento el nombre genérico de polímeros conductores.

Actualmente, a los polímeros que pueden oxidarse y reducirse reversiblemente, debido a la presencia de portadores de carga móviles en la macromolécula, se los llama polímeros electroactivos, y se los clasifica, usualmente, en dos grandes grupos, polímeros rédox y polímeros conductores [7]. La naturaleza de los portadores de carga y de los procesos de transporte son diferentes en cada uno de los grupos.

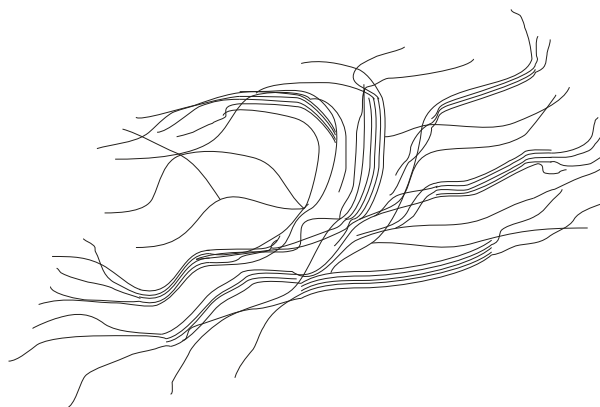
Los polímeros rédox no son conductores electrónicos sino que poseen centros rédox capaces de oxidarse y reducirse, que pueden formar parte de la estructura propia del polímero o ser centros

introducidos en una matriz polimérica inerte durante el proceso de síntesis. En este último caso, el centro rédox es generalmente un ión metálico, unido por enlaces de coordinación o por fuerzas electrostáticas a la matriz del polímero. Como ejemplo de los primeros se puede citar el poli-*o*-aminofenol cuyos grupos amino son oxidados a imino. Como ejemplo de los segundos, se puede mencionar el Os(II) (bipiridilo) polivinilpiridilo. En este caso, los centros rédox son los iones Os(II) (bipiridilo) coordinados a la matriz del polímero (polivinilpiridilo) a través de dos grupos piridilo.

Los polímeros conductores, aquellos que despertaron el interés original, presentan un rasgo característico: cuando se encuentran parcialmente oxidados adquieren una estructura extendida de enlaces conjugados que los hace buenos conductores eléctricos, en tanto que en su estado reducido son aislantes. Ejemplos de estos materiales son precisamente los mencionados en un párrafo anterior, la polianilina, el polipirrol, el politiofeno y, entre otros, algunos de sus derivados por sustitución en el anillo. Todos estos polímeros electroactivos tienen numerosas aplicaciones que, precisamente, surgen de las propiedades especiales que presentan. Entre ellas pueden mencionarse las siguientes posibilidades de aplicación: en baterías; como sensores de distinto tipo, electroquímicos (potenciométricos, conductimétricos, amperométricos y voltamperométricos), ópticos y gravimétricos; en el diseño de dispositivos electrocrómicos; en membranas inteligentes [8]; en actuadores mecánicos (músculos sintéticos); etc.

I.2 Estructura Física de los Polímeros Conductores

En todo el trabajo realizado aquí se utilizan polímeros en el estado sólido, generalmente en un entorno electroquímico; es decir, el polímero se dispone en forma de película soportada sobre un metal base que constituye uno de los electrodos de una celda electroquímica. Los polímeros en estado sólido tienen una pequeña porción cristalina y el resto está formando dominios en estado amorfo. Esto es así porque sólo una parte de sus cadenas cristaliza verdaderamente, dejando fuera de la “red” grupos y cadenas secundarias, formando dominios que típicamente son del orden de los 10-50nm (**Esquema I.1**). En estos dominios una única cadena puede formar parte de varias cristalitas o de una sola. En cualquiera de los casos, los dominios cristalinos se encuentran conectados por dominios amorfos. Más aún, la mayoría de los polímeros se encuentra en estado amorfo (*glassy state*), es decir, totalmente no cristalino. Todos ellos sufren el fenómeno de envejecimiento físico que se describe más abajo. Asimismo, no debe considerarse un polímero sólido en el mismo sentido que un sólido cristalino como el cloruro de sodio o el hierro metálico. En estos sólidos los iones o los átomos, respectivamente, se encuentran en posiciones de contacto cercano, dejando como consecuencia un volumen libre mínimo. Este no es el caso de los polímeros, cuyo volumen libre es más que considerable. Por ejemplo, en el caso del polietileno sólido el volumen libre es del orden del 80% [9].



Esquema I.1. Representación de un material amorfo con regiones cristalinas.

El grado de cristalinidad de los polímeros depende de muchos factores; entre ellos el peso molecular y las condiciones y tipo de síntesis. Este aspecto estructural de los polímeros modifica muchas de sus propiedades, como el comportamiento reológico o la conductividad eléctrica. Así, la proporción de regiones amorfas limita la conductividad eléctrica en los polímeros conductores. Diversos estudios muestran que estos polímeros presentan cristalinidad parcial [10], dando como resultado la existencia de dominios altamente conductores inmersos en una matriz de baja conductividad [11]. Se han desarrollado muchos modelos, de complejidad variable, que tienen en cuenta esta heterogeneidad intrínseca de los polímeros conductores y su efecto sobre la conductividad eléctrica [12].

Además, los polímeros sólidos en contacto con una solución electrolítica sufren, de acuerdo con las características del solvente, un fenómeno de hinchamiento (*swelling*). Si el solvente es afín con el polímero, penetra en la malla del mismo estableciéndose un equilibrio osmótico hasta que la presión osmótica es equilibrada por la deformación que sufre la malla. En el caso de polielectrolitos este equilibrio osmótico involucra también a los pequeños iones presentes en la solución. Debido a la presencia de sitios cargados fijos en la malla, los contraiones entran o salen del polímero para mantener la electroneutralidad dentro de la malla. Como consecuencia, se establece un equilibrio *Donnan* entre el interior y el exterior, que es resultado del equilibrio electroquímico de cada especie iónica presente en la solución.

Otro aspecto remarcable de los polímeros, que se analizará con profundidad en este trabajo, es que muchas de sus propiedades no presentan un único valor sino que se caracterizan por poseer una *distribución* de ellos.

Otra cuestión interesante de considerar, aunque sea desde un punto de vista cualitativo, es la transferencia de carga electrónica entre un metal base y una especie iónica hidratada en una solución, contrapuesta con la transferencia de carga entre un metal base y un grupo aceptor o dador de electrones una película de polímero. En el primer caso, el proceso puede interpretarse a través de la teoría de Marcus que involucra la energía de reorganización del solvente alrededor del ion. En el

segundo caso, como se discutirá en el próximo punto, existe un conjunto de procesos acoplados a la transferencia de carga. Finalmente, es interesante discutir brevemente cómo es el proceso de transporte y transferencia de carga a través de estos polímeros. Una vez efectuada la transferencia electrónica en la interfase metal/polímero, la carga debe propagarse hacia la otra interfase a través del polímero. Esto ocurre por un proceso de conducción mixta que, en general, varía a lo largo del polímero. La carga puede transferirse por salto electrónico entre los centros rédox de la malla polimérica y por difusión-migración de los iones cargados presentes en la malla. Finalmente, en ausencia de cuplas rédox en la solución externa debe existir transferencia de carga iónica en la interfase polímero/solución, seguida de transporte por difusión-convección en el seno de la solución.

1.3 El Proceso de Envejecimiento

Un rasgo característico de esta clase de polímeros es la ocurrencia de un proceso denominado *envejecimiento*, también llamado *efecto de relajación*, *efecto de primer ciclo*, o *efecto de memoria* [13-25].

Si se aplica a estos polímeros un barrido de potencial cíclico entre los límites de potencial que definen la primera cupla rédox se alcanza una respuesta corriente-potencial (voltamperograma) que no difiere entre los sucesivos ciclos (estacionaria). Sin embargo, si se detiene el barrido en el límite negativo del ciclo durante algún tiempo, en el primer ciclo de barrido de potencial posterior se obtienen un voltamperograma diferente del estacionario. Específicamente, se produce un aumento de la corriente y del potencial del pico anódico respecto del estacionario, además de una disminución del ancho medio de pico. Estos efectos prácticamente desaparecen en el segundo ciclo, que es casi idéntico al estacionario. Este proceso se manifiesta debido a que cuando los polímeros conductores se encuentran en el potencial de reducción, la cinética con la que alcanzan el estado de equilibrio es muy lenta y muestra una dependencia lineal con el logaritmo del tiempo, la cual es característica de los procesos de *envejecimiento físico*.

Los procesos de envejecimiento físico en polímeros han atraído la atención de numerosos investigadores, tanto por su generalidad como por las dificultades que surgen para su interpretación. Como ejemplo de la importancia de este proceso, basta mencionar que muy probablemente la desnaturalización de proteínas globulares ocurre por un mecanismo inverso al del envejecimiento, ya que en este caso las cadenas de polímero pasan de una disposición lineal a una disposición más compacta [26].

Uno de las características del envejecimiento físico de materiales amorfos es que no se producen alteraciones químicas durante el mismo. Esto no es necesariamente cierto para el envejecimiento de polímeros conductores. Es decir, la analogía entre estos dos procesos es principalmente cinética, lo que no significa que involucren los mismos fenómenos a escala microscópica. De hecho, mientras la

fuerza impulsora del fenómeno de envejecimiento físico de materiales amorfos es un salto de temperatura, el envejecimiento o relajación de polímeros conductores se produce por un cambio de potencial eléctrico aplicado. Por este motivo, resulta más conveniente referirse a la relajación o envejecimiento de los polímeros conductores como *Envejecimiento Electroquímicamente Inducido (EEI)*. Es importante señalar que cada vez que, por una cuestión de simplicidad, se hable de “envejecimiento” a lo largo de este trabajo, se estará haciendo referencia al *EEI*.

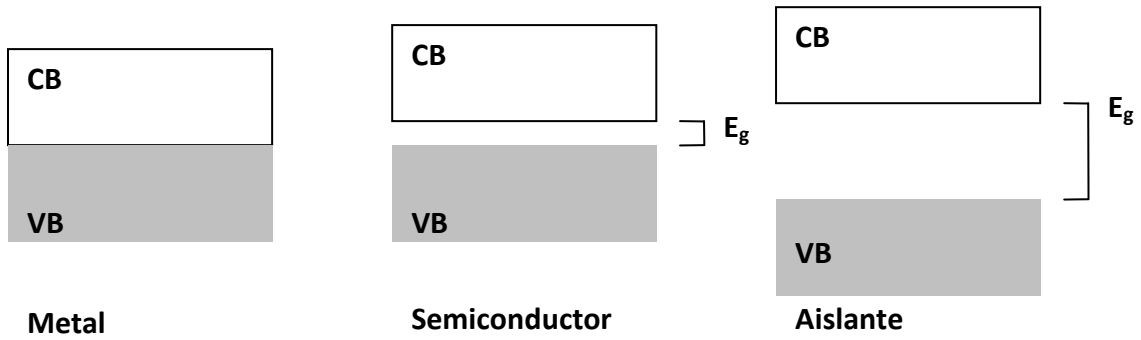
Los aspectos termodinámicos y la cinética de los cambios que se producen durante este proceso pueden seguirse a través de:

- Cambios en la respuesta voltamperométrica [24, 27],
- Cambios de volumen [28,29],
- Cambios del número de espín [18],
- Variaciones en el espectro UV - Visible [30],
- Medida de la entrada y salida de protones [31],
- Espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS) [32] ,
- Cambios de masa del polímero como consecuencia de la entrada y salida de contraiones y solvente, etc.

El modelado de los aspectos termodinámicos del proceso de oxidación-reducción de los polímeros conductores ha sido desarrollado en buena medida [33,34], si bien todavía resta introducir importantes refinamientos que podrán aportar información sobre el envejecimiento.

1.4. Estructura Electrónica de los Polímeros Conductores

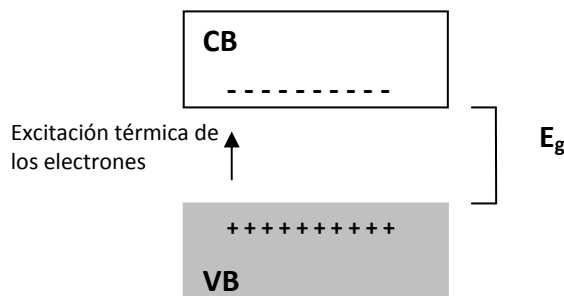
Muchas de las propiedades de los polímeros conductores dependen de las características particulares de su estructura electrónica. Por este motivo se realizará una breve descripción del tema con el objetivo de introducir algunos conceptos que se emplearán a lo largo de toda la Tesis. Muchos de estos conceptos provienen de la física del estado sólido, donde se supone que los átomos se encuentran en contacto cercano en el sentido considerado en el punto 1.2 (si bien no necesariamente deben estar formando parte de una red perfecta). Por lo tanto, cuando estos conceptos se aplican a polímeros sólidos deben ser tomados con alguna cautela.



Esquema. I.2. Estructura de bandas en diferentes tipos de materiales.

En los polímeros conductores, como en los cristales, la interacción de cada unidad estructural con sus vecinos conduce a la formación de bandas electrónicas. Los niveles electrónicos ocupados de mayor energía constituyen la banda de valencia (VB) y los niveles electrónicos vacíos de menor energía forman la banda de conducción (CB). Generalmente la VB se encuentra completamente ocupada y la CB completamente vacía. La separación energética entre estas bandas (energía del *band-gap*, E_g) es el ancho de la banda prohibida y determina las propiedades de conducción del material. Así, los metales presentan superposición de ambas bandas y el nivel de mayor energía ocupado de los electrones en el cero absoluto es el nivel de Fermi del metal (**Esquema I.2**). En el caso de los materiales aislantes, E_g es grande ($\approx 4-5\text{eV}$), por lo que la energía térmica (a temperatura ambiente) no es suficiente para promover electrones a la CB. En el caso de los materiales semiconductores, la energía del *band-gap* es del orden de la energía térmica (de hasta 2eV) de manera que es posible la promoción térmica de electrones a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia y permitiendo la conducción de electricidad (**Esquema I.3**).

La generación de cargas móviles (portadores) en los semiconductores, ya sean electrones (portadores negativos) o huecos (portadores positivos), también puede darse por la presencia de impurezas que aporten un exceso o una deficiencia de electrones.

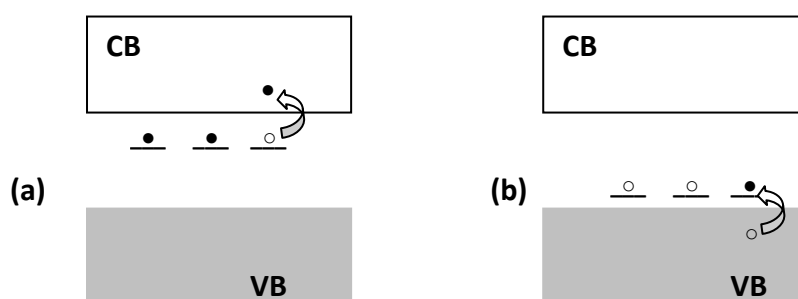


Esquema I.3. Generación térmica de cargas móviles en semiconductores intrínsecos.

Así, la presencia de pequeñas cantidades de Ga en el Si genera niveles discretos de energía localizados dentro del *band-gap*, ligeramente por encima de la VB. De esta manera, el Si aumenta su conductividad al crearse huecos en la VB por promoción de los electrones de la misma a los niveles de la impureza. Por otro lado, una pequeña cantidad de fósforo (con un electrón de valencia más que el Si) genera niveles en el *band-gap* que se sitúan ligeramente por debajo de la CB y aportan electrones adicionales que al ser promovidos a la CB, aumentan la conductividad. Esta alteración de la estructura electrónica por inclusión de impurezas se denomina *dopado*. En el primer caso se incorporan huecos, que formalmente tienen carga positiva y se habla de *dopado tipo p*, mientras que la incorporación de cargas negativas da lugar al *dopado tipo n* (**Esquema I.4**).

El mismo efecto de dopado en los polímeros conductores puede lograrse de manera química o electroquímica. Los polímeros conductores del tipo del poliacetileno, el polipirrol o la polianilina presentan una serie de dobles enlaces conjugados. Sin embargo, ello no alcanza para que sean conductores de la electricidad debido a que el *band-gap* es demasiado grande. Para aumentar su conductividad, pueden hacerse reaccionar con agentes oxidantes o reductores que crean cargas positivas o negativas adicionales. Así, cuando el poliacetileno se hace reaccionar con vapores de yodo, su conductividad aumenta en varios órdenes de magnitud [5]. Si bien este fenómeno también suele denominarse dopado (*dopado p* en el caso de la oxidación y *dopado n* en la reducción), en realidad es más adecuado referirse a él como una reacción rédox. Una diferencia importante es que en el caso de los polímeros conductores se crean cargas netas, que son compensadas por contraiones.

Podría pensarse que los huecos creados durante la oxidación (*dopado p*) actúan como portadores de carga libres en la VB y, equivalentemente, los electrones adicionales transferidos durante la reducción (*dopado n*) poblarían la CB. Sin embargo, en el caso de los polímeros conductores la estructura electrónica que se alcanza es algo diferente [35].



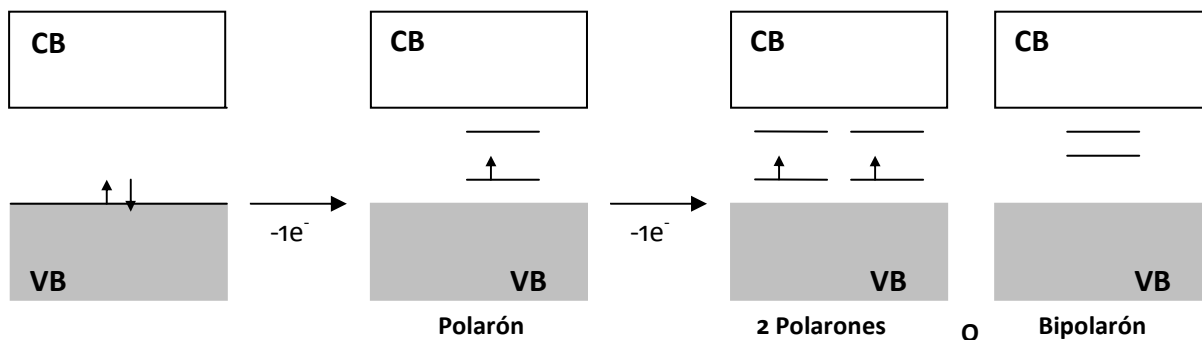
Esquema I.4. Generación de cargas móviles en semiconductores. **(a)** Dopado n, un electrón es promovido térmicamente desde el nivel de la impureza a la CB. **(b)** Dopado p, un electrón es promovido de la VB al nivel de la impureza dejando un hueco en la VB.

En el caso del Si, el dopado conduce a un aumento en el número de electrones desapareados, y por lo tanto, en el número de espín. En el caso del poli-*trans*-acetileno, por el contrario, a bajos niveles de dopado, la concentración de espines es prácticamente cero [36]. Por encima de un grado de dopado del 5%, la susceptibilidad magnética aumenta rápidamente y se vuelve muy similar a la de un metal. Este comportamiento indica que la estructura electrónica que se alcanza en este caso es diferente a la de los semiconductores. En los polímeros conductores el dopado conduce a la formación de nuevos niveles de energía dentro del *band-gap*. Estos nuevos niveles pueden incluso superponerse para formar bandas.

A diferencia de los cristales inorgánicos, la remoción de electrones de la cadena del polímero puede conducir a cambios estructurales importantes, que alteren la energía de los niveles electrónicos. En un semiconductor inorgánico, la carga creada (ya sea un electrón o un hueco) se encuentra deslocalizada a lo largo de toda la red. En un polímero orgánico, puede ser energéticamente más favorable que la carga se encuentre localizada y exista alrededor una distorsión de la red que la estabilice (*lattice relaxation*). La distorsión de la cadena puede hacer que el último nivel ocupado aumente en energía y el primero vacío disminuya en energía, quedando ambos dentro del *band-gap* (estados localizados). Se forma lo que en física del sólido se conoce como *polarón*. En términos químicos un polarón es un radical (catión radical si el polarón se forma por remoción de un electrón) asociado a una distorsión de la red [35] (**Esquema 1.5**). Con la formación del polarón, la VB permanece completamente ocupada y la CB completamente vacía y no aparece comportamiento metálico. Continuando la oxidación, el segundo electrón podría retirarse del polarón o de algún otro lado de la cadena. En el primer caso, se formaría un bipolarón (dicatión) mientras que la segunda posibilidad conduciría a la formación de otro estado polarónico en el gap. El bipolarón consiste en un par de cargas asociadas a una fuerte distorsión de la red. Si la energía ganada en la estabilización de la cargas por la distorsión de la red es mayor que la repulsión coulombica entre las mismas, la formación del bipolarón se verá favorecida. Cálculos de química computacional indican que en poliacetileno, polipirrol y poliparafenileno, los bipolarones son termodinámicamente más estables [37,38]. Además, la interacción coulombica puede ser apantallada parcialmente por la presencia de los contraiones.

En el caso esquematizado en el **Esquema 1.5**, de dopado p, los niveles bipolarónicos están vacíos y el material tiene espín nulo.

Cuando la remoción de electrones continúa, los estados que se crean dentro del *band-gap* tienen una separación energética muy pequeña y se habla de bandas polarónicas o bipolarónicas [39].

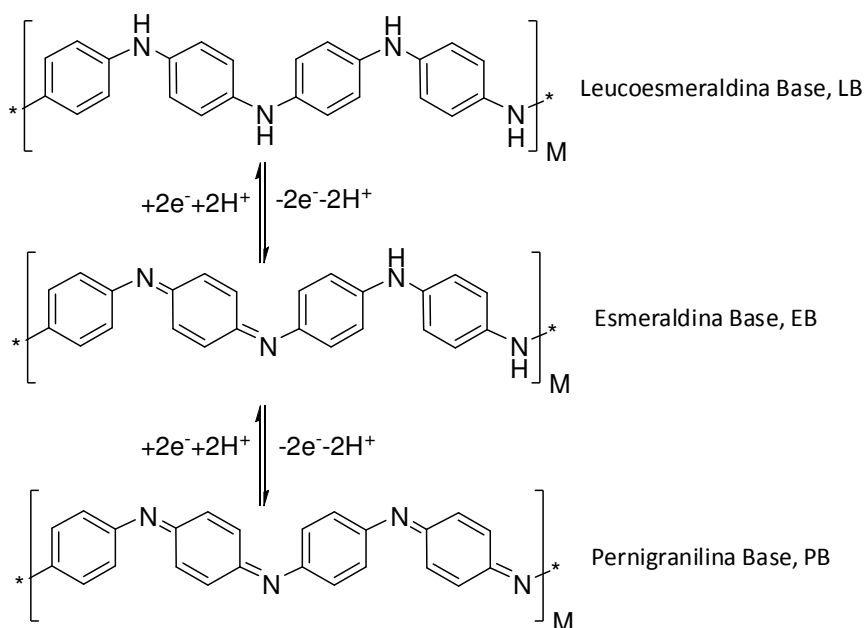


Esquema I.5. Formación de polarones o bipolarones en polímeros conductores.

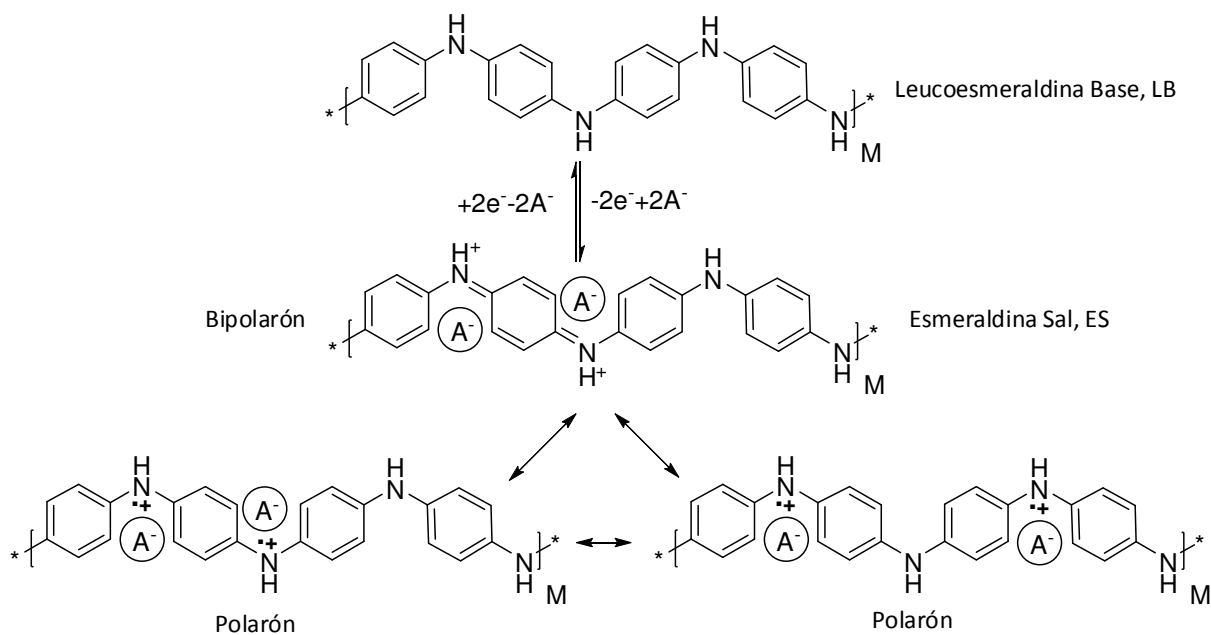
Las ideas desarrolladas tomando como base los conceptos de física del estado sólido requieren un cierto orden estructural en el material. Como se discutió en I.2, los materiales poliméricos presentan regiones ordenadas (cristalinas) en una proporción muy baja. Esto hace que algunas propiedades medidas experimentalmente, tales como la conductividad eléctrica, difieran de manera significativa de las predichas sobre la base de la teoría de bandas.

I.4.1. Estructura Electrónica de Pani

Existe acuerdo en la bibliografía en considerar al tetrámero de anilina como unidad rédox [40,41]. El tetrámero puede encontrarse en varios estados de oxidación diferentes. La forma totalmente reducida corresponde a la leucoesmeraldina (L), la cual se puede oxidar en pasos sucesivos para dar esmeraldina (E) y pernigranilina (P), tal como se muestra en el **Esquema I.6**.



Esquema I.6. Principales formas rédox de la Pani en forma básica.



Esquema I.7. Formas rédox de la primera cupla de la Pani. Se muestran las estructuras químicas que corresponden a los polarones y bipolarones.

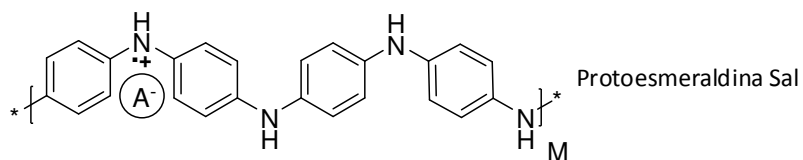
En el **Esquema I.6** se han considerado las formas básicas del polímero, pero debido a la presencia de los grupos nitrogenados (amino o imino), existe un equilibrio ácido-base entre estas formas y las protonadas.

Las forma pernigranilina no es estable en medio ácido y la oxidación de la forma E conduce a una degradación del polímero. En cambio, la interconversión entre las primeras formas puede realizarse de manera reversible. En estas condiciones de acidez, debe considerarse la posibilidad de que algunas de las especies estén protonadas, tal como se indica en el **Esquema I.7**. En este esquema, A^- representa a un contraión, necesario para mantener la electroneutralidad. En realidad, el grado de protonación depende del pH de una manera compleja, como se verá en el **Cap. X**.

La oxidación de la forma leucoesmeraldina conduce a la formación de una unidad quinónica. Por protonación se puede alcanzar una estructura cargada (dicatiónica) y sin espín que es el equivalente químico del bipolarón. Esta estructura puede también sufrir una transformación interna para dar una estructura que presenta electrones desapareados (polarones) que pueden propagarse a lo largo de la cadena. Este esquema de reacciones fue propuesto por MacDiarmid y colaboradores en los años 80 [42].

Los cálculos teóricos indican que la forma bipolarónica es más estable que las formas polarónicas [43]. Algunos autores incluso han planteado la posibilidad de que se formen tricationes con espín semientero [44].

Las estructuras polarónicas y bipolarónicas presentan gran movilidad a lo largo de la cadena y se consideran las responsables de la conductividad eléctrica del material.



Esquema I.8. Estructura química de la protoesmeraldina en forma de sal.

Algunos autores consideran un estado intermedio de oxidación entre las formas leucoesmeraldina y esmeraldina, llamado protoesmeraldina [45-48] y que se genera al retirar un electrón por subunidad rédox (tetrámero) (Esquema I.8).

I.5. Los Fenómenos de Enlace y su Acoplamiento en Polímeros Electroactivos

En las macromoléculas electroquímicamente activas existe un *acoplamiento* entre la transferencia electrónica, la deformación o estado de tensión, el enlace y el apantallamiento iónico de los sitios cargados. La aparición de tensión mecánica en las macromoléculas surge como consecuencia de la deformación de las distintas partes de la misma. La deformación involucra varios tipos de interacción, tales como la interacción con el solvente, la interacción coulombica entre sitios cargados, el apantallamiento iónico, los enlaces de hidrógeno, etc. El estado de enlace se refiere a la cantidad de especies específicamente unidas a las macromoléculas o partes de ellas. Un ejemplo típico podría ser el enlace de protones a los grupos amino presentes en residuos de aminoácidos en diferentes metaloproteínas. El apantallamiento se refiere a la disminución de la intensidad de las interacciones coulombicas entre sitios cargados de la macromolécula causada por la presencia de contraiones en lo que se ha denominado la atmósfera iónica. Obviamente, el apantallamiento depende de la fuerza iónica de la solución externa.

El *acoplamiento* entre los estados rédox, de enlace, de tensión y de apantallamiento se refiere al hecho de que cuando alguno de ellos se modifica, causa un cambio en los demás. Así, por ejemplo, la disminución del pH de la solución produce un cambio en el estado de enlace de protones, lo que a su vez afecta el potencial rédox de los centros electroactivos.

Es importante notar que, a diferencia de las sustancias simples, las macromoléculas no presentan valores únicos de constantes de enlace de protones o potenciales formales, sino una *distribución* de ellos.

Por otro lado, el cambio en cada uno de estos estados puede ser monitoreado por distintas técnicas experimentales [26]. Así, el estado de deformación promedio de una macromolécula aislada en solución puede ser monitoreado por medidas de viscosidad, dispersión de luz (*Light Scattering*), desplazamientos en las señales de RMN y, en el caso de geles, simplemente por medidas de cambio de volumen. El estado de enlace puede ser determinado por algún tipo de titulación. La influencia del

enlace y el apantallamiento sobre el estado rédox puede estudiarse midiendo las variaciones del potencial con la concentración de especies en solución o con la fuerza iónica respectivamente.

En la literatura existen muchos ejemplos del efecto de estos acoplamientos. Katchalsky *et al.* han descrito el acoplamiento entre los fenómenos de enlace y la deformación como *mecanoquímica* en el caso del plegamiento de polielectrolitos sintéticos durante las titulaciones ácido-base [49]. Otro ejemplo es la expansión de la albúmina sérica bovina debida a los cambios de pH descrita hace más de 50 años [50].

Con el apantallamiento de cargas sucede algo similar. Durante la titulación ácido-base de polielectrolitos [51,52] y proteínas [53,54] existe un acoplamiento entre el enlace y el apantallamiento. El plegado (*foldi*ng) de proteínas causado por cambios en la concentración de electrolito en la solución es otro ejemplo de acoplamiento entre apantallamiento y deformación [55,56]. Dado que el potencial rédox se ve influenciado por el estado de tensión, también depende de la fuerza iónica de la solución.

Se ha publicado un gran número de trabajos sobre los factores que afectan el potencial rédox para la transferencia electrónica en proteínas [57-61]. Una de las conclusiones más importantes del trabajo de Mauk y Moore [57] es que debería considerarse la posibilidad de que el estado rédox sea dependiente de los cambios conformacionales. Precisamente, la idea de que el potencial rédox depende del estado de tensión fue introducida por Evans *et al.* [62,63] para explicar la distribución de potenciales formales en poli(vinilferroceno). El acoplamiento de la transferencia electrónica con la deformación, el enlace y el apantallamiento fue propuesto también para explicar las distribuciones de potenciales rédox encontradas en poliarilaminas sustituidas [34,35,64].

Estos acoplamientos se manifiestan no sólo en sistemas en equilibrio, sino también en la cinética de las reacciones de transferencia electrónica. Así, se ha encontrado que la transferencia electrónica dispara el plegamiento de muchas proteínas [65]. Otro ejemplo de los efectos cinéticos de estos acoplamientos es el *efecto entáctico* descrito en muchas metaloproteínas por el cual “la química y energética del plegamiento proteico genera un estado estereoquímico y/o electrónico alrededor del centro metálico que incrementa su potencial función catalítica” [66]. Otra prueba del acoplamiento entre enlace y transferencia electrónica es el cambio de pH de la solución producido como consecuencia de la titulación rédox de macromoléculas electroactivas [67].

I.6. La Organización de la Tesis

Esta Tesis está dividida en tres partes, cuyo contenido se describe brevemente a continuación.

En la primera parte se realiza un estudio detallado de la voltamperometría de polímeros conductores (**Cap. II**), teniendo en cuenta la existencia de corrientes capacitivas (**Cap. III**), y el modelado de la componente faradaica para dar cuenta de la respuesta voltamperométrica total (**Cap. IV**) antes de

arribar al tratamiento de los datos experimentales provenientes de los experimentos de envejecimiento (**Cap. II**) a la luz del modelo desarrollado (**Cap. V**).

En la segunda parte de esta Tesis se estudia el proceso de envejecimiento por otras técnicas electroquímicas y espectroelectroquímicas. Estos estudios incluyen el análisis del estado reducido de la polianilina por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (**Cap. VI**) y los cambios sufridos en los espectros de impedancia durante el envejecimiento. También se estudian las modificaciones espectrales UV-vis a través de medidas de espectrofotometría de absorción con potencial aplicado de películas de distintos polímeros conductores sobre electrodos ópticamente transparentes (**Cap. VII**). Y, finalmente, se estudian los espectros de emisión de fluorescencia de películas de poli-*o*-toluidina sobre electrodos de Au y sus modificaciones con el potencial aplicado y durante el envejecimiento (**Cap. VIII**).

La tercera y última parte de esta Tesis se dedica al estudio teórico y experimental del acoplamiento entre los fenómenos de enlace de electrones (rédox) y de enlace de protones (ácido-base) en polímeros electroactivos. Se desarrolla un modelo termodinámico estadístico para tener en cuenta los acoplamientos y se extiende el concepto de enlace a las reacciones rédox (**Cap. IX**). Finalmente, se presentan resultados experimentales que dan cuenta de la variación de las distribuciones de potenciales formales de polianilina con el pH y su interpretación en términos del modelo (**Cap. X**). El acoplamiento de enlaces de electrones y de protones también se estudia a través de la titulación ácido-base de polianilina a diferentes potenciales aplicados cuyos resultados se interpretan sobre la base del modelo termodinámico estadístico.

Si bien en cada uno de los capítulos se comentan algunas conclusiones parciales, el **Cap. XI** está dedicado a las conclusiones más importantes así como también a las posibles perspectivas futuras de este trabajo.

Referencias

- [1] Bakeland, L.H., *Ind. Eng. Chem.*, 5, 506, **1913**.
- [2] Walatka, V.W., Labes, M.M., Perstein, J.H., *Phys. Rev. Lett.*, 31, 1139, **1973**.
- [3] Greene, R.L., Street, G.B., Suter, L.J., *Phys. Rev. Lett.*, 34, 577, **1975**.
- [4] Gill, W.D., Bludau, W., Geiss, R.H., Grant, P.M., Greene, R.L., Mayerle, J.J., Street, G.B., *Phys. Rev. Lett.*, 38, 1305, **1977**.
- [5] Shirakawa, H., Louis, E., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A., *J.C.S. Chem. Comm.*, 16, 578, **1977**.
- [6] Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C., MacDiarmid, A.G., *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098, **1977**.
- [7] Lyons, M.E.G., Ed., *Electroactive Polymer Electrochemistry*, Plenum Press: New York, **1994**.
- [8] Chandrasekhar, P., *Conducting Polymers. Fundamentals and Applications*, Kluwer: Massachusetts, **1999**.
- [9] Tabor, D., *Gases, Liquids and Solids and other states of matter*, 3ra Ed, Cambridge University Press, **1991**.
- [10] Pouget, J.P., Oblakowski, Z., Nogami, Y., Alvouy, P.A., Laridjani, M., Oh, E.J., Min, Y., MacDiarmid, A.G., Tsukamoto, J., Ishiguro, T., Epstein, A.J., *Synth. Met.*, 65, 131, **1994**.
- [11] Hassenkam, T., Greve, D.R., Bjornholm, T., *Adv. Mater.*, 13, 927, **2001**.
- [12] Kaiser, A.B., *Rep. Prog. Phys.*, 64, 1, **2001**.
- [13] Struik, L.C.E., *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*, Elsevier, Amsterdam, **1978**.
- [14] Genoud, F., Guglielmi, M., Nechtschein, M., Genies, E., Salmon, M., *Phys. Rev. Lett.*, 55, 118, **1985**.
- [15] Nechtschein, M., Devreux, F., Genoud, F., Vieil, E., Pernaut, J.M., Genies, E., *Synth. Met.*, 15, 59, **1986**.
- [16] Villeret, B., Nechtschein, M., *Phys. Rev. Lett.*, 63, 1285, **1989**.
- [17] Odin, C., Nechtschein, M., *Phys. Rev. Lett.*, 67, 1114, **1991**.
- [18] Odin, C., Nechtschein, M., *Synth. Met.*, 41-43, 2943, **1991**.
- [19] Odin, C., Nechtschein, M., *Synth. Met.*, 44, 177, **1991**.
- [20] Odin, C., Nechtschein, M., Hapiot, P., *Synth. Met.*, 47, 329, **1992**.
- [21] Odin, C., Nechtschein, M., *Synth. Met.*, 55-57, 1281, **1993**.
- [22] Odin, C., Nechtschein, M., *Synth. Met.*, 55-57, 1287, **1993**.
- [23] Florit, M.I., *J. Electroanal. Chem.*, 408, 257, **1996**.
- [24] Rodríguez Presa, M.J., Florit, M.I., Posadas, D., *J. Electroanal. Chem.*, 482, 117, **2000**.
- [25] Priestley, R.D., Ellison, C.J., Broadbelt, L.J., Torkelson, J.M., *Science*, 309, 456, **2005**.
- [26] Tanford, C., *Physical Chemistry of Macromolecules*, J. Wiley: NY, **1961**.

- [27] Andrade, E.M., Molina, F.V., Posadas, D., Florit, M.I., *J. Electrochem. Soc.*, 152, E75, **2005**.
- [28] Andrade, E.M., Molina, F.V., Florit, M.I., Posadas, D., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 504, **2000**.
- [29] Ybarra, G.O., Moina, C., Molina, F.V., Florit, M.I., Posadas, D., *Electrochim. Acta*, 50, 1505, **2005**.
- [30] Koziel, K., Lapkowski, M., Lefrant, S., *Synth. Met.*, 69, 217, **1995**.
- [31] Ybarra, G., Moina, C., Florit, M.I., Posadas, D., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 330, **2000**.
- [32] Fraoua, K., Delamar, M., Andrieux, C.P., *J. Electroanal. Chem.*, 418, 109, **1996**.
- [33] Posadas, D., Fonticelli, M.H., Rodríguez Presa, M.J., Florit, M.I., *J. Phys. Chem. B*, 105, 2291, **2001**.
- [34] Posadas, D., Florit, M.I., *J. Phys. Chem. B*, 108, 15470, **2004**.
- [35] Bredás, J.L., Street, G.B., *Acc. Chem. Res.*, 18, 309, **1985**.
- [36] Epstein, A.J., Bigelow, R.W., Rommelmann, H., Gibson, H.W., Weagley, R.J., Feldblum, A., Tanner, D.B., Pouget, J.P., Pouxviel, J.C., Comer, R., Robin, P., Kivelson, S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 117, 742, **1981**.
- [37] Bredás, J.L., Chance, R.R., Silbey, R., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 26, 5843, **1982**.
- [38] Bredás, J.L., Scott, J.C., Yakushi, K., Street, G.B., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 30, 1023, **1984**.
- [39] Casanovas, J., Armelin, E., Iribarren, J.I., Alemán, C., Liesa, F., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 15, 239, **2005**.
- [40] Kang, E.T., Neoh, K.G., Tan, K.L., *Prog. Polym. Sci.*, 23, 211, **1998**.
- [41] Albuquerque, J.E., Mattoso, L.H.C., Balogh, D.T., Faria, R.M., Masters, R.G., MacDiarmid, A.G., *Synth. Met.*, 113, 19, **2000**.
- [42] Stafström, S., Bredás, J.L., Epstein, A.J., Woo, H.S., Tanner, D.B., Huang, W.S., MacDiarmid, A.G., *Phys. Rev. Lett.*, 59, 1464, **1987**.
- [43] Varela Álvarez, A., Sordo, J.A., Scuseria, G.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 11318, **2005**.
- [44] Varela Álvarez, A., Sordo, J.A., *J. Chem. Phys.*, 128, 174706, **2008**.
- [45] Huang, W.S., Humprey, D.B., MacDiarmid, A.G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 82, 2385, **1986**.
- [46] Neudeck, A., Petr, A., Dunsch, L., *Synth. Met.*, 107, 143, **1999**.
- [47] Inzelt, G., *Electrochim. Acta*, 45, 3865, **2000**.
- [48] Lizarraga, L., Andrade, E.M., Florit, M.I., Molina, F.V., *J. Phys. Chem. B*, 109, 18815, **2005**.
- [49] Katchalsky, A., Zwick, M., *J. Polym. Sci.*, 16, 221, **1955**.
- [50] Tanford, C., Buzzell, J.G., Rands, J.D., Swanson, S.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6421, **1955**.
- [51] Katchalsky, A., Shavit, N., Eisenberg, H., *J. Polym. Sci.*, 13, 69, **1954**.
- [52] Katchalsky, A., Mazur, J., Spitnik, P., *J. Polym. Sci.*, 23, 513, **1957**.
- [53] Tanford, C., Epstein, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2163, **1954**.
- [54] Tanford, C., Swanson, S.A., Shore, W. S.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6414, **1955**.
- [55] Scholtz, M.J., York, E.J., Ateward, J.M., Baldwin, R.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 5102, **1991**.
- [56] Lopez-Arenas, L., Solís-Mendiola, S., Padilla-Zuñiga, J., Hernández-Arana, H., *Biochem. Biophys. Acta*, 1754, 1260, **2006**.
- [57] Mauk, A.G., Moore, G.R., *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2, 119, **1997**.

- [58] Bott, A., *Curr. Sep.*, 18, 47, **1999**.
- [59] Rogers, N.K., Moore, G.R., *FEBS Lett.*, 228, 69, **1988**.
- [60] Moore, G.R., Pettigrew, G.W., Rogers, N.K., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 83, 4998, **1986**.
- [61] Rees, D.C., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 82, 3082, **1985**.
- [62] Bowden, E.F., Dautartas, M.F., Evans, J.F., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 219, 49, **1987**.
- [63] Dautartas, M.F., Bowden, E.F., Evans, J.F., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 219, 71, **1987**.
- [64] Posadas, D., Rodríguez Presa, M.J., Florit, M.I., *Electrochim. Acta*, 46, 4075, **2001**.
- [65] Pascher, T., Chesik, J.P., Winkler, R.J., Gray, H.B., *Science*, 271, 1558, **1996**.
- [66] Valleé, L.B., Williams, R.J.P., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 59, 498, **1968**.
- [67] Brunori, M., Wyman, J., Antonini, E., Rossi-Fanelli, A., *J. Biol. Chem.*, 240, 3317, **1965**.

Parte 1

Voltamperometría de Polímeros Conductores: Polianilina como Polímero Modelo

Capítulo II Voltamperometría de Polianilina

II. Introducción

II. 1. Experimental

II.1.1. Síntesis Electroquímica de las Películas de Polímero

II.1.2. Voltamperometría de las Películas de Polianilina

II. 2. Resultados Experimentales

II.2.1. Voltamperometría en medio ácido: El perfil Voltamperométrico Estacionario

II.2.2. Influencia de la Velocidad de Barrido sobre la Respuesta Voltamperométrica Estacionaria

II.2.3. Influencia del Espesor de las Películas sobre la Respuesta Voltamperométrica Estacionaria

II.2.4. Influencia del Límite Inferior del Barrido de Potencial sobre la Respuesta Voltamperométrica Estacionaria

II.2.5. Influencia de la Concentración de Ácido sobre la Respuesta Voltamperométrica Estacionaria

II.3. Estudios de Envejecimiento por Voltamperometría Cíclica

II.3.1. Influencia del Potencial de Envejecimiento

II.4. Análisis Cinético del Envejecimiento

II.4.1. El Envejecimiento Físico de Polímeros

II.4.2. El Envejecimiento de Polímeros Electroactivos

II.4.3. La cinética del Envejecimiento estudiado por Voltamperometría

II.4.4. Análisis en términos de una Cinética de Elovich

II.4.5. La ecuación de Elovich o Roginskii-Zeldovich

II.4.6. Limitaciones de la cinética de Elovich

II.4.7. El Envejecimiento en términos de Corriente de Pico Anódico

II.4.8. Influencia de la Concentración de H_2SO_4

II.5. Conclusiones Parciales

Si bien la respuesta voltamperométrica de Pani ha sido detalladamente estudiada aún existen algunos aspectos que no han sido considerados en esos estudios. Ellos son, fundamentalmente, la presencia de una contribución capacitiva en la respuesta voltamperométrica y sus consecuencias, y la ocurrencia del fenómeno de envejecimiento. En este capítulo se estudiará este fenómeno en algún detalle, presentando también un modelo cinético que permite interpretar, al menos formalmente, la evolución temporal del envejecimiento. La cuestión de la contribución capacitiva y la representación formal de la respuesta voltamperométrica se abordarán en los dos siguientes capítulos.

II. Introducción

El mecanismo de conmutación redox de películas de Pani y de polímeros relacionados, es decir el pasaje del estado reducido (aislador) al estado de semioxidación (conductor), ha sido objeto de gran interés en los últimos años [1,2]. Se lo ha estudiado utilizando técnicas muy diversas, tales como radio trazadores [3], espectroscopia UV-vis [4-8], IR *in situ* y *ex situ* [9-11], deflectometría por gradiente de concentración (*probe beam deflection*) [7], técnicas de microbalanza electroquímica de cuarzo [12,13], voltamperometría [14-20], espectroscopia de resonancia de *spin* [21-24], espectroscopia de impedancia electroquímica [25-28].

Uno de los rasgos interesantes de la respuesta voltamperométrica de este tipo de polímeros es la ocurrencia del envejecimiento, también llamado *efecto de primer ciclo*, *efecto de memoria* o *relajación lenta* [2,15,17-19,23,29-33]. Este es un efecto general de la mayoría de los polímeros conductores [8,14,23,29,32,34-40] y de algunos polímeros redox [34].

En este capítulo se presentan los resultados correspondientes a la síntesis electroquímica de películas de polianilina, y al estudio de las mismas por voltamperometría, en diferentes condiciones experimentales. Asimismo, se presentan los resultados referidos al llamado envejecimiento electroquímicamente inducido de películas de polianilina y a su interpretación cinética.

II. 1. Experimental

II.1.1. Síntesis Electroquímica de las Películas de Polímero

Los polímeros electroactivos del tipo de la polianilina pueden sintetizarse de variadas formas. En general, los métodos suelen dividirse en químicos y electroquímicos. Los métodos químicos consisten básicamente en la oxidación de una solución del monómero (anilina) en medio ácido por acción de algún oxidante. Los utilizados con mayor frecuencia son persulfato de amonio [41-44], peróxido de hidrógeno [44], sulfato cerio (IV) [45], dicromato de potasio [46], cloruro y perclorato de hierro (III) [47], nitrato de cerio (IV) [48] entre otros. En las síntesis químicas, el polímero se obtiene en forma oxidada o semioxidada como una dispersión que luego debe ser filtrada. La síntesis electroquímica consiste en la oxidación del monómero desde una solución ácida sobre un electrodo. En este caso, el polímero se deposita como una película cuyas características morfológicas y propiedades dependen de las condiciones de síntesis. La oxidación puede llevarse a cabo aplicando distintas técnicas electroquímicas, galvanostáticas [49], potencioestáticas [50], o bien potenciodinámicas (voltamperometría cíclica) [51, 52]. Las películas obtenidas por voltamperometría resultan más estables y uniformes, lo cual es beneficioso para su estudio posterior [53-55].

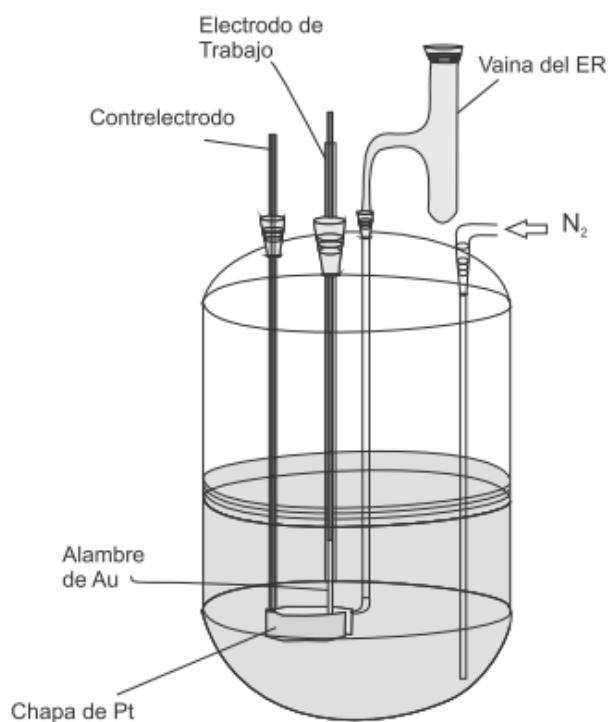
En este trabajo se optó por la generación de películas por el método de electropolimerización, utilizando un barrido triangular de potencial, repetitivo, entre determinados límites de potencial

(Voltamperometría Cíclica). Las películas de polímeros se prepararon sobre electrodos de Au policristalino. Los electrodos de trabajo fueron alambres de Au, de calidad espectrográfica, de 0,5 mm de diámetro. Se utilizó una celda electroquímica convencional con un arreglo de tres electrodos [53]. Una chapa de Pt fue utilizada como contraelectrodo y un electrodo de calomel saturado preparado en el laboratorio, como electrodo de referencia (ECS, $E^{0'} = 0,242$ V vs. ENH). Todos los potenciales en esta Tesis están referidos al ECS. Las medidas se realizaron con un potenciostato TEQ_02, con registro digital.

Las características de la electrosíntesis dependen marcadamente del estado de la superficie del electrodo sustrato al momento de la polimerización. La existencia de pequeños restos de polímeros, provenientes de síntesis anteriores (autocatálisis), o de mezcla sulfonítrica, provenientes de un enjuagado incompleto de la superficie metálica, producen un crecimiento acelerado de la película de polímero, generando un polímero altamente oxidado y no uniforme.

Los electrodos fueron pulidos con alúmina de distinta granulometría, sumergidos en mezcla sulfonítrica ($H_2SO_4:HNO_3$ 1:1, en volumen) caliente durante unos minutos y enjuagados con agua Milli-Q de Milli-Rho. De esta forma se logró contar con electrodos en condiciones lo suficientemente buenas como para comenzar las síntesis electroquímicas de los polímeros.

Se empleó un electrodo de 0.154 cm² de área geométrica, cuyo voltamperograma en solución de H_2SO_4 3.7M se muestra en la **Fig. II. 1**. Para el control de la superficie de Au y el posterior estudio de las películas de Pani, se utilizó una celda electroquímica convencional descrita detalladamente en la bibliografía [52], y cuyo diseño se muestra en el **Esquema II.1**.



Esquema II.1. Esquema de la celda electroquímica empleada en los estudios voltamperométricos.

En este laboratorio se habían realizado estudios electroquímicos a temperatura ambiente, y también a bajas temperaturas (hasta -75°C), empleando para estos últimos los eutécticos de ácido sulfúrico (3.7M) y de ácido perclórico ($\text{HClO}_4 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$) [20,56], referidos a la electropolimerización y posterior caracterización de polianilina y poli-*o*-toluidina. Por consiguiente, existía una amplia experiencia en el comportamiento de estos polímeros en los electrolitos mencionados. Este hecho motivó la elección de las soluciones de ácido sulfúrico de concentración 3.7M como electrolito para realizar los estudios electroquímicos de las películas. A fin de mantener la identidad del electrolito, al pasar de la solución de síntesis a la de caracterización del polímero y posterior estudio del envejecimiento, se eligió realizar todas las síntesis en solución de H_2SO_4 3.7M. La electroactividad de la película polimérica depende de la relación de concentración de monómero a concentración de ácido en la síntesis, y generalmente la conductividad del polímero se incrementa con el aumento de la concentración del monómero [57]. Tomando en cuenta la consideración anterior, la composición de todas las soluciones de síntesis fue 0.5M de anilina en ácido sulfúrico 3.7M. Todas las soluciones electrolíticas fueron preparadas a partir de H_2SO_4 (97.9%) (Backer, p.a.) y agua Milli-Q de Milli-Rho. La anilina (Fluka- Garantie, *puriss.* p.a) fue previamente destilada a presión reducida.

Los valores límites de potencial entre los que se cicla el potencial durante la síntesis son particulares para cada polímero. La elección del límite positivo es muy importante para la generación de un polímero no oxidado, que muestre una respuesta voltamperométrica con dos cuplas redox características bien definidas y la región de potencial entre ellas, que corresponde al polímero en su estado de mayor conductividad eléctrica, exenta de reacciones faradaicas, indicativas generalmente de procesos de degradación oxidativa.

Aunque el aumento del límite positivo conduce a un aumento en la velocidad de la síntesis, también conlleva a la obtención de películas más oxidadas. Esto se manifiesta en películas con potenciales de circuito abierto más positivos y con una menor estabilidad al ciclado voltamperométrico posterior.

Por lo tanto, las síntesis se llevaron a cabo de la siguiente manera: los primeros ciclos se realizaron entre -0.2 y un límite positivo suficiente para generar la oxidación del monómero, entre 0.8 y 0.95V. En los ciclos posteriores el límite positivo se redujo a 0.7-0.75V, para evitar la oxidación excesiva. Todas las síntesis fueron realizadas a temperatura ambiente ($18-25^{\circ}\text{C}$) empleando una velocidad de barrido de $0.1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. La **Fig. II.2** muestra los voltamperogramas registrados durante la síntesis de una de las películas estudiadas.

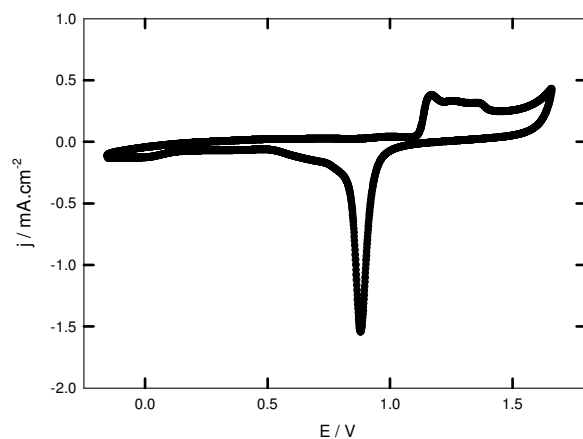


Fig.II.1. Voltamperograma de un electrodo de Au empleado en la síntesis de las películas. Electrolyte: H_2SO_4 3.7M. $v= 0.1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

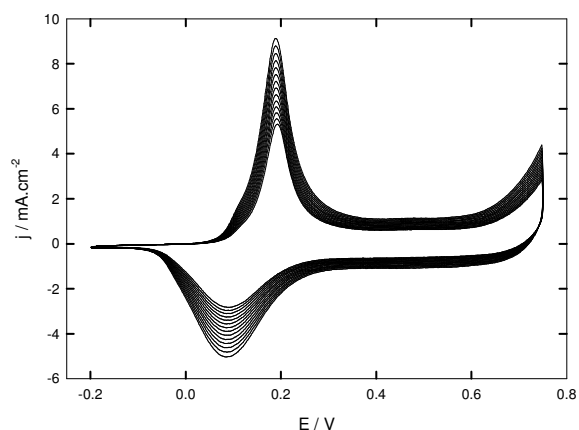


Fig.II.2. Voltamperogramas sucesivos durante una electropolimerización de Pani sobre un electrodo de Au en solución de anilina 0.5M en H_2SO_4 3.7M a $0.1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

II.1.2. Voltamperometría de las Películas de Polianilina.

Todas las películas de Pani se estudiaron por Voltamperometría Cíclica en solución acuosa de H_2SO_4 . Se empleó la celda representada en el **Esquema II.1**. La solución electrolítica fue previamente desoxigenada por burbujeo de N_2 . El estudio voltamperométrico de las películas se realizó en atmósfera de N_2 .

II. 2. Resultados Experimentales

II.2.1. Voltamperometría en medio ácido: El perfil Voltamperométrico Estacionario

En acuerdo con lo reportado en la bibliografía, la respuesta voltamperométrica de las películas de polianilina en medio ácido presenta dos cuplas rédox en el intervalo de potenciales $-0.2\text{V} < E < 0.9\text{V}$. La primera cupla corresponde a la transición entre la forma totalmente reducida (leucoesmeraldina, L) y la forma parcialmente oxidada (esmeraldina, E), mientras que la segunda corresponde a la transición de la forma semioxidada a una totalmente oxidada (pernigranilina, P). La región entre ambas cuplas es donde el polímero presenta su máxima conductividad. En medio ácido fuerte, el estado de pernigranilina es inestable y el sucesivo ciclado del potencial hasta valores propios de esta forma conduce a la degradación del polímero.

En este trabajo el estudio voltamperométrico se ha restringido a la primera de las cuplas rédox, de manera que el límite superior de potencial fue 0.45-0.5V. El límite inferior del barrido fue variado entre 0 y -0.2V aproximadamente.

Como se explicará con mayor detalle en el **Cap. III**, la carga voltamperométrica integrada puede emplearse como una medida de la cantidad de polímero depositado sobre el electrodo. La carga integrada por unidad de área geométrica del electrodo sustrato varía con la cantidad de polímero, o

lo que es lo mismo, con el espesor de las películas. De hecho, se han publicado relaciones que vinculan esta carga con el espesor determinado por elipsometría [58-60], microscopía electrónica [61,62], etc. Tal como se discutirá en el **Cap. III**, esta relación entre la cantidad de material depositado y la carga voltamperométrica no es directa y es necesario ser muy precavido al momento de emplear las relaciones carga-espesor informadas en la bibliografía. Por este motivo, aquí sólo se utilizará la carga voltamperométrica integrada (siempre en las mismas condiciones) como una medida de la cantidad de polímero, sin pretender establecer una relación definida entre ambas magnitudes. Resulta claro, sin embargo, que las películas con mayor valor de carga integrada corresponden a películas de mayor espesor.

Así, se hará referencia a las distintas películas a partir de su valor de $Q_T(E_a, 0.45) / mC.cm^{-2}$, que corresponde a la carga voltamperométrica anódica integrada del voltamperograma registrado entre el potencial E_a (el subíndice "a", tomará sentido más adelante cuando se discuta el proceso de envejecimiento *-ageing-*) y 0.45V en H_2SO_4 3.7M, con una velocidad de barrido de $0.1V.s^{-1}$.

II.2.2. Influencia de la Velocidad de Barrido sobre la Respuesta Voltamperométrica Estacionaria

La **Fig. II.3** muestra los voltamperogramas estacionarios registrados a diferentes velocidades de barrido ($0.025V.s^{-1} \leq v \leq 0.500V.s^{-1}$) para una película de Pani de $Q_T(-0.2, 0.45) = 33.6mC.cm^{-2}$ en H_2SO_4 3.7M. Como puede verse en esta figura, la forma del voltamperograma prácticamente no cambia al variar la velocidad de barrido entre $0.025V.s^{-1}$ y $0.500V.s^{-1}$. En la región de potenciales comprendida entre -0.2 y 0.5V, el polímero presenta una cupla rédox que se manifiesta como dos picos voltamperométricos. Estos picos no son simétricos en cuanto a la forma ni la posición en el eje de potenciales. El pico catódico es siempre más ancho y aparece a valores de potencial inferiores. Luego del pico anódico durante el barrido de oxidación, la corriente voltamperométrica no cae a cero sino que se mantiene en un valor constante. En la bibliografía, se suele referir a esta corriente como *plateau capacitivo* [64-66]. Es decir, cuando termina la evolución del pico anódico, la corriente adquiere un valor constante, independiente del potencial, pero dependiente del espesor de la película y de la concentración de protones en la solución electrolítica. El estudio y análisis de la corriente en esta región de potenciales será el objeto del **Cap. III**. El mismo tipo de respuesta se observa previamente al comienzo del pico catódico durante el barrido de reducción.

Las **Fig. II.4** y **II.5** muestran la variación de los parámetros de pico con la velocidad de barrido. La corriente de pico catódica es siempre menor que la anódica; sin embargo ambas aumentan de manera lineal con la velocidad de barrido (aunque con distinta pendiente, **Fig. II.4**). Los potenciales de pico, experimentan sólo un pequeño corrimiento al incrementarse la velocidad de barrido (**Fig. II.5**).

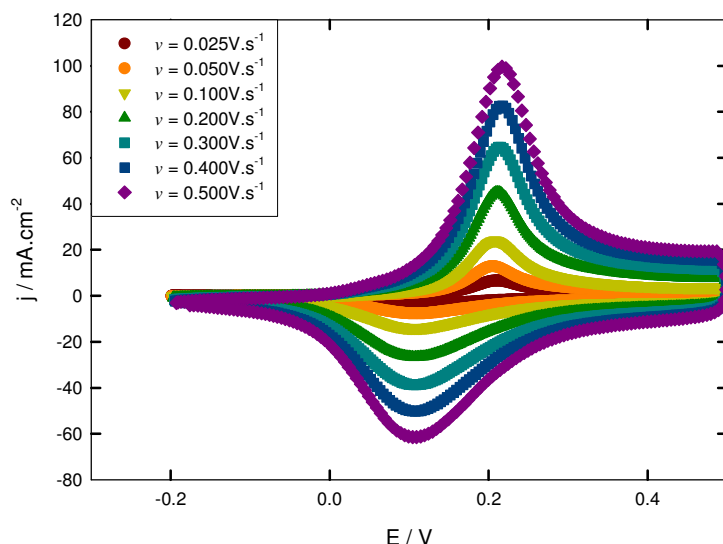


Fig. II.3. Voltamperogramas estacionarios de una película de Pani de $Q_T(-0.2,0.45) = 33.6mC.cm^{-2}$ en $H_2SO_4 3.7M$ a distintas velocidades de barrido, indicadas en la leyenda.

Si la reacción electroquímica que corresponde a esta cupla fuese totalmente reversible, la corriente de pico debería ser lineal con la velocidad de barrido y el potencial de pico debería ser constante [67]; tal como se obtiene en este caso. Sin embargo, ambas corrientes de pico deberían tener el mismo valor, al igual que los potenciales de pico, situación que claramente no se observa en este caso.

Este hecho, sumado a la existencia de un *plateau* capacitivo, indica que la respuesta voltamperométrica de estos polímeros es más compleja que la de una película delgada con reacción electroquímica reversible. El análisis de la respuesta voltamperométrica será el objeto del **Cap. IV**.

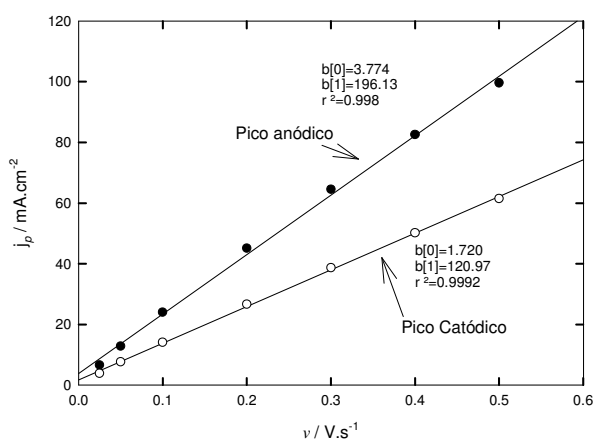


Fig. II.4. Densidad de corriente de pico en función de la velocidad de barrido de potencial para la película de la Fig. II.3.

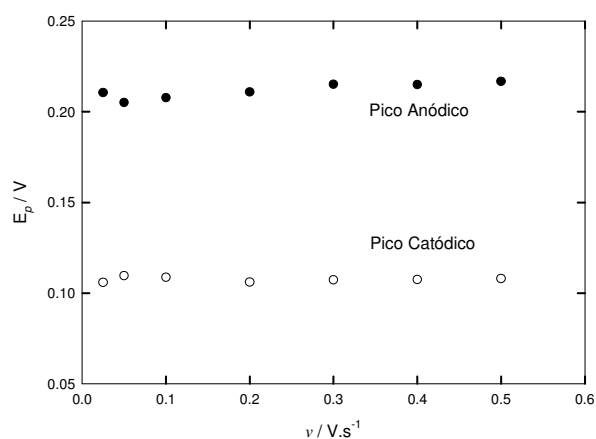


Fig. II.5. Potenciales de pico en función de la velocidad de barrido de potencial para la película de la Fig. II.3.

La asimetría de la respuesta voltamperométrica estacionaria es resultado de un fenómeno de histéresis que aparece en el proceso de interconversión de ambas formas de la Pani. Este fenómeno ha sido reportado numerosas veces en la literatura y se han propuesto varias explicaciones, que involucran procesos de transferencia de contraiones para compensar carga; de transferencia de moléculas de solvente; distribución de potenciales dentro de la película de polímero; deformaciones elásticas dentro de las películas en el transcurso del proceso de *swelling* que acompaña al proceso de oxidación del polímero [68-70]. Asimismo, y en concordancia con lo dicho en el párrafo anterior, debe mencionarse que el polímero reducido que se obtiene en el proceso voltamperométrico estacionario, no se encuentra en una situación de equilibrio. Precisamente, más adelante cuando se discuta el proceso de envejecimiento que sufre este tipo de materiales se avanzará en su análisis [53,71].

Dado que el fenómeno de envejecimiento se manifiesta en la respuesta voltamperométrica anódica, en lo que sigue, y en los **Cap. III** y **IV**, se concentrará la atención en las características particulares de esta parte del voltamperograma.

II.2.3. Influencia del Espesor de la Película sobre la Respuesta Voltamperométrica Estacionaria

La **Fig. II.6** muestra los voltamperogramas de películas de Pani de distinto espesor, en H₂SO₄ 3.7M a una velocidad de barrido de 0.1V.s⁻¹. En la **Fig. II.7** los parámetros del pico anódico están representados como una función de la carga voltamperométrica integrada. Como puede observarse, la densidad de corriente de pico varía de manera lineal con la carga, mientras que el potencial de pico es aproximadamente constante.

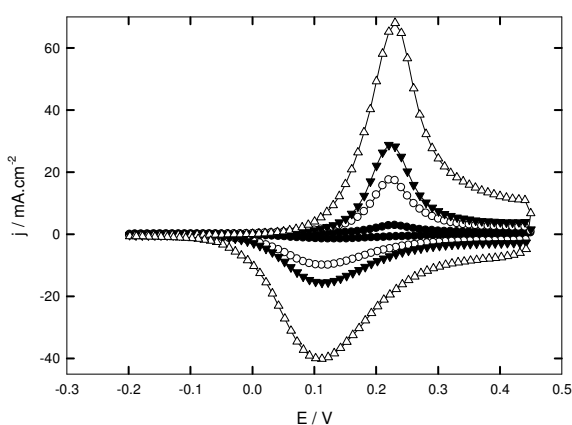


Fig. II.6. Voltamperogramas de películas de Pani de distinto espesor: $Q_T / mC.cm^{-2}$ (●) 3.9; (○) 21.5; (▼) 33.3; (▲) 92.9. $v = 0.1V.s^{-1}$, H₂SO₄ 3.7M.

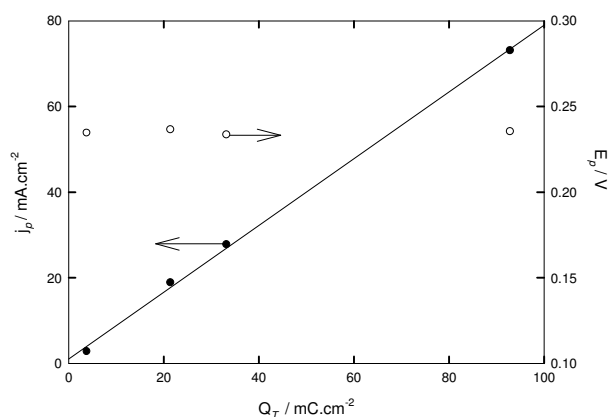


Fig. II.7. Parámetros de pico anódico en función de la carga voltamperométrica para las películas de Pani de la Fig. II.6.

II.2.4. Influencia del Límite Inferior del Barrido de Potencial sobre la Respuesta Voltamperométrica Estacionaria

La **Fig. II.8** muestra los voltamperogramas estacionarios de una película de $Q_T(-0.2, 0.45) = 21.5 \text{mC.cm}^{-2}$ en H_2SO_4 3.7M a una velocidad de barrido de 0.1V.s^{-1} para distintos valores del límite inferior de potencial, E_a . Como puede observarse, la respuesta voltamperométrica correspondiente a la primera cupla rédox, es ligeramente diferente para cada límite inferior de potencial. Sin embargo, los valores de la corriente en el *plateau*, resultan independientes del potencial en el cual comenzó el barrido. En el **Cap. III**, se profundizará esta cuestión.

Las **Fig. II.9 a II.11** muestran las variaciones de los parámetros voltamperométricos para tres películas de diferente espesor en H_2SO_4 3.7M, registrados con una velocidad de barrido, $\nu = 0.1 \text{V.s}^{-1}$. La corriente de pico y la carga integrada disminuyen ligeramente en los tres casos al comenzar el barrido en potenciales más positivos. El potencial de pico se hace menos positivo, aunque las variaciones son pequeñas en los tres casos.

II.2.5. Influencia de la Concentración de Ácido sobre la Respuesta Voltamperométrica Estacionaria

En la **Fig. II.12** se muestran los voltamperogramas estacionarios registrados en medios de distinta concentración de H_2SO_4 para una película de $Q_T(-0.2, 0.45) = 33.3 \text{mC.cm}^{-2}$ a una velocidad de barrido de 0.1V.s^{-1} . Como puede apreciarse, la forma de los voltamperogramas cambia notablemente al disminuir la concentración de ácido. El pico de corriente se hace más ancho, la corriente de pico disminuye y la corriente en el *plateau* capacitivo aumenta.

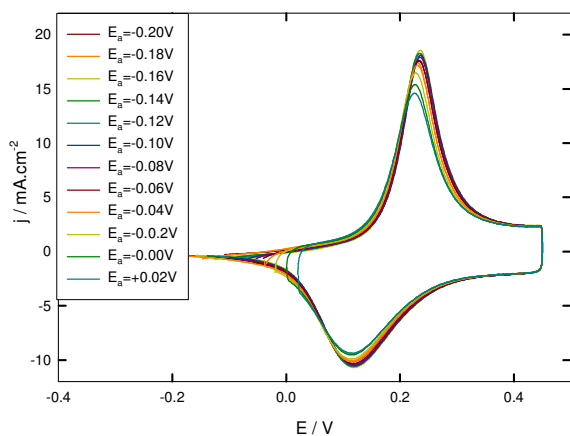


Fig. II 8. Voltamperogramas estacionarios de una película de $Q_T(-0.2, 0.45) = 21.5 \text{mC.cm}^{-2}$ en H_2SO_4 3.7M. $\nu = 0.1 \text{V.s}^{-1}$ para distintos valores del límite inferior de potencial (leyenda).

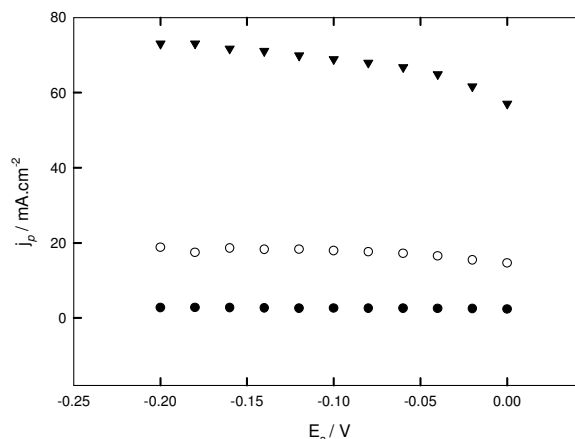


Fig. II 9. Densidad de corriente de pico anódico en función del límite de potencial inferior para películas de distinto espesor, $Q_T(-0.2, 0.45)$: (●) 3.9mC.cm^{-2} ; (O) 21.5mC.cm^{-2} ; (▼) 92.9mC.cm^{-2} . H_2SO_4 3.7M, $\nu = 0.1 \text{V.s}^{-1}$.

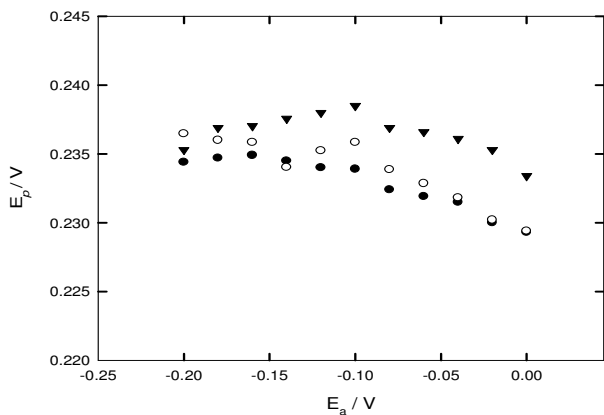


Fig. II.10. Potencial de pico anódico en función del límite de potencial inferior para películas de distinto espesor, $Q_T(-0.2, 0.45)$: (●) $3.9 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$; (○) $21.5 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$; (▼) $92.9 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. H_2SO_4 3.7M , $\nu = 0.1\text{V s}^{-1}$.

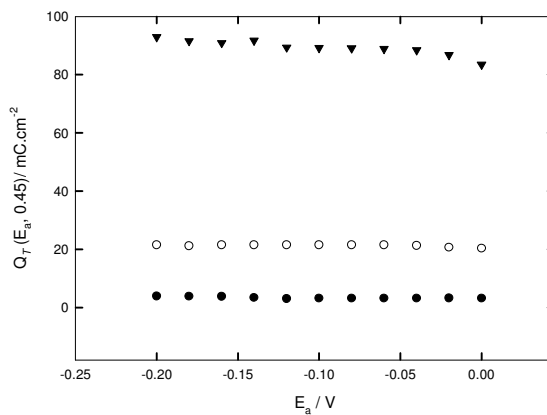


Fig. II.11. Carga voltamperométrica integrada en función del límite de potencial inferior para películas de distinto espesor, $Q_T(-0.2, 0.45)$: (●) $3.9 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$; (○) $21.5 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$; (▼) $92.9 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. H_2SO_4 3.7M , $\nu = 0.1\text{V s}^{-1}$.

Los potenciales de pico anódico se corren ligeramente hacia valores más positivos, mientras que los del pico catódico se mueven en el sentido contrario. Este comportamiento experimental, nuevamente pone en evidencia la asimetría de los procesos rédox en la cupla leucoesmeraldina-esmeraldina; ya que el cambio en la concentración de ácido tiene efectos diferentes en cada uno de los procesos rédox.

Este comportamiento es independiente del límite inferior de potencial en el cual se comienza el barrido. La **Fig. II.11** muestra los valores de densidad de corriente de pico anódico en función del límite inferior del barrido para la película anterior en los tres medios.

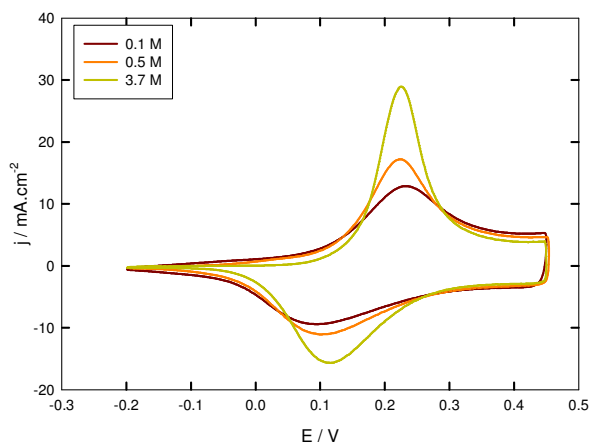


Fig. II.12. Voltamperogramas estacionarios de una película de $Q_T(-0.2, 0.45) = 33.3 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ en solución de H_2SO_4 de distinta concentración (indicada en la leyenda). $\nu = 0.1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

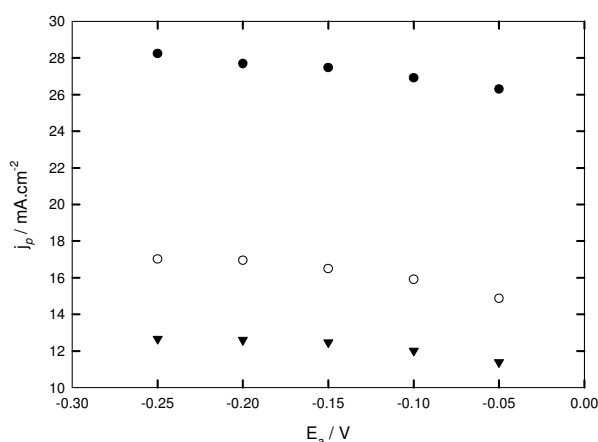


Fig. II.13. Densidad de corriente de pico anódico en función del límite de potencial inferior para la película de la Fig.II.12 en medios de distinta concentración de H_2SO_4 : (●) 3.7M ; (○) 0.5M ; (▼) 0.1M . $\nu = 0.1\text{V s}^{-1}$.

II.3. Estudios de Envejecimiento por Voltamperometría Cíclica

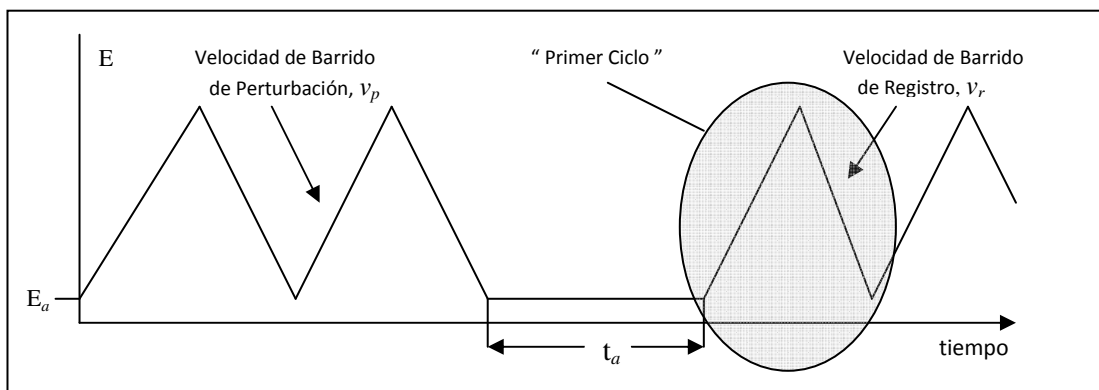
El efecto de envejecimiento fue estudiado por distintos autores, inicialmente, por medio de voltamperometría cíclica. Las variaciones notables de la corriente y del potencial del pico anódico del primer hem ciclo de barrido de potencial en el sentido creciente, luego de un cierto tiempo de espera en un potencial propio de la forma reducida, fueron los rasgos experimentales que suscitaron la atención de los investigadores en torno de este efecto. A ello se debe el nombre de *Efecto del Primer Ciclo*, que frecuentemente se utiliza para denominar a este envejecimiento [2,8,14,15,17-19,23,29-40,53,72].

En este trabajo de Tesis se estudia la influencia de algunas variables sobre la corriente y el potencial de pico de la respuesta voltamperométrica como parámetros de seguimiento del proceso de envejecimiento electroquímicamente inducido.

Un experimento voltamperométrico típico empleado para el estudio del envejecimiento fue el siguiente.

El potencial se cicló a $v = 0.1 \text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, entre los valores límites de potencial que enmarcan la primera cupla rédox (entre -0.2 y 0V para el límite inferior y 0.45V para el límite superior) hasta alcanzar un voltamperograma estacionario. El perfil voltamperométrico estacionario se define como el voltamperograma que no presenta modificaciones entre ciclos sucesivos. Después de alcanzar este estado de referencia, se detuvo el barrido de potencial en el extremo negativo durante distintos intervalos de tiempo (t_a). Luego de cada uno de ellos se reinició el barrido, registrándose el primer ciclo de potencial en el sentido positivo y los subsiguientes.

El **Esquema II.2** muestra la perturbación de potencial aplicada al electrodo modificado con el polímero en el experimento de envejecimiento. En este caso, tanto la velocidad de barrido de perturbación como la velocidad de registro fue $v = 0.1 \text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente.



Esquema II.2. Programa de potencial aplicado al electrodo modificado con el polímero durante un experimento de envejecimiento.

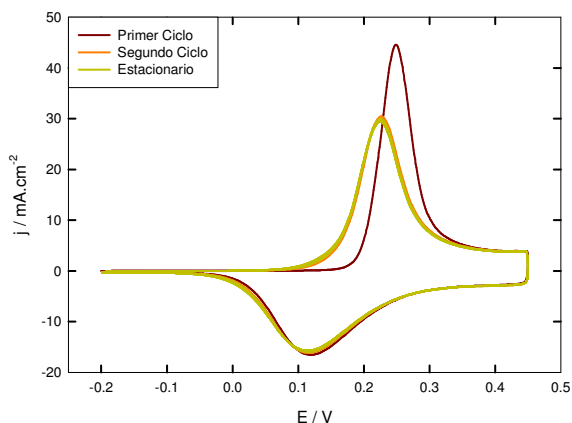


Fig. II 14. Voltamperogramas resultantes del experimento de envejecimiento luego de una espera de 768s en -0.2V. para una película de Pani de $Q_T(-0.2, 0.45) = 33.3mC.cm^{-2}$ en H_2SO_4 3.7M. $v= 0.1V.s^{-1}$.

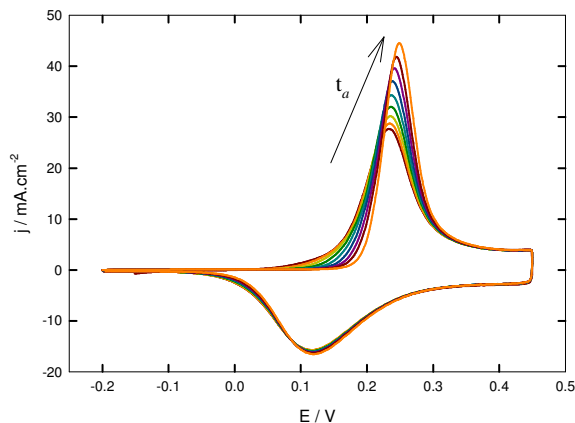


Fig. II 15. Voltamperogramas correspondientes a los primeros ciclos luego de una espera de distintos tiempos en -0.2V en las condiciones de la Fig. II.14. La flecha indica el sentido de tiempos de espera crecientes.

Las **Fig. II.14** y **II. 15** muestran los voltamperogramas obtenidos para el envejecimiento de una película de Pani de $Q_T(-0.2, 0.45) = 33.3mC.cm^{-2}$ en H_2SO_4 3.7M. Como puede verse en la **Fig. II.14**, el registro del primer hemiciclo anódico, luego de la espera en el potencial E_a es marcadamente diferente del correspondiente al ciclado estacionario. Además, se observa que el segundo barrido prácticamente se superpone con el perfil estacionario.

El pico de corriente anódica aumenta y se corre a potenciales más positivos; sin embargo, la corriente del *plateau* capacitivo se mantiene prácticamente en el mismo valor en todos los voltamperogramas. El pico catódico, en cambio, no presenta modificaciones por el envejecimiento. Además, las variaciones observadas en el perfil voltamperométrico del primer hemiciclo en el sentido de potenciales crecientes, dependen del tiempo de espera, acentuándose a medida que el polímero es mantenido en el potencial de espera por periodos más prolongados (**Fig. II.15**).

Las **Fig. II.16** y **II.17** muestran la evolución temporal de los parámetros del pico voltamperométrico. Tanto la corriente como el potencial de pico aumentan continuamente durante el envejecimiento y lo hacen de manera aproximadamente lineal con el logaritmo del tiempo de espera (**Fig. II.17**).

II.3.1. Influencia del Potencial de Envejecimiento

La **Fig. II.18** muestra los voltamperogramas correspondientes a los primeros ciclos luego de distintos tiempos de espera, a diferentes valores de potencial, dentro de la región en la cual la forma estable de la película de polímero es la reducida. Los voltamperogramas corresponden a una película de Pani de $Q_T(-0.2, 0.45) = 92.9mC.cm^{-2}$ en H_2SO_4 3.7M, registrados a una velocidad de barrido de $0.1V.s^{-1}$.

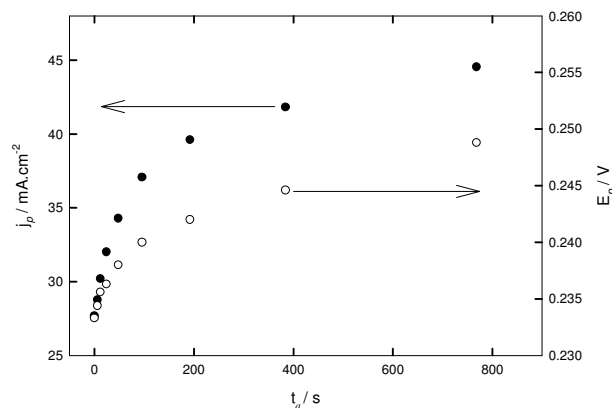


Fig. II 16. Evolución temporal de los parámetros voltamperométricos del primer ciclo para la película de Pani cuyo perfil voltamperométrico se muestra en la Fig. II.14.

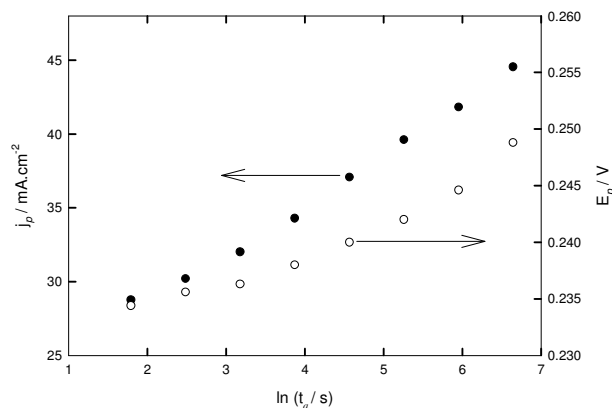


Fig. II 17. Parámetros voltamperométricos j_p y E_p en función del logaritmo del tiempo de espera para la película de Pani cuyo perfil voltamperométrico se muestra en la Fig. II.14.

Puede observarse que en todos los casos la respuesta voltamperométrica sufre modificaciones dependientes del tiempo de espera; sin embargo, la magnitud de los cambios depende de potencial de envejecimiento. El potencial de envejecimiento inferior está acotado a -0.25V aproximadamente porque a potenciales más negativos se vuelve importante la reacción de generación de hidrógeno, que puede conducir a que la película se desprenda del electrodo.

Este hecho se observa más claramente en las Fig. II.19 a II.21, en las que se muestran las variaciones temporales de los parámetros voltamperométricos del pico anódico en función del tiempo de envejecimiento para una película de Pani de $Q_T(-0.2, 0.45) = 21.5\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ en H_2SO_4 3.7M, registrados a una velocidad de barrido de $0.1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

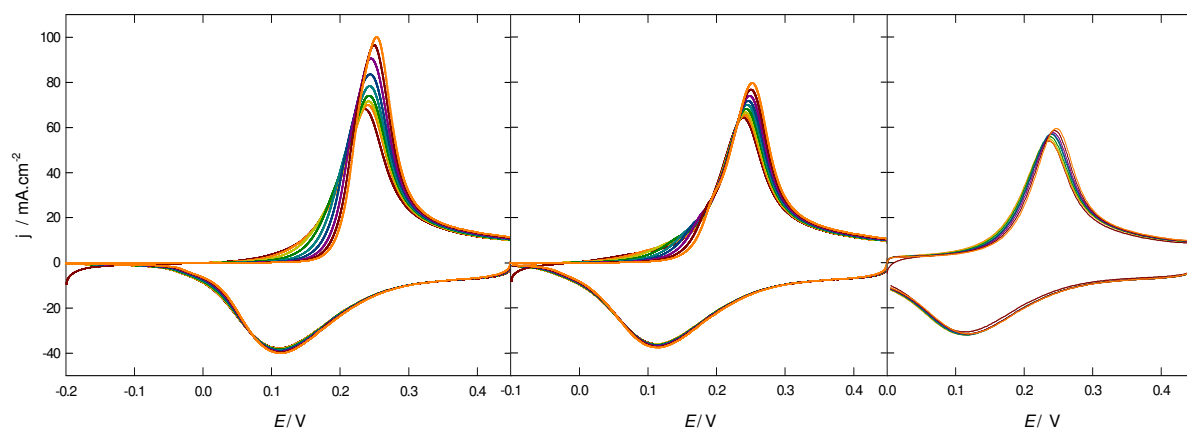


Fig. II 18. Voltamperogramas correspondientes a los primeros ciclos luego de una espera de distintos tiempos en -0.2V (izq.), -0.1V (centro) y 0V (der.) para una película de Pani de $Q_T(-0.2, 0.45) = 92.9\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ en H_2SO_4 3.7M. $v = 0.1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

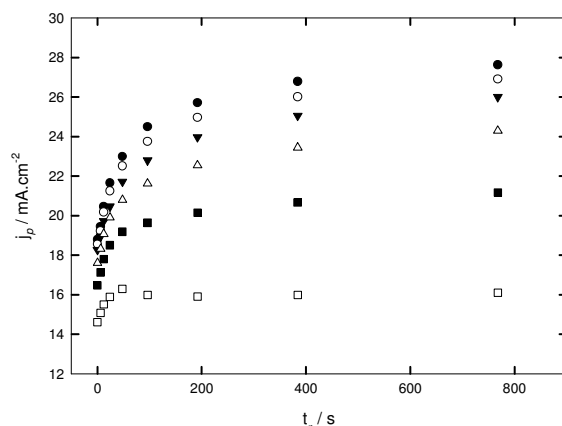


Fig. II 19. Evolución temporal de la densidad de corriente de pico anódico durante el envejecimiento de una película de Pani de $Q_r(-0.2, 0.45) = 21.5\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ a distintos potenciales de envejecimiento. (●) $E_a = -0.20\text{V}$; (○) $E_a = -0.16\text{V}$; (▼) $E_a = -0.12\text{V}$; (Δ) $E_a = -0.08\text{V}$; (■) $E_a = -0.04\text{V}$; (□) $E_a = 0.00\text{V}$. $v = 0.1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, H_2SO_4 3.7M.

Como puede observarse en las **Fig. II.18, 19, 20 y 21**, las películas sufren envejecimiento en todos los potenciales de espera, que se traduce en un aumento de la corriente del pico anódico y un desplazamiento del pico hacia valores más positivos. Las variaciones de la corriente de pico son altamente dependientes del potencial de envejecimiento, siendo más notables cuanto más negativo es su valor.

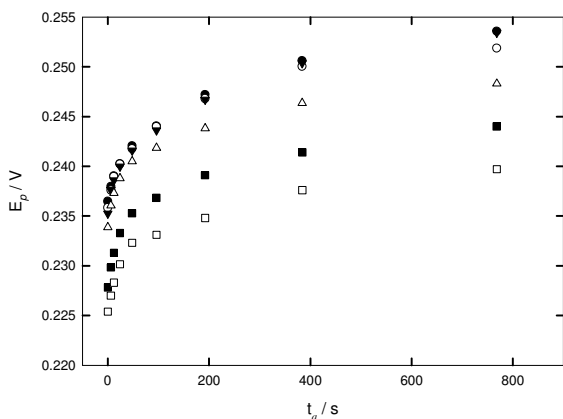


Fig. II 20. Evolución temporal del potencial del pico anódico para el envejecimiento a los distintos E_a , mostrados en la Fig. II.19.

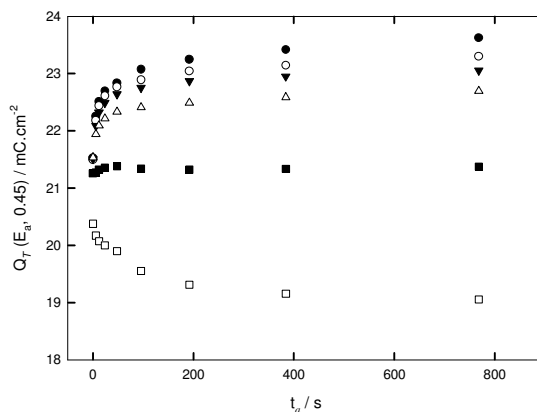


Fig. II 21. Evolución temporal de la carga integrada del pico anódico durante el envejecimiento a los distintos E_a , mostrados en la Fig. II.19.

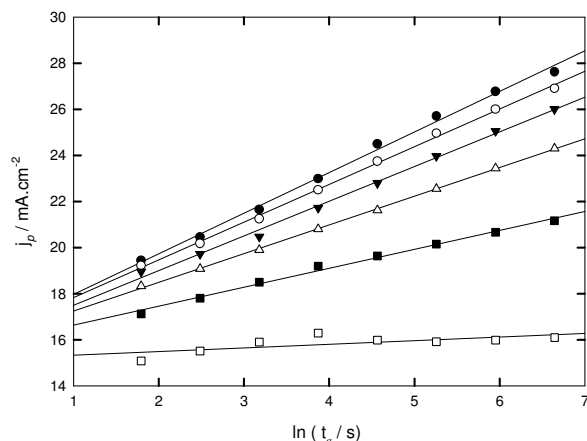


Fig. II 22. Densidad de corriente de pico anódico en función del logaritmo del tiempo de envejecimiento para la película mostrada en la Fig II.19.

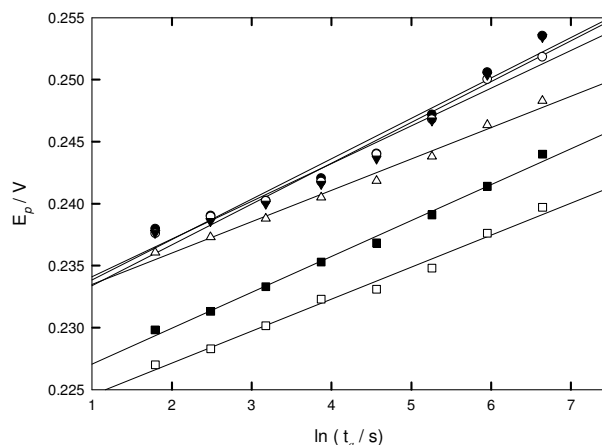


Fig. II 23. Potencial de pico anódico en función del logaritmo del tiempo de envejecimiento para la película mostrada en la Fig. II. 19.

Al igual que las corrientes de pico anódico de los voltamperogramas estacionarios, las corrientes de pico a cualquier tiempo de espera aumentan cuando el potencial de espera se desplaza a valores negativos.

En general, para tiempos de espera pequeños, la carga voltamperométrica integrada aumenta. Esto se debe a que durante esos tiempos, junto con el proceso de envejecimiento finaliza la reducción de la película. Cuando la espera se realiza en potenciales muy cercanos a los del pico, se observa una leve disminución, posiblemente atribuible a una degradación paulatina de la película. Como puede observarse en la **Fig. II.18**, por ejemplo, este hecho experimental se observa cuando los potenciales en los que se estudia el proceso de envejecimiento caen dentro de los valores de potencial en los cuales no ha finalizado el proceso. En consecuencia, en estas condiciones el polímero no ha alcanzado la reducción completa. Sin embargo, y a pesar de lo que sucede con la carga, la corriente de pico aumenta aún en estos casos. Esto da cuenta de que ambos parámetros están detectando (al menos en parte) propiedades diferentes de las películas durante el envejecimiento.

En los capítulos siguientes, estas observaciones experimentales serán analizadas y discutidas a la luz de un modelo teórico para la respuesta voltamperométrica.

II.4. Análisis Cinético del Envejecimiento

II.4.1. El Envejecimiento Físico de Polímeros

En el área de la física del estado sólido, en particular de la física de polímeros, se ha demostrado que los sólidos amorfos no están en equilibrio termodinámico por debajo de su *temperatura de transición vítrea*, T_g [72-74]. El estado de no equilibrio no es estable; estudios de relajación de volúmenes de materiales vítreos [74-76] han permitido poner en evidencia que el material tiende a

alcanzar lentamente un eventual estado de equilibrio. Esta gradual aproximación al equilibrio afecta muchas propiedades del material [74,76-82]. Estas propiedades cambian con el tiempo, y se dice que el material *envejece*. Para distinguir este tipo de envejecimiento del envejecimiento químico (degradación térmica, foto-oxidación, etc.), en el área de la física del sólido se lo ha llamado *envejecimiento físico*.

Cuando ciertos líquidos son enfriados súbitamente a una determinada temperatura ocurre una transición de fase en la cual aparece un sólido amorfo (*glassy state*). A esta temperatura se la denomina *temperatura de transición vítrea*, T_g . Así, cuando este material amorfo es mantenido a una temperatura inferior a la T_g , relaja hacia el estado de equilibrio en un proceso llamado *envejecimiento físico*.

Se conoce que las propiedades que cambian durante el *envejecimiento físico* incluyen el volumen específico, la entalpía, las propiedades reológicas, etc. Sin embargo, los efectos del *envejecimiento físico*, se borran completamente cuando el material es calentado nuevamente por encima de su T_g ; es decir que el *envejecimiento físico* es termorreversible. Muchos autores han demostrado que los efectos del *envejecimiento físico*, dependen de la temperatura de envejecimiento [72,83-85]. A temperaturas muy próximas a T_g , el material relaja al estado de equilibrio en escalas de tiempo accesibles experimentalmente. Cuando es enfriado a temperaturas mucho más bajas que T_g , el material relaja muy poco en los tiempos siguientes a la aplicación de la perturbación térmica y la respuesta (por ejemplo, el cambio en el volumen específico en función del tiempo) da origen a un *plateau* que está asociado con un lento alcance del equilibrio térmico, el cual se logra en tiempos mucho más largos, incluso días y años.

Los cambios de volumen libre durante el envejecimiento, que conducen a una paulatina compactación del material, también pueden ser estudiados mediante la variación en la intensidad de la fluorescencia emitida por sustancias fuertemente emisoras que son incorporadas a la red del polímero y que se utilizan como sondas [86,87]. A medida que disminuye el volumen específico del polímero, se incrementa la intensidad de fluorescencia como consecuencia de una disminución en la probabilidad de relajación no radiativa de las especies excitadas en un medio cada vez más rígido. La fluorescencia es un indicador de los cambios que ocurren en el material a una escala molecular. Merece señalarse que el *envejecimiento físico*, produce cambios en el nivel macroscópico, por ejemplo cambios en el volumen específico y también en el nivel microscópico (o molecular). Las propiedades mencionadas en este párrafo no son las únicas que se utilizan para seguir los cambios durante la relajación, también pueden medirse cambios en las propiedades reológicas, la entalpía, la relajación dieléctrica, la resonancia de espín electrónico y la difracción de rayos X entre otras [86-88].

Cuando se analizan los cambios en cualquiera de las propiedades mencionadas, se obtienen resultados similares en cuanto al comportamiento temporal, reforzando la idea de que si bien son una medida del estado del sistema en diferentes escalas de observación, son reflejo del mismo fenómeno. Concretamente, se observa una dependencia aproximadamente lineal del volumen específico y de la intensidad de fluorescencia con el logaritmo del tiempo de espera luego de la perturbación. Estos hechos han conducido a la definición de una velocidad de envejecimiento, en función del volumen específico V [72,88] que se expresa de la siguiente manera:

$$r_A^V = -\frac{1}{V_0} \frac{\partial(V)}{\partial \log(t_a)} \quad (II.1)$$

donde V_0 es el volumen específico al tiempo inicial.

Análogamente, se ha definido una velocidad de envejecimiento en función otras propiedades [86,87].

II.4.2. El Envejecimiento de Polímeros Electroactivos

En el párrafo anterior la discusión sobre el *envejecimiento físico* se ha referido a sistemas perturbados térmicamente, pero esa circunstancia no es restrictiva. Por el contrario la relajación es un hecho completamente general. Los sistemas que se estudian en este trabajo se enmarcan perfectamente entre los que experimentan *envejecimiento*. Esto permite que sean descritos en los mismos términos con que se describe el *envejecimiento físico* de polímeros y las relajaciones térmicas de los materiales amorfos. En este caso, el *envejecimiento* de las películas de polímeros conjugados, particularmente de polianilina, depositadas sobre electrodos de Au, se alcanza a través de una perturbación de potencial eléctrico aplicada al electrodo. Así, cuando el electrodo modificado con el polímero es llevado desde potenciales propios del estado de esmeraldina a valores de potencial en los que la forma estable es la leucoesmeraldina, se observan cambios en distintas propiedades del polímero. El proceso que tiene lugar en esas condiciones se manifiesta como variaciones de los parámetros voltamperométricos en el ciclado posterior de potencial, del espectro de absorción en el UV-vis y de la emisión de fluorescencia producidos por esa perturbación (estos resultados se presentan en los **Cap. VII y VIII**). Este hecho es el que ha generado que se denomine al proceso *Envejecimiento Electroquímicamente Inducido (EEI)*.

Una diferencia importante entre los experimentos de envejecimiento físico de materiales amorfos y los de *EEI* es que en estos últimos suele trabajarse con películas delgadas, mientras que el tamaño de muestras en los primeros es muy superior. Por este motivo, los tiempos de envejecimiento en el primer caso son del orden de los días e incluso años, mientras que el *EEI* suele completarse en cuestión de minutos o a lo sumo horas.

En este punto cabe señalar que a lo largo de este trabajo de Tesis se ha hecho referencia al envejecimiento electroquímicamente inducido llamándolo directamente “envejecimiento”. Este término se seguirá empleando de aquí en más por una cuestión de simplicidad; pero es importante alertar al lector de que cada vez que se hable de “envejecimiento” en relación a los polímeros electroactivos se tratará (implícitamente) del proceso descrito anteriormente. Entonces, excepto que el marco contextual amerite ser más explícito para evitar algún tipo de confusión, se evitará el uso del término *Envejecimiento Electroquímicamente Inducido*.

A lo largo de este capítulo y los que siguen en la **Parte 1**, se empleará la voltamperometría como herramienta para estudiar el proceso de envejecimiento.

Antes de iniciar la discusión pertinente al *envejecimiento*, es interesante puntualizar algunos aspectos de la respuesta voltamperométrica estacionaria de estos polímeros. Cabe señalar que mientras se cicla el potencial aplicado en el intervalo de potenciales correspondiente a la primera cupla rédox, los polímeros electroactivos, y particularmente los polímeros conjugados, experimentan cambios no sólo en su estado de oxidación. A medida que el polímero se oxida, se producen cambios en la estructura conformacional de sus cadenas hacia estados con una disposición lineal. Estos cambios, concomitantemente producen un aumento del volumen específico y del estado de hinchamiento de la malla de polímero [89,90]. Asimismo, la transformación de los grupos amino en imino, a medida que la malla de polímero se oxida, produce cambios en la distribución de constantes de acidez del material y, por lo tanto, en su estado de carga, lo que modifica también la proporción de contraiones dentro del polímero. Todos estos cambios están íntimamente relacionados y dan cuenta de la complejidad que se esconde detrás de la transferencia electrónica (estos aspectos se discuten en el **Cap. X**).

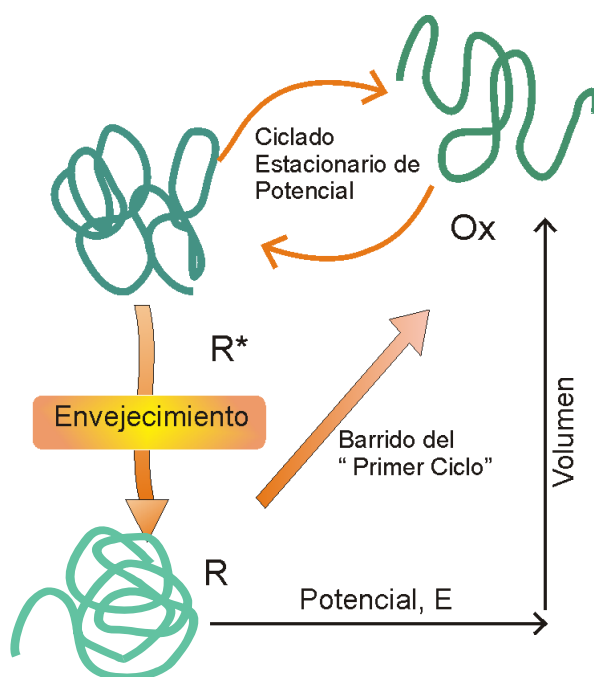
Los valores de potencial correspondientes a los estados inicial y final de cada ciclo voltamperométrico estacionario, corresponden a diferentes estados de oxidación del sistema. Que el sistema alcance realmente el equilibrio en estos potenciales dependerá de la velocidad a la cual se modifique el potencial aplicado. Si la variación de potencial es más rápida que la velocidad con la cual el sistema es capaz de abandonar un estado y alcanzar el otro, existirá un desfase temporal entre la perturbación y la respuesta que será responsable de que el sistema se encuentre, durante algún tiempo, en un estado de no-equilibrio. Este estado puede ser el mismo en los mismos puntos de los sucesivos ciclos y se habla entonces de un voltamperograma estacionario, sin que esto implique la estabilidad real del sistema. Prueba de ello es que si se deja al sistema el tiempo suficiente para que *relaje* (envejezca) a un estado de equilibrio verdadero, su comportamiento electroquímico posterior se ve alterado, dando cuenta de que algo ha cambiado en el polímero durante el tiempo de espera. Los parámetros del pico anódico se utilizan con frecuencia como sonda para cuantificar estos cambios.

Una descripción y análisis más detallados del comportamiento de los polímeros electroactivos, contribuirá al esclarecimiento del proceso de envejecimiento en este tipo de materiales. El proceso de la relajación de los polímeros electroactivos puede entenderse de manera simplificada mediante el **Esquema II.3**.

A medida que se produce el ciclado de potencial, entre los valores de potencial que enmarcan la primer cupla rédox, la respuesta voltamperométrica del polímero queda definida por un voltamperograma estacionario que muestra la alternancia del polímero entre su forma oxidada, Ox, y una forma reducida, R*, que no se encuentra en un estado de equilibrio verdadero con el medio y que eventualmente relaja a una forma de menor energía, R, si se espera el tiempo suficiente en un valor de potencial de envejecimiento, E_a . Cabe señalar que se utilizan los términos *relajación* y *envejecimiento (EEI)* para hacer alusión al pasaje desde el estado R* al R.

Diversos estudios realizados sobre polímeros derivados de arilaminas sustituidas prueban que durante la espera en valores de potencial apropiados para la reducción del polímero se producen cambios conformacionales que se manifiestan como una disminución del volumen específico de la película [91].

En este esquema se representan también, de manera cualitativa, los cambios estructurales que se producen durante el ciclado continuo de potencial y durante el envejecimiento de los polímeros. En el potencial correspondiente a la forma oxidada, el polímero presenta una estructura extendida, más abierta, de cadenas dispuestas en forma lineal. Cuando el polímero se reduce, la forma de equilibrio es más compacta. Las diferencias de volumen entre los estados R* y R dan una idea del desequilibrio estructural que induce el posterior envejecimiento.



Esquema II.3. Representación del proceso de envejecimiento.

Es importante señalar que para los primeros estadios de la espera, la carga voltamperométrica de oxidación posterior aumenta con el tiempo de espera. A partir de este hecho puede inferirse que durante la espera ocurre también una reducción adicional del polímero. Puede decirse que el proceso de reducción no es instantáneo, sino toma un cierto tiempo [52]. Sin embargo, los estudios realizados sobre el aumento de la carga voltamperométrica muestran que su variación se manifiesta en un intervalo de tiempos más corto que el correspondiente a las variaciones de otras propiedades del polímero. Por lo tanto, puede asumirse que el polímero continúa envejeciendo aún cuando ya no cambia su estado redox (y se encuentra completamente reducido) [52].

II.4.3. La cinética del Envejecimiento estudiado por Voltamperometría

Considerando el comportamiento temporal de los parámetros del pico anódico de corriente y las analogías comentadas en los párrafos anteriores entre el fenómeno de envejecimiento físico de materiales amorfos y las modificaciones de una película de polímero en un entorno electroquímico, se puede definir una velocidad de envejecimiento electroquímicamente inducido de manera similar a como se la define en la literatura propia del *envejecimiento físico* de materiales amorfos, con el conocimiento que la misma no corresponde estrictamente al concepto de una velocidad.

Así, se define empíricamente la velocidad de cambio de la corriente de pico, durante el envejecimiento como:

$$r_a^j = \frac{1}{j_{p,0}} \frac{\partial j_p}{\partial \ln(t_a)} \quad (II.2)$$

donde j_p es la densidad de corriente de pico anódico correspondiente al tiempo de espera t_a y $j_{p,0}$ es la correspondiente al voltamperograma estacionario.

Resulta de mayor utilidad expresar esta velocidad en términos de los cambios relativos de corriente, o sea,

$$r_a^j = \frac{\partial j_R}{\partial \ln(t_a)} \quad (II.3)$$

Con

$$j_R = \frac{j_p - j_{p,0}}{j_{p,0}} \quad (II.4)$$

Como sucede con el envejecimiento térmico de sólidos amorfos, existe un intervalo de tiempo en la región central de la escala de medidas, en el cual la pendiente de un gráfico de j_R en función de $\ln(t_a)$ es constante. Se puede entonces, caracterizar el comportamiento cinético del envejecimiento de las películas de polímero mediante la pendiente en esta región de tiempos.

Análogamente, puede definirse la velocidad de envejecimiento en términos de las variaciones del potencial de pico

$$r_a^E = \frac{\partial E_p}{\partial \ln(t_a)} \tag{II.5}$$

La razón por la cual se definen las velocidades en corriente a partir de los cambios relativos (adimensionales) es que estas magnitudes son extensivas. El potencial de pico, en cambio, es una magnitud intensiva y no es necesaria su normalización al momento de comparar el envejecimiento de películas de distinto espesor. En el caso de la velocidad en términos del potencial de pico, entonces, no se trata de un parámetro adimensional.

La **Fig. II.24** muestra las velocidades en términos de corriente de pico determinadas para 3 películas de Pani en H₂SO₄ 3.7M a distintos potenciales de envejecimiento. Las barras corresponden al error relativo de la pendiente de los gráficos semilogarítmicos determinada por regresión lineal (en el intervalo lineal).

Como puede observarse en esta figura, las velocidades de envejecimiento en términos de corriente de pico aumentan a medida que el potencial de envejecimiento se hace más negativo y son menores para las películas de mayor espesor. De esto puede extraerse que el proceso de envejecimiento es más rápido cuando más delgado es el film polimérico y cuanto más negativo es el potencial de espera.

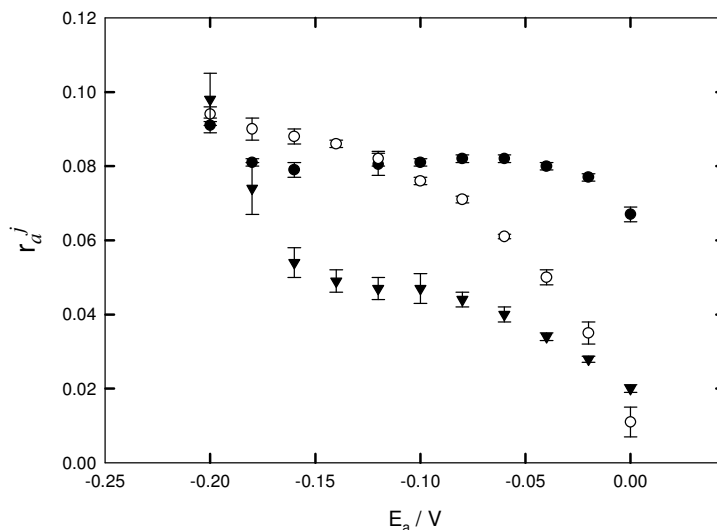


Fig. II 24. Velocidad de envejecimiento en corriente en función del límite de potencial inferior para películas de distinto espesor, $Q_r(-0.2, 0.45)$: (●) 3.9mC.cm⁻²; (○) 21.5 mC.cm⁻²; (▼) 92.9mC.cm⁻². H₂SO₄ 3.7M, $v = 0.1V s^{-1}$.

La velocidad definida en términos del potencial de pico se encuentra entre $(2-4)10^{-3}V$ y no presenta una variación marcada con el potencial de espera, aunque es ligeramente mayor para las películas más delgadas.

II.4.4. Análisis en términos de una Cinética de Elovich

Es interesante remarcar que la velocidad de envejecimiento discutida en la sección anterior, en realidad no una velocidad verdadera, en el sentido de que no mide la variación de una magnitud en el tiempo sino en el logaritmo del mismo. Sin embargo, su empleo en el *envejecimiento físico* de materiales amorfos está motivado en el hecho de que al analizar las variaciones de algunas propiedades del sistema en una escala logarítmica de tiempo la respuesta observada es lineal. La pendiente de estos gráficos es constante, al menos en cierto intervalo de tiempo, y su valor es un parámetro característico del proceso cinético (de ahí su importancia); pero no es una velocidad en un sentido cinético. Este parámetro resulta constante, en cierto intervalo de tiempo, cuando se analiza el cambio de propiedades macroscópicas de los sistemas, tales como el volumen o la entalpía y también en la variación de propiedades moleculares, como la fluorescencia.

En lo que sigue, se empleará otro formalismo para tratar los datos de envejecimiento. Este formalismo proviene de la cinética química y fue introducido por Elovich y también por Roginskii y Zeldovich al tratar problemas de adsorción y reacciones químicas heterogéneas. Sin embargo, su empleo puede extenderse a otro tipo de fenómenos que muestren características similares.

Una de las características particulares que presentan los fenómenos químicos estudiados por los autores anteriores y que aparece también en el envejecimiento de los materiales amorfos y en el envejecimiento de los polímeros conductores es la *autoinhibición*.

II.4.5. La ecuación de Elovich o Roginskii-Zeldovich

Estudiando la adsorción de CO sobre MnO₂, Roginskii y Zeldovich [92-94] encontraron que la velocidad a la cual ocurría este fenómeno, en cierto intervalo de temperaturas, disminuía exponencialmente con la cantidad de gas adsorbido, o lo que resulta equivalente, con el grado de cubrimiento. Estos investigadores hallaron que la velocidad cumplía una ley del siguiente tipo:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = a \exp(-b \cdot q) \quad (II.6)$$

donde q es una medida de la cantidad de material adsorbido al tiempo t y a y b son parámetros cinéticos que se mantienen esencialmente constantes a lo largo del proceso. La observación de la ecuación (II.6) permite establecer que a constituye una constante de velocidad de pseudo-orden cero.

Una interpretación física de la ecuación de Roginskii-Zeldovich o Elovich es que la energía de activación del proceso depende de q . Esto implica, como en el caso de superficies heterogéneas, una distribución de energías de activación. En el caso particular de Roginskii-Zeldovich esta variación es lineal, o sea [95]

$$\Delta G^\ddagger(q) = \Delta G_0^\ddagger + bq \tag{II.7}$$

donde ΔG_0^\ddagger es el valor de ΔG^\ddagger cuando $q = 0$.

Elovich encontró que la misma ecuación era aplicable a la cinética de adsorción de H_2 y C_2H_4 sobre Ni, e incluso a la cinética de la reacción de hidrogenación del etileno sobre este catalizador.

Las cinéticas de este tipo se conocen entonces como del tipo de Elovich o equivalentemente del tipo de Roginskii-Zeldovich. A lo largo de este trabajo, por una cuestión de simplicidad, se usará el primer nombre para referirse a ellas.

La ecuación (II.6) puede escribirse de la siguiente forma:

$$\exp(bq) dq = a dt$$

Realizando la integración entre q_{inic} y q , correspondientes a las cantidades adsorbidas a los tiempos t_{inic} y t , respectivamente se obtiene:

$$\int_{q_{inic}}^q \exp(bq) dq = \int_{t_{inic}}^t a dt'$$

$$\frac{1}{b} [\exp(bq) - \exp(bq_{inic})] = a(t - t_{inic})$$

Ahora, si se considera que $q_{inic} = 0$ y $t_{inic} = 0$, entonces

$$\frac{1}{b} [\exp(bq) - 1] = at$$

$$q = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \tag{II.8}$$

Definiendo un nuevo parámetro con unidades de tiempo, $\tau_0 = (ab)^{-1}$, se llega a la forma más conocida de la ecuación integrada,

$$q = \frac{1}{b} \ln \left(1 + \frac{t}{\tau_0} \right) \tag{II.9}$$

O

$$q = \frac{1}{b} \ln(t + \tau_0) - \frac{1}{b} \ln(\tau_0) \tag{II.10}$$

En el caso en que $t \gg \tau_0$,

$$q \approx \frac{1}{b} \ln(t) - \frac{1}{b} \ln(\tau_0) \quad (II.11)$$

De manera que q resulta una función lineal del logaritmo del tiempo. Esto da cuenta de la linealidad de los gráficos anteriores. Además, permite hallar una relación con la velocidad definida anteriormente como la pendiente de los gráficos semilogarítmicos de la propiedad q , ya que

$$\frac{1}{b} \approx r_a \quad (II.12)$$

II.4.6. Limitaciones de la cinética de Elovich

Ahora bien, según este esquema cinético la velocidad del proceso en cuestión, sea una adsorción, una reacción química o una relajación, no se anula nunca. Esto implica que la cantidad q no alcanza un valor límite sino que aumenta indefinidamente, lo cual no es consistente con la realidad. Las reacciones químicas alcanzan velocidad neta igual a cero, al alcanzar el estado de equilibrio. Estas contribuciones pueden incorporarse en las ecuaciones incluyendo, por ejemplo, un término proporcional a $(1 - q)$, pero no se tratará aquí.

La ecuación de Elovich considera que el proceso es irreversible, es decir que es válido para sistemas muy alejados del equilibrio. A medida que el proceso avanza y se acerca al equilibrio es necesario tomar en cuenta el proceso inverso, de forma tal que en el equilibrio la velocidad neta sea igual a cero. Por consiguiente, la cinética de Elovich es útil sólo en las etapas iniciales del proceso, ya que es incapaz de predecir la finalización del mismo.

II.4.7. El Envejecimiento en términos de Corriente de Pico Anódico

El grado de avance del proceso de envejecimiento puede expresarse en términos de la variación relativa de la corriente de pico anódico,

$$q \equiv \frac{j_p - j_{p,0}}{j_{p,0}} \quad (II.13)$$

Lo que implica que $q \equiv j_R$ (ecuación (II.3)). Entonces, puede escribirse que

$$\frac{\partial j_R}{\partial t} = k \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (II.14)$$

Con $\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \beta' j_R$, de manera que

$$\frac{\partial j_R}{\partial t} = k \exp(-\Delta G_0^\ddagger / RT) \exp\left(-\frac{\beta' j_R}{RT}\right)$$

$$\frac{\partial j_R}{\partial t} = k_0 \exp(-\beta' j_R) \quad (II.15)$$

Donde se ha definido

$$k_0 = k \exp(-\Delta G_0^\ddagger / RT) \quad (\text{II.16})$$

y

$$\beta = \frac{\beta'}{RT} \quad (\text{II.17})$$

Integrando la ecuación (II.15),

$$j_R = \frac{1}{\beta} \ln(1 + t_a / \tau_0) \quad (\text{II.18})$$

Siendo en este caso

$$\tau_0 = \frac{1}{\beta k_0} = \frac{1}{\beta k} \exp(\Delta G_0^\ddagger / RT) \quad (\text{II.19})$$

Obsérvese que el tiempo τ_0 es el correspondiente a $j_R = \frac{0.69}{\beta}$, por lo tanto, $\beta' = \frac{0.69RT}{j_R}$ y resulta

que $\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + 0.69RT$. Por lo tanto, τ_0 es el tiempo que transcurre hasta que la energía de activación del proceso de envejecimiento aumenta en $0.69RT$ y la velocidad es la mitad de su valor inicial.

Por otro lado, la constante k_0 corresponde a la variación inicial de j_R y en este sentido, es una velocidad inicial.

El parámetro β mide la velocidad con que aumenta la energía de activación del proceso a medida que el proceso transcurre. Cuanto mayor sea el valor de este parámetro, más rápido aumentará la energía de activación y por lo tanto, más rápido disminuirá la velocidad del proceso. En este sentido, podría decirse que β es una medida de la *autoinhibición* o del *autorretardo*.

Los parámetros β y k_0 fueron determinados por ajuste no lineal de los datos experimentales a la ecuación anterior. Los resultados se muestran en las **Fig. II. 25 y II.26**. Las barras corresponden a los errores estándar de los parámetros determinados en el ajuste.

El parámetro β disminuye a medida que la película tiene mayor espesor y cuando el potencial de espera es más negativo. Este resultado es consistente con los resultados de la **Fig. II.24** ya que $\beta(j_p)$ y r_a^j está relacionadas de manera inversa (II.12). La constante de velocidad k_0 , presenta la misma tendencia con el espesor y el potencial de envejecimiento que $\beta(j_p)$. Esto conduce a que los tiempos τ_0 que caracterizan a la cinética de Elovich aumenten a medida que el potencial de envejecimiento es más negativo y el espesor del polímero aumenta.

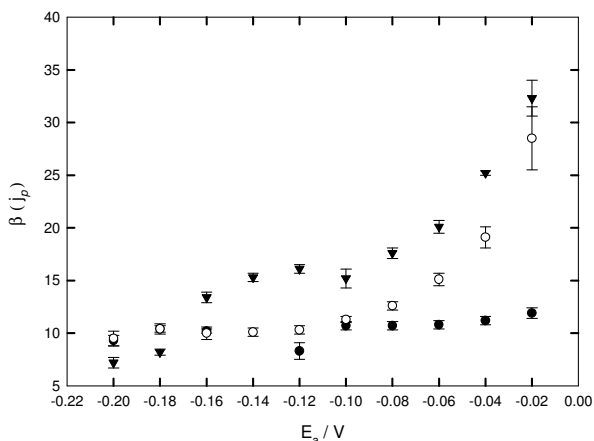


Fig. II 25. Parámetro β de Elovich para el envejecimiento en términos de corriente de pico para películas de distinto espesor, $Q_T(-0.2,0.45)$: (●) $3.9\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$; (O) $21.5\text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$; (▼) $92.9\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. H_2SO_4 3.7M , $v = 0.1\text{V s}^{-1}$.

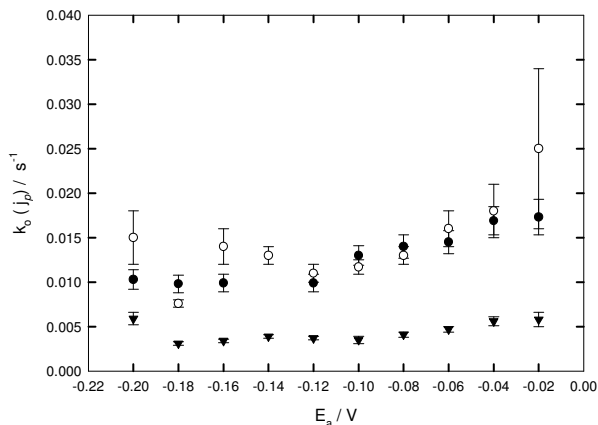


Fig. II 26. Parámetro k_0 de Elovich para el envejecimiento en términos de corriente de pico para películas de distinto espesor, $Q_T(-0.2,0.45)$: (●) $3.9\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$; (O) $21.5\text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$; (▼) $92.9\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. H_2SO_4 3.7M , $v = 0.1\text{V s}^{-1}$.

II.4.8. Influencia de la Concentración de H_2SO_4

Se estudió el efecto que tiene la concentración de ácido sulfúrico sobre el proceso de envejecimiento en Pani. Para ellos los experimentos voltamperométricos se realizaron en tres medios ácidos fuertes: H_2SO_4 3.7 , 0.5 y 0.1M . El comportamiento temporal de la corriente de pico, el potencial de pico y la carga integrada en los tres medios es el mismo que se comentara más arriba. Por ello, aquí sólo se muestran los parámetros que caracterizan la respuesta temporal. La **Fig. II.27** muestra las velocidades r_a en términos de la corriente de pico. Nuevamente, las barras corresponden a los errores de las pendientes de los gráficos semilogarítmicos determinados por regresión lineal.

Se observa que la dependencia con el potencial de envejecimiento es la misma en todos los medios y coincidentes con las comentadas más arriba. Además, todas las velocidades aumentan cuanto más elevada es la concentración de ácido.

Las **Fig. II.28** y **II.29** muestran los parámetros de Elovich para la cinética definida en términos de la corriente de pico anódico. Nuevamente, los valores de β y k_0 aumentan a medida que el potencial de envejecimiento es más negativo, resultado en tiempos característicos τ_0 mayores. Los valores de β disminuyen con el aumento de la concentración de ácido, mientras que los de k_0 aumentan. Esto conduce a que no exista una tendencia clara a analizar la influencia de la concentración de ácido en el tiempo característico τ_0 .

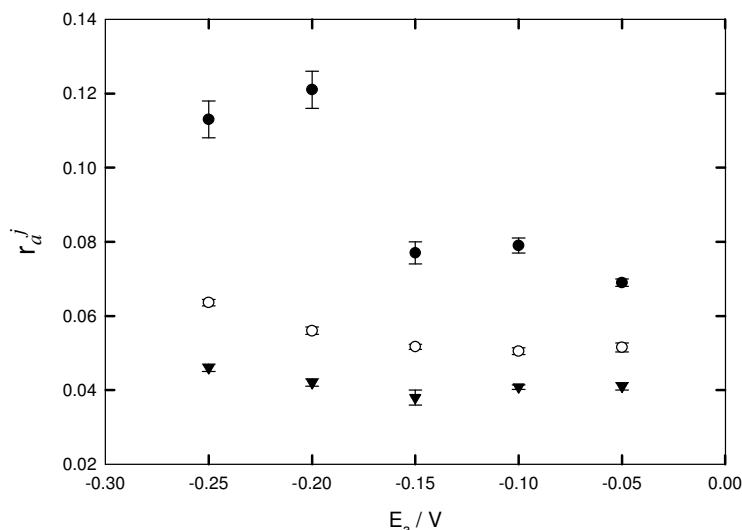


Fig. II 27. Velocidad de envejecimiento en corriente en función del límite de potencial inferior para películas de Pani en distinto medio, $[H_2SO_4]$: (●) 3.7M; (O) 0.5M; (▼) 0.1M.

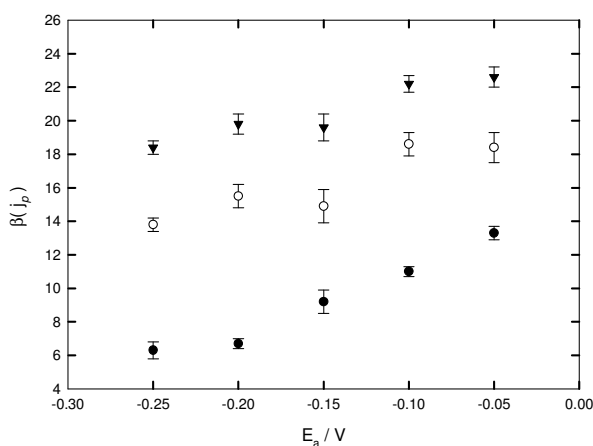


Fig. II 28. Parámetro β de Elovich para el envejecimiento en términos de corriente de pico en función del potencial de envejecimiento en distinto medio, $[H_2SO_4]$: (●) 3.7M; (O) 0.5M; (▼) 0.1M.

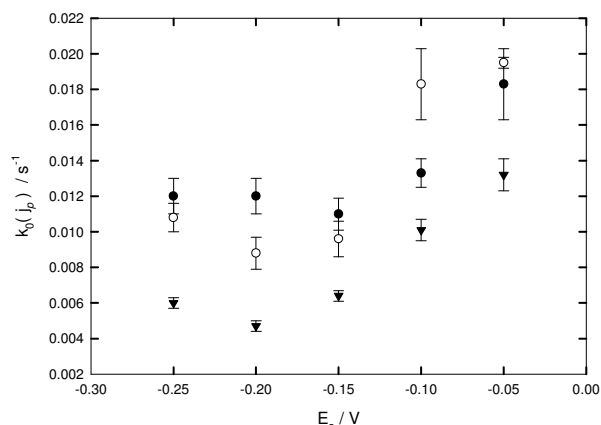


Fig. II 29. Parámetro k_0 de Elovich para el envejecimiento en términos de corriente de pico en función del potencial de envejecimiento en distinto medio, $[H_2SO_4]$: (●) 3.7M; (O) 0.5M; (▼) 0.1M.

II.5. Conclusiones Parciales

En la primera parte de este capítulo se presentan datos experimentales obtenidos por voltamperometría cíclica de películas de Pani en estado estacionario. Si bien una parte de esta información no es nueva, se ha realizado con dos objetivos. Uno de ellos es tener información propia, realizada siguiendo exactamente el mismo procedimiento, para las distintas condiciones experimentales que se desean estudiar. El segundo, es poder evaluar el efecto de algunas variables experimentales sobre el voltamperograma, de manera de poder analizar sus modificaciones durante el envejecimiento en las mismas condiciones, sobre una base segura.

Uno de los aspectos salientes del análisis es la existencia de corrientes capacitivas en la respuesta voltamperométrica, hecho que si bien ha sido reportado, generalmente no es tenido en cuenta en los trabajos que hacen uso de la respuesta voltamperométrica para distintos tipos de estudios. En el capítulo siguiente se avanzará sobre la naturaleza de esta corriente.

Además, los resultados experimentales muestran que el voltamperograma, si bien no es simétrico y presenta histéresis, mantiene prácticamente la misma forma cuando se modifica la velocidad de barrido. Esto indica que no existiría una limitación cinética en la transferencia de carga asociada al proceso rédox. Se avanzará sobre esta cuestión en el **Cap. IV**.

Tanto la corriente de pico como la carga disminuyen ligeramente cuando el barrido comienza en potenciales más positivos, indicando que a esos potenciales, no todo el polímero se encuentra completamente reducido. Además, el potencial al cual aparece el pico anódico se desplaza ligeramente hacia valores también más positivos. Estos resultados indican que el polímero se encuentra en estados ligeramente diferentes en cada valor de E_a .

Además, la respuesta voltamperométrica depende de la concentración de ácido en el medio. El análisis de esta variable es complejo y se dejará para capítulos posteriores (**Cap. X**).

La segunda parte de este capítulo se refiere al estudio del proceso de envejecimiento electroquímicamente inducido. Se encontró que este fenómeno ocurre, para polianilina en los medios ácidos estudiados, en todo un rango de potenciales.

Las analogías con el envejecimiento físico de materiales amorfos permitieron definir un parámetro que caracteriza la respuesta cinética durante el envejecimiento (r_a). También se ha propuesto un modelo cinético del tipo de Elovich, en el que se define una verdadera velocidad de envejecimiento, la cual es aplicable a fenómenos autoinhibitorios y está caracterizada por dos parámetros (k_0 y β).

Los resultados obtenidos muestran que las películas más delgadas envejecen más rápido; esto puede verse en los mayores valores de r_a^j y de la velocidad inicial, k_0 . Además las películas más delgadas presentan menor *autorretardo* del proceso de envejecimiento (menores valores de β).

La velocidad con la que ocurre el proceso de envejecimiento también se ve favorecida por el aumento de la concentración de ácido. Así, los valores de r_a^j y k_0 aumentan con la concentración de ácido. Además, el *autorretardo* es menor en estos casos.

Finalmente, el potencial de envejecimiento también juega un rol importante en la velocidad. Así, las películas que son envejecidas a potenciales más negativos sufren variaciones más rápidas (mayores valores de r_a^j), aunque las velocidades iniciales son menores. El desplazamiento del potencial de espera a valores más negativos también reduce el *autorretardo*.

La interpretación física de estos resultados será retomada en el **Cap. V**, en el que se abordarán las modificaciones en la respuesta voltamperométrica sobre la base de un modelo teórico para su descripción.

Referencias

- [1] Evans, G.P., en: *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Gerischer, H., Tobias, C.W. (Eds.), VCH, Weinheim, 1, 1, **1990**.
- [2] Inzelt, G., en: *Electroanalytical Chemistry*, A.J. Bard (Ed.), Marcel Dekker, NY, 18, 89, **1994**.
- [3] Horanyi, G., Inzelt, G., *Electrochim. Acta*, 33, 947, **1988**.
- [4] Marque, P., Roncali, J., *J. Phys. Chem.*, 94, 8614, **1990**.
- [5] Pern, F.J., Frank, A.J., *J. Electrochem. Soc.*, 137, 2769, **1990**.
- [6] D'Aprano, G., Leclerc, M.J., Zotti, G., *J. Electroanal. Chem.*, 351, 145, **1993**.
- [7] Barbero, C., Kotz, R., Kalaji, M., Nyholm, L., Peter, L.M., *Synth. Met.*, 55-57, 1545, **1993**.
- [8] Aoki, K., Edo, T., Cao, J., *Electrochim. Acta*, 43, 285, **1993**.
- [9] Andrade, E.M., Molina, F.V., Florit, M.I., Posadas, D., *J. Electroanal. Chem.*, 415, 153, **1996**.
- [10] Andrade, E.M., Molina, F.V., Florit, M.I., Posadas, D., *J. Electroanal. Chem.*, 419, 15, **1996**.
- [11] Ping, Z., Nauher, G.E., Neugebauer, H., Theiner, J., Neckel, A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 121, **1997**.
- [12] Hillman, A.R., Bruckenstein, S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 339, **1993**.
- [13] Vorotyntsev, M.A., Vieil, E., Heinze, J., *Russ. J. Electrochem.*, 31, 1027, **1995**.
- [14] Heinze, J., Störzbach, M., Mortensen, J., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 91, 960, **1987**.
- [15] Odin, C., Nechtschein, M., *Synth. Met.*, 41-43, 2943, **1991**.
- [16] Kalaji, M., Nyholm, L., Peter, L.M., *J. Electroanal. Chem.*, 313, 271, **1991**.
- [17] Odin, C., Nechtschein, M., Hapiot, V., *Synth. Met.*, 47, 329, **1992**.
- [18] Odin, C., Nechtschein, *Synth. Met.*, 55-57, 1281, **1993**.
- [19] Odin, C., Nechtschein, M., *Synth. Met.*, 55-57, 1287, **1993**.
- [20] Florit, M.I., Posadas, D., Molina, F.V., *J. Electrochem. Soc.*, 145, 3530, **1998**.
- [21] Kaufman, J.H., Colaner, N., Scott, J.C., Street, G.B., *Phys. Rev. Lett.*, 53, 1005, **1984**.
- [22] Brédas, J.L., Scott, J.C., Yakushi, K., Street, G.B., *Phys. Rev. B*, 30, 1023, **1984**.
- [23] Nechtschein, M., Devreux, F., Genoud, F., Vieil, E., Pernaut, J.M., Genies, E., *Synth. Met.*, 15, 59, **1986**.
- [24] Zotti, G., Schiavon, G., *Synth. Met.*, 31, 347, **1989**.
- [25] Grzeszczuk, M., Zabinska-Olszak, G., *J. Electroanal. Chem.*, 359, 161, **1993**.
- [26] Rodríguez Presa, M.J., Bandey, H.L., Tucceri, R.I., Florit, M.I., Posadas, D., Hillman, A.R., *J. Electroanal. Chem.*, 455, 49, **1998**.
- [27] Rodríguez Presa, M.J., Bandey, H.L., Tucceri, R.I., Florit, M.I., Posadas, D., Hillman, A.R., *Electrochim. Acta*, 44, 2073, **1999**.
- [28] Florit, M.I., Posadas, D., Andrade, E.M., Molina, F.V., *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2592, **1999**.
- [29] Genoud, F., Guglielmi, M., Nechtschein, M., Genies, E., Salmon, M., *Phys. Rev. Lett.*, 55, 118, **1985**.

- [30] Villeret, B., Nechtschein, M., *Phys. Rev. Lett.*, 63, 1285, **1989**.
- [31] Odin, C., Nechtschein, M., *Phys. Rev. Lett.*, 67, 1114, **1991**.
- [32] Odin, C., Nechtschein, M., *Synth. Met.*, 44, 177, **1991**.
- [33] Florit, M.I., *J. Electroanal. Chem.*, 408, 257, **1996**.
- [34] Inzelt, G., *Electrochim. Acta*, 34, 83, **1989**.
- [35] Devreux, F., *Europhys. Lett.*, 1, 223, **1986**.
- [36] Aoki, K., *J. Electroanal. Chem.*, 373, 67, **1994**.
- [37] Semenikhin, O.A., Ovsyannikovba, E.V., Alpatova, N.M., Rotenberg, Z.A., *J. Electroanal. Chem.*, 408, 67, **1996**.
- [38] Malinauskas, A., Holze, R., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 101, 1851, **1997**.
- [39] Malinauskas, A., Holze, R., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 102, 982, **1998**.
- [40] Malinauskas, A., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 102, 972, **1998**.
- [41] Kortum, G., Seiler, M.T., *Angew. Chem*, 52, 687, **1939**.
- [42] MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Halpern, M., Huang, W.S., Mu, S.L., Somasiri, N.L.D., Wu, W., Yaniger, S.I., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121, 173, **1985**.
- [43] MacDiarmid, A.G., Somasiri, N.L.D., Salaneck, W.R., Lundstrom, H., Liedberg, B., Hasan, M.A., Erlandsson, R., Konrasson, P., *Springer Series in Solid State Sciences*, Springer, Berlín, 63, 218, **1985**.
- [44] Scherr, M., MacDiarmid, A.G., Manohar, S.K., Masters, J.G., Sun, Y., Tang, X., Druy, M.A., Glatkowski, P.J., Cajipe, V.B., Fischer, J.E., Cromack, K.R., Josefowicz, M.E., Ginder, J.M., McCall, R.P., Epstein, A.J., *Synth. Met.*, 22, 385, **1991**.
- [45] Pron, V., Genoud, F., Menardo, C., Nechtschein, M., *Synth. Met.*, 41-43, 735, **1995**.
- [46] Yan, H., Toshima, N., *Synth. Met.*, 69, 151, **1999**
- [47] Adams, P.N., Abell, L., Middleton, A., Monkman, A.P., *Synth. Met.*, 84, 61, **1997**.
- [48] Nishio, K., Fujimoto, M., Yoyoshinaga, N., Ando, O., Ono, H., Murayama, T., *J. Power Sources*, 56, 189, **1995**.
- [49] Kobayashi, T., Yoneyama, H., Tamura, H., *J. Electroanal. Chem.*, 161, 419, **1984**.
- [50] Yoshikawa, K., Yoshioka, K., Kitani, A., Sasaki, K., *J. Electroanal. Chem.*, 270, 421, **1989**.
- [51] Yang, H., Bard, A.J., *J. Electroanal. Chem.*, 339, 423, **1992**.
- [52] Rodríguez Presa, M.J., Florit, M.I., Posadas, D., *J. Electroanal. Chem.*, 482, 117, **2000**.
- [53] Marmisolé, W.A., *Estudio del proceso de envejecimiento de polímeros electroactivos derivados de arilaminas sustituidas en el anillo*, Tesina de Grado, Lic. en Química, Fac. de Cs. Exactas, UNLP, **2007**.
- [54] Thyssen, A., Hochfeld, A., Kessel, R., Meyer, A., Schultze, J.W., *Synth. Met.*, 29, E357, **1989**.
- [55] Thyssen, A., Borgerding, A., Schultze, J.W., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 8, 143, **1987**.
- [56] Andrade, E.M., Molina, F.V., Posadas, D., Florit, M.I., *J. Electrochem. Soc.*, 152, E75, **2005**.
- [57] Viva, F.A., Andrade, E.M., Florit, M.I., Molina, F.V., *PCCP*, 4, 2293, **2002**.

- [58] Gottesfeld, S., Redondo, A., Feldberg, S.W., *Electrochemical Society Extended Abstracts*, San Diego, CA, USA, 507, 759, **1986**.
- [59] Greef, R., Kalaji, M., Peter, L.M., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88, 277, **1989**.
- [60] Zerbino, J.O., Florit, M.I., Maltz, A., *Electrochim. Acta*, 44, 1973, **1999**.
- [61] Genies, E.M., Penneau, J.F., Vieil, E., *J. Electroanal. Chem.*, 283, 205, **1990**.
- [62] Vela, M.E., Andreasen, G., Salvarezza, R.C., Arvia, A.J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92, 4093, **1996**.
- [63] Kobayashi, T., Yoneyama, H., Tamura, H., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 177, 281, **1984**.
- [64] Feldberg, S.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4671, **1984**.
- [65] Tanguy, J., Mermilliod, N., Hoclet, M., *J. Electrochem. Soc.*, 134, 795, **1987**.
- [66] Servagent, S., Vieil, E., *Synth. Met.*, 31, 127, **1989**.
- [67] Bard, A.J., Faulkner, L., *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2da. Ed., John Wiley & Sons, Cap. 14, **2001**.
- [68] Matencio, T., Vieil, E., *Synth. Met.*, 41, 3001, **1991**.
- [69] Vorotyntsev, M.A., Daikhin, L.I., Levi, M.D., *J. Electroanal. Chem.*, 332, 213, **1992**.
- [70] Grzeszczuk, M., Szostak, R., *Solid State Ionics*, 157, 257, **2003**.
- [71] Marmisollé, W.A., Posadas, D., Florit, M.I., *J. Phys. Chem. B*, 112, 10800, **2008**.
- [72] Struik, L.C.E., *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*, Elsevier, Amsterdam, **1978**.
- [73] Simon, F., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 203, 219, **1931**.
- [74] Kovacs, A.J., *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, 3, 394, **1964**.
- [75] Jenckel, E., *Elektrochem. Z.*, 45, 202, **1939**.
- [76] Struik, L.C. E., *Rheol. Acta*, 5, 303, **1966**.
- [77] Kovacs, A.J., Stratton, R.A., Ferry, J.D., *J. Phys. Chem.*, 67, 152, **1963**.
- [78] Kästner, S., Dittmer, M., *Kolloid Z. Z. Polym.*, 204, 74, **1965**.
- [79] Klason, C., Kubát, J., Söremark, C., *Kolloid Z. Z. Polym.*, 245, 465, **1971**.
- [80] Klason, C., Kubát, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 831, **1975**.
- [81] Petrie, S.E.B., *J. Polym. Sci.*, 10, 1255, **1972**.
- [82] Zijlstra, A.L., *Phys. Chem. Glasses*, 4, 143, **1963**.
- [83] Grenier, R., Schwarzl, F.R., *Rheol. Acta*, 23, 378, **1984**.
- [84] Curro, J.J., Roe, J.R., *Polymer*, 25, 1424, **1984**.
- [85] Bartos, J., Muller, J., Wendorff, J.H., *Polymer*, 31, 1678, **1990**.
- [86] Royal, J.S., Torkelson, J.M., *Macromolecules*, 25, 1705, **1992**.
- [87] Royal, J.S., Torkelson, J.M., *Macromolecules*, 26, 5331, **1993**.
- [88] Hutchinson, J.M., *Prog. Polym. Sci.*, 20, 703, **1995**.

- [89] Lizarraga, L., Andrade, E.M., Molina, F.V., *J. Electroanal. Chem.*, 561, 127, **2004**.
- [90] Lizarraga, L., Andrade, E.M., Florit, M.I., Molina, F.V., *J. Phys. Chem. B*, 109, 18815, **2005**.
- [91] Andrade, E.M., Molina, F.V., Florit, M.I., Posadas, D., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 504, **2000**.
- [92] Zeldovich, Y., *Acta Physicochim.*, 1, 449, **1934**.
- [93] Roginskii, S., Zeldovich, Y., *Acta Physicochim.*, 1, 595, **1934**.
- [94] Elovich, S.Y., Zhabrova, G.M., *Zh. Fiz. Khim.*, 13, 1761, **1939**.
- [95] Temkin, M.I., *Zh. Fiz. Khim.*, 15, 296, **1941**.

Capítulo III Corrientes Capacitivas en Polímeros Conductores

III.1. La Carga Voltamperométrica Integrada

III.2. El Modelo de Feldberg

III.3. Dependencia de la Corriente Capacitiva con el pH a Fuerza Iónica Constante

III.4. Análisis de la Respuesta Capacitiva mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

III.5. Interpretación de la Capacidad en los Polímeros Conductores

III.6. La Contribución Capacitiva y la Integral de Volterra

III.7. Conclusiones Parciales

La respuesta voltamperométrica de polímeros conductores, como el polipirrol [1], la polianilina (Pani) [2] y el politiofeno [3], muestra dos contribuciones, una debida al proceso rédox propiamente dicho (faradaica) y otra, que se manifiesta fundamentalmente en el estado oxidado, y tiene características de una respuesta capacitiva. La capacidad responsable de esta última componente depende del grado de oxidación del polímero [4] y de la movilidad de los contraiones de la solución electrolítica, y es la causa del *plateau* de corriente que se observa entre los picos de corriente correspondientes a las dos cuplas rédox típicas de este tipo de polímeros [5]. A pesar de la considerable cantidad de trabajo que se ha realizado respecto a la respuesta voltamperométrica de los polímeros conjugados, sólo unos pocos se ocupan de este tema [5-12]. Más aún, sólo en el trabajo de Feldberg [6], se presenta un modelo que permite el análisis de la respuesta voltamperométrica de polímeros conjugados.

En la literatura se han publicado dos posibles explicaciones sobre la naturaleza de esta corriente capacitiva. Una de ellas [6] considera que la corriente capacitiva se debe fundamentalmente al hecho de que, a medida que el polímero es parcialmente oxidado y comienza a ser conductor electrónico, con propiedades metálicas, la interfase polímero/solución se carga a medida que progresa la polarización. La segunda considera que la corriente capacitiva se debe a iones retenidos dentro del polímero (*deep trapped ions*) [7]. El hecho es que la presencia de corrientes capacitivas distorsiona la respuesta voltamperométrica de este tipo de materiales y las características de los parámetros de pico, dejan de tener el significado habitual [13]. Asimismo, tal como lo señala Feldberg [6], a pesar de varios intentos realizados por otros investigadores [5,7-11], no es posible una separación de la corriente voltamperométrica total en sus dos componentes, a menos que la carga faradaica o el potencial de carga cero del polímero oxidado sean determinados por métodos independientes.

En este capítulo, se exploran algunos aspectos relacionados con la naturaleza de la corriente capacitiva como una etapa previa a la discusión formal de la respuesta voltamperométrica de los polímeros conductores, que se realizará en el **Cap. IV**.

III. 1. La Carga Voltamperométrica Integrada

Si Γ_T es la cantidad de centros redox del polímero por unidad de área geométrica de electrodo, la carga asociada al proceso redox será $Q_f^0 = \nu_e F \Gamma_T$, donde ν_e es el número de electrones intercambiados en el proceso redox. El subíndice "f" indica que se trata de una carga asociada a un proceso faradaico. La carga voltamperométrica integrada, correspondiente a la oxidación del polímero, desde potenciales propios de la forma reducida hasta algún valor de potencial (E) positivo respecto al pico de corriente, $Q_T(E)$, suele emplearse como una medida de la cantidad de polímero depositada en el proceso de electropolimerización. Sin embargo, dado que la corriente voltamperométrica no sólo corresponde al proceso faradaico sino que incluye un proceso capacitivo, $Q_T > Q_f^0$, y su valor deja de estar exclusivamente vinculado con la cantidad de polímero ($Q_T \neq \nu_e F \Gamma_T$).

En la **Fig. III.1.** se muestra un voltamperograma estacionario típico de una película de polianilina. En este experimento se ha tomado especial cuidado en minimizar la resistencia óhmica de la solución, R_s , cuya contribución podría distorsionar la respuesta $j-E$ sobre todo cuando las corrientes son relativamente elevadas. A potenciales para los cuales ha finalizado el proceso faradaico, se observa una corriente anódica constante. En el barrido en sentido negativo, en esta región de potenciales también existe una corriente constante, aunque su magnitud es menor que la anódica. Este hecho fue atribuido por Heinze *et al.* a una asimetría en los procesos de transferencia de carga y en los cambios conformacionales que ocurren al pasar del estado reducido al oxidado y viceversa [14]. En lo que sigue, se analizará esta corriente capacitiva en el voltamperograma estacionario, considerando sólo la componente anódica.

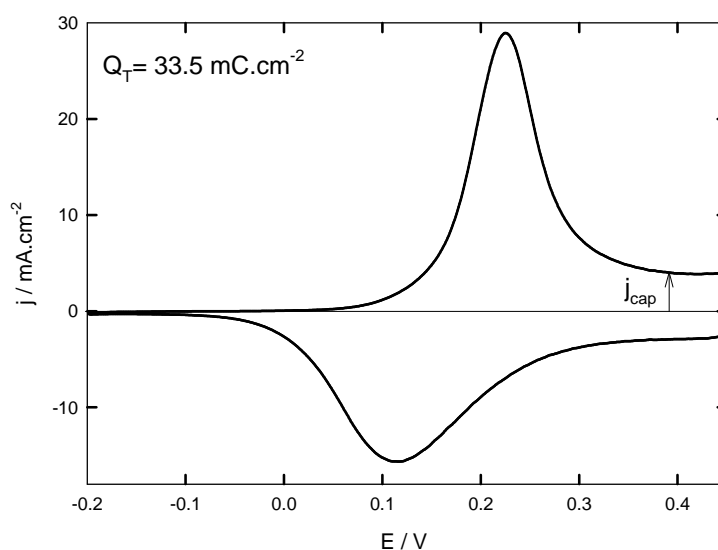


Fig. III.1. Voltamperograma típico de una película de Pani en H_2SO_4 3.7 M.

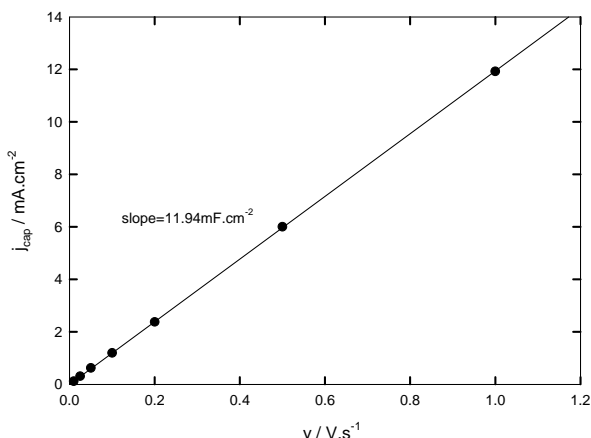


Fig. III.2. Densidad de corriente capacitiva en función de la velocidad de barrido de potencial para una película de Pani de $Q_T(-0.2;0.45V) = 11.2mC.cm^{-2}$ en H_2SO_4 3.7M.

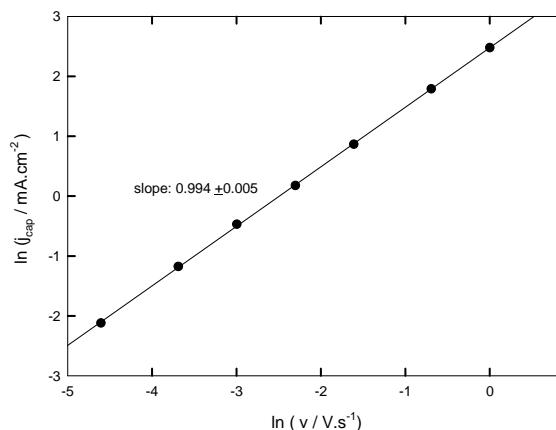


Fig. III.3. Representación doble logarítmica de los datos de la Fig. III.2.

La altura de este *plateau* de corriente depende linealmente con la velocidad de barrido de potencial (v) por lo que se la considera una corriente capacitiva. Esta observación se ilustra en las **Fig. III.2** y **III.3** para una película de Pani.

Esta corriente capacitiva también depende linealmente de la cantidad de polímero en la película y, por lo tanto, de Q_f^0 (si bien $Q_T \neq Q_f^0$, existe un factor de proporcionalidad entre ambos parámetros de manera que $j_{cap} \propto Q_f^0$) (**Fig. III.4**) [5]. Esto indica que el fenómeno responsable de esta capacidad escala de manera lineal con la masa del polímero y se trata, por lo tanto, de un fenómeno que ocurre en el seno de la fase polimérica.

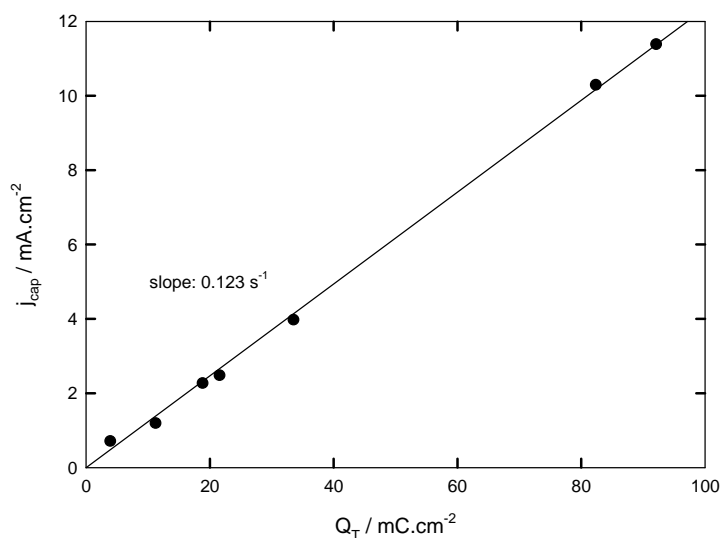


Fig. III.4. Densidad de corriente capacitiva en función de la carga anódica voltamperométrica integrada entre -0.2 y 0.45V en H_2SO_4 3.7 M a $v = 0.1V.s^{-1}$.

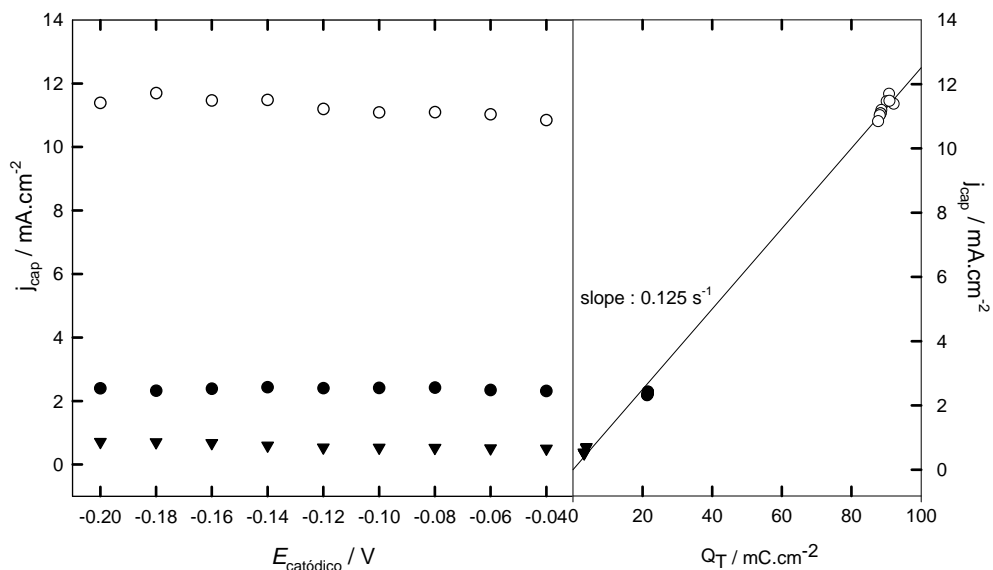


Fig. III.5. Densidad de corriente capacitiva en función del límite de potencial negativo (izq.) para tres películas de Pani de distinta carga, $Q_T(E_{cat}; 0.45V)$ indicadas en el gráfico de derecha. $\nu = 0.1V \cdot s^{-1}$.

En la **Fig. III.5** se presenta la dependencia funcional entre la corriente capacitiva y la carga voltamperométrica para varios valores del límite negativo del barrido de potencial comprendidos en el intervalo $-0.20V \leq E_a \leq -0.04V$.

Se observa que la corriente capacitiva es prácticamente constante e independiente del límite negativo de potencial en el cual se comienza el barrido, dentro de la región de potenciales en la que el polímero se encuentra mayoritariamente en su forma reducida. Además, los valores de carga integrada prácticamente no cambian significativamente si el valor límite de potencial negativo se encuentra entre -0.2 y $-0.04V$. Por esta razón, la referencia a las cargas integradas se hará especificando sólo el límite positivo del barrido de potencial; es decir $Q_T(E_{cat}; 0.45V) = Q_T(0.45V)$ se refiere a una carga voltamperométrica integrada hasta un potencial de $0.45V$ vs ECS.

A partir del análisis de la **Fig. III.2**, la densidad de corriente en el plateau capacitivo puede expresarse como

$$j_{cap} = \nu \cdot C_d \tag{III.1}$$

Donde C_d es una capacidad por unidad de área geométrica del electrodo. A partir de la pendiente de la **Fig. III.2**, puede calcularse un valor de $C_d = 12mF \cdot cm^{-2}$ para una película de Pani de $Q_T(0.45V) = 11.2mC \cdot cm^{-2}$ en las condiciones indicadas. Si se compara este número con los valores típicos obtenidos sobre electrodos de mercurio en soluciones de similar concentración ($\approx 20\mu F \cdot cm^{-2}$), se encuentra que es unas 500- 1000 veces mayor.

A su vez, a partir de la linealidad de las **Fig. III.4** y **III.5**, puede escribirse que,

$$C_d = a_T(E)Q_T(E) \quad (III.2)$$

Donde $a_T(E)$ es un factor de proporcionalidad empírico con unidades de V^{-1} . Este factor es un parámetro intensivo que depende de las condiciones de medida (pH, fuerza iónica, etc.), pero no de Q_f^0 . Si se tienen en cuenta las pendientes de los gráficos de las **Fig. III.4** y **III.5**, puede calcularse $a_T(0.45V) = 1.2V^{-1}$ para películas Pani en las condiciones indicadas.

La inexistencia de corriente capacitiva previa al pico anódico y su independencia con el límite de potencial negativo, indican que esta capacidad es propia del polímero en su forma oxidada.

III.2. El Modelo de Feldberg

Feldberg propuso un modelo simple que da cuenta de la existencia de corrientes capacitivas en la respuesta voltamperométrica de polímeros conductores [6]. En el capítulo siguiente se avanzará en una modificación de ese modelo, mientras que aquí se plantearán las ideas básicas, centrándose en la naturaleza de la contribución capacitiva.

Este modelo supone la aditividad de la carga voltamperométrica debida al proceso faradaico de oxidación y de aquella debida a la respuesta capacitiva:

$$Q_T(E) = Q_C(E) + Q_f(E) \quad (III.3)$$

Aquí todas las cargas se considerarán referidas a la unidad de área geométrica del electrodo base y por lo tanto, tendrán dimensiones de [carga.área⁻¹]. La carga capacitiva se debe a la existencia de una capacidad diferencial en el polímero, C_d . Las hipótesis básicas del modelo son las siguientes:

- (i) La capacidad es proporcional a la cantidad de polímero en forma oxidada.
- (ii) Esta capacidad es independiente del potencial (excepto por la dependencia que introduce la hipótesis anterior).
- (iii) La capacidad diferencial del electrodo base es despreciable.

La hipótesis (i) permite escribir

$$Q_C(E) = a_f(E - E_z)Q_f(E) \quad (III.4)$$

Donde a_f es una constante con unidades de V^{-1} y E_z es un potencial al cual la carga capacitiva es nula denominado por Feldberg *potencial de carga cero*; más adelante se discutirá el significado de este parámetro. La capacidad diferencial puede obtenerse derivando la carga capacitiva respecto del potencial

$$C_d = \frac{\partial Q_C(E)}{\partial E} = a_f Q_f(E) + a_f(E - E_z) \frac{\partial Q_f(E)}{\partial E} \quad (III.5)$$

$$C_d = a_f Q_f(E) + a_f(E - E_z) j_f v \quad (\text{III.6})$$

Donde se ha utilizado que $\frac{\partial Q_f(E)}{\partial E} = j_f v^{-1}$, relación válida para un barrido lineal de potencial y

donde j_f es la densidad de corriente debida al proceso faradaico.

Reemplazando (III.4) en (III.3),

$$Q_T(E) = (1 + a_f(E - E_z)) Q_f(E) \quad (\text{III.7})$$

La corriente total de un experimento voltamperométrico con barrido lineal de potencial será entonces

$$j_T(E) = (1 + a_f(E - E_z)) j_f + a_f v Q_f(E) \quad (\text{III.8})$$

A potenciales suficientemente positivos respecto del potencial de pico, el proceso faradaico ha ocurrido en su totalidad y la corriente es sólo capacitiva. En estas circunstancias se cumple que

$$Q_f(E) = Q_f^0 \quad (\text{III.9})$$

$$j_f = 0 \quad (\text{III.10})$$

$$j_T(E) = j_{cap} \quad (\text{III.11})$$

Por lo tanto, la corriente resulta en un valor constante e independiente del potencial y linealmente dependiente de v

$$j_{cap} = a_f v Q_f^0 \quad (\text{III.12})$$

Esto conduce a que

$$C_d = a_f Q_f^0 \quad (\text{III.13})$$

Esta última expresión, junto con (III.2) y (III.4), permiten relacionar el coeficiente de Feldberg a_f con el parámetro empírico $a_T(E)$,

$$\frac{1}{a_f} = \frac{1}{a_T(E)} - (E - E_z) \quad (\text{III.14})$$

$$a_T(E) = \frac{a_f}{1 + a_f(E - E_z)} \quad (\text{III.15})$$

Entonces, si se representa j_{cap} en función de v , la pendiente viene dada por

$$\frac{\partial j_{cap}}{\partial v} = C_d = a_T(E) Q_T(E) = a_f Q_f^0 \quad (\text{III.16})$$

III.3. Dependencia de la Corriente Capacitiva con el pH a Fuerza Iónica Constante

La **Fig. III.6** muestra la dependencia de la densidad de corriente capacitiva con la velocidad de barrido para una película de Pani, estudiada en mezclas de H_2SO_4 y Na_2SO_4 de concentración total 3.7M. Las cargas voltamperométricas medias para el barrido entre -0.2 y 0.45V ($Q_T(0.45V)$) a cada pH se muestran en la **Fig. III.7**. La carga media de esta película corresponde a $Q_T(0.45V) = 22.8 \pm 0.3 mC.cm^{-2}$. Las pendientes de los gráficos de la **Fig. III.6** fueron determinadas por regresión lineal, con ordenada al origen nula y corresponden a los valores de C_d para esta película a cada pH (**III.16**). También se determinaron las pendientes de los gráficos de $j_{cap} / Q_T(0.45V)$ en función de v , que corresponden a $a_T(0.45V)$.

Los valores de estos coeficientes empíricos, determinados para cada valor de pH se presentan en la **Fig. III.8**. Si bien las cargas integradas varían relativamente poco (menos del 10%) en todo el intervalo de pH, las corrientes capacitivas presentan cambios notables. Aún es más, a pesar de la disminución de la carga voltamperométrica casi constante con el aumento del pH, las densidades de corriente capacitiva aumentan constantemente; y por consiguiente, también lo hacen los parámetros C_d y $a_T(0.45V)$ (**Fig. III.8**). Dado que todos los datos corresponden a la misma película (y se conoce que Pani es estable en los medios electrolíticos estudiados), el valor de Q_f^0 , aunque indeterminado, ha de ser constante. Por lo tanto, las variaciones observadas en C_d pueden atribuirse a cambios en el parámetro a_f a medida que aumenta el pH (**III.13**).

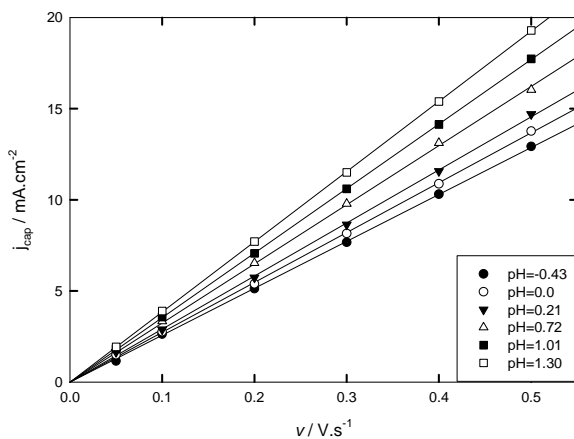


Fig. III.6. Densidad de corriente capacitiva en función de la velocidad de barrido de potencial para una película de Pani a distintos valores de pH.

$$Q_T(0.45V) = 22.8 \pm 0.3 mC.cm^{-2}$$

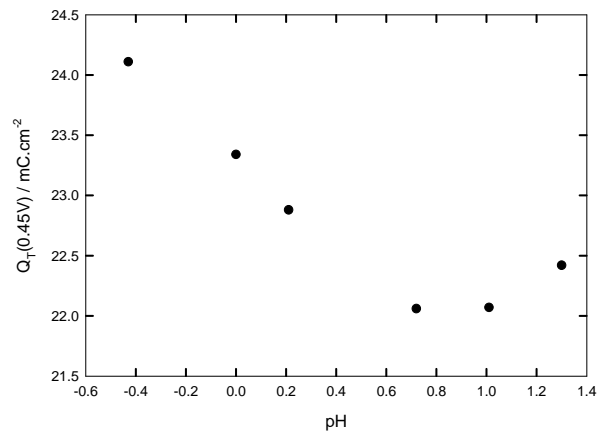


Fig. III.7. Carga integrada para el barrido anódico entre -0.2 y 0.45V en función del pH.

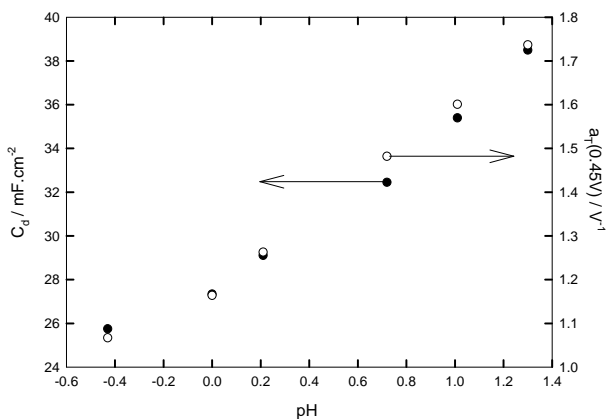


Fig. III.8. Dependencia de los parámetros C_d y $a_T(0.45V)$ con el pH. $Pani Q_T(0.45V) = 22.8 \pm 0.3 mC.cm^{-2}$

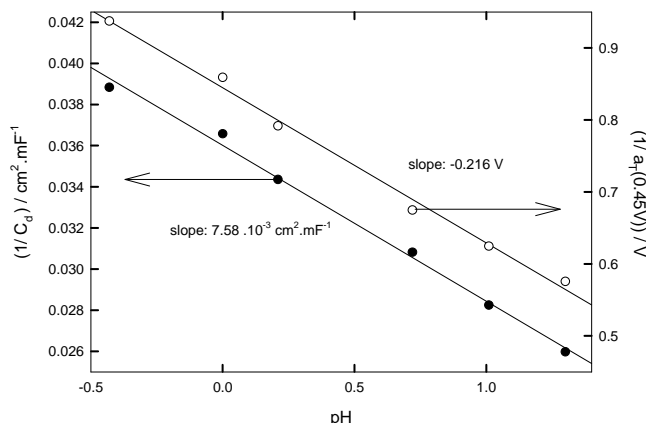


Fig. III.9. Dependencia de los recíprocos de los parámetros C_d y $a_T(0.45V)$ con el pH.

La **Fig. III.9** muestra la representación de los recíprocos de los valores de la **Fig. III.8**. En esta figura se muestran los valores de las pendientes determinadas por ajuste lineal ($r^2 > 0.99$ en ambos casos). Ahora bien, según se dijo en el párrafo anterior la linealidad de $1/C_d$ con el pH significa que $1/a_f$ es una función lineal del pH. Además, dado que $1/a_T(0.45V)$ también es una función lineal del pH, y ambos están relacionados a través de la ecuación **(III.14)** (En este caso $a_f^{-1} = a_T^{-1} - (0.45 - E_z)$), el parámetro E_z (si no es un valor constante) debe ser una función lineal del pH.

III. 4. Análisis de la Respuesta Capacitiva mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

En el **Cap. VI** se realizará una breve introducción a la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (**EIS**), y se darán detalles relativos al procedimiento experimental y de ajuste de los datos.

En este capítulo, dedicado a la contribución capacitiva, sólo se muestran los resultados de medidas de EIS y su análisis para estudiar la naturaleza de la respuesta de corriente en la zona del *plateau* capacitivo. Para ello, se realizaron espectros de impedancia electroquímica de películas de Pani sobre electrodos de Au en H₂SO₄ 3.7M a un valor de potencial correspondiente al *plateau* de los voltamperogramas. Es importante señalar que, si bien todas las películas de Pani se sintetizaron de la misma forma, los experimentos de EIS se realizaron con películas recién preparadas, y no con las que habían sido usadas en los experimentos voltamperométricos, de manera que los resultados son independientes.

Las **Fig. III.10** a **III.12** muestran los espectros de impedancia de 7 películas de Pani de diferente carga voltamperométrica integrada entre -0.2 y 0.45V ($Q_T(0.45V)$). Todos los espectros fueron tomados a 0.45V en el intervalo de frecuencias $-2 \leq \log(f / Hz) \leq 4$, siendo la amplitud de la perturbación de 10mV.

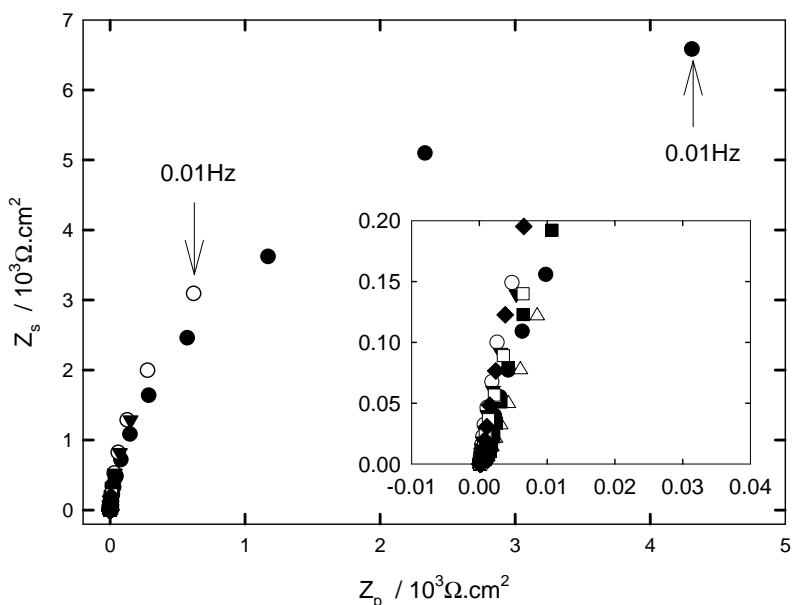


Fig. III. 10. Diagramas de Nyquist correspondientes a películas de Pani de diferentes valores de Q_T (0.45V): (●) 2 mC.cm⁻², (○) 6mC.cm⁻², (▼) 17mC.cm⁻², (△) 28mC.cm⁻² (■) 39mC.cm⁻², (□) 80mC.cm⁻², (◆) 94mC.cm⁻².
E=0.45V, H₂SO₄ 3.7M.

Tanto en los diagramas de Bode (**Fig. III.11 y III.12**) como en los de Nyquist (**Fig. III.10**) se observa que la respuesta es característica de un elemento de fase constante. Para una explicación de este tipo de elementos, véase la introducción del **Cap. VI**. En el diagrama de Nyquist se observa un crecimiento de la componente capacitiva a medida que disminuye la frecuencia, con una pendiente ligeramente diferente de la unidad. Es de notar, que para los espesores menores (de menor capacidad), la componente imaginaria de la impedancia es mayor. Para estas películas, a bajas frecuencias se observa un apartamiento del comportamiento del elemento de fase constante. Este apartamiento puede ser explicado sobre la base de una transición de un régimen de difusión lineal a cilíndrica [15].

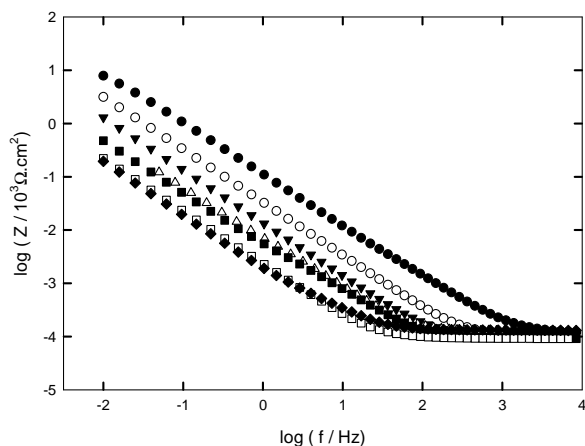


Fig. III.11. Diagramas de Bode, en módulo, correspondientes a las películas de Pani de la Fig. III.10.

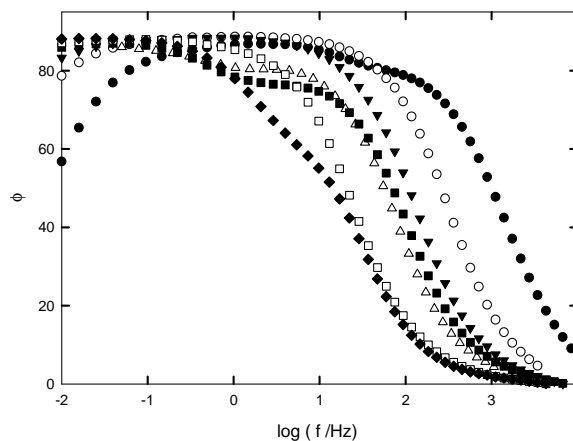


Fig. III.12. Diagramas de Bode, en fase, correspondientes a las películas de Pani de la Fig. III.10.

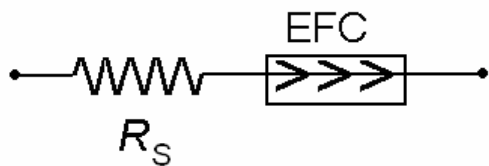


Fig. III.13. Circuito equivalente utilizado para el ajuste de los datos de EIS.

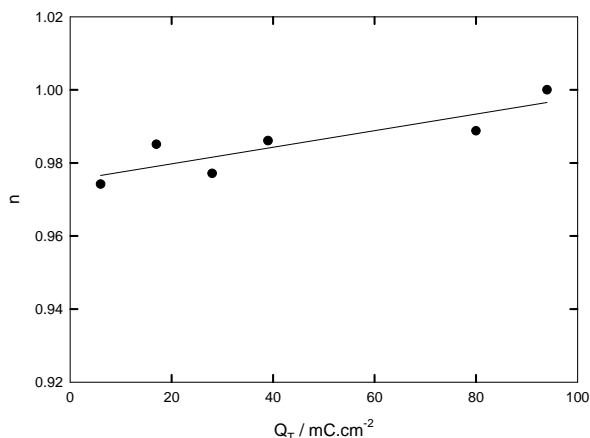


Fig. III.14. Exponente del elemento de fase constante en función de la carga $Q_T(0.45V)$.

Los datos de impedancia fueron ajustados satisfactoriamente al circuito equivalente de la **Fig. III.13** en el intervalo de frecuencias comprendido entre 10 y 0.01Hz [15]. En este circuito, R_S representa la resistencia de la solución y **EFC** representa un elemento de fase constante, cuya impedancia viene dada por

$$Z_{EFC} = \frac{1}{(C_0 \omega i)^n} \quad \text{con } 0.5 \leq n \leq 1 \tag{III.17}$$

Para realizar el ajuste, se empleó un programa de ajustes no lineales (SigmaPlot) basado en el método de Levenberg-Marquardt. Los parámetros resultantes del ajuste se muestran como una función de la carga de polímero en las **Fig. III.14** y **III.15**. La resistencia de la solución fue determinada a partir de la extrapolación de la componente real en el límite de altas frecuencias y descontada de los datos previamente al ajuste.

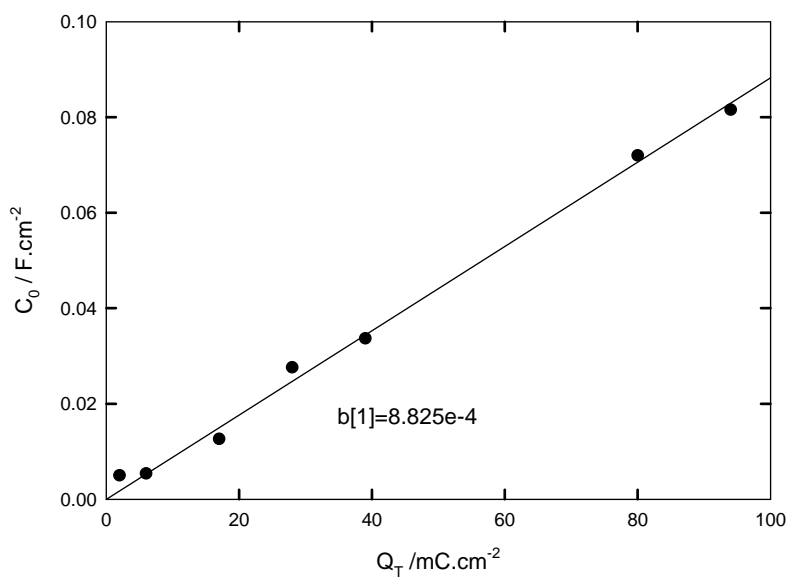


Fig. III.15. Parámetro C_0 en función de la carga $Q_T(0.45V)$.

Si bien el significado físico de un elemento de fase constante no está claro en todos los casos, cuando el valor de n es igual a 1, el EFC corresponde a una capacidad. Algunos autores atribuyen el exponente n a la presencia de propiedades físicas distribuidas, ya sea en el espacio, en el tiempo o en energía [16,17]. La rugosidad del electrodo [18,19], una distribución de capacidades [20] y la existencia de una distribución de tiempos de relajación son ejemplos de ellas [21]. En este caso, sin embargo, los valores obtenidos son muy cercanos a 1 (Fig. III.14).

El parámetro C_0 tiene unidades de capacidad y, como puede verse en la Fig. III.15, resulta lineal con la carga voltamperométrica del polímero. La pendiente de este gráfico es

$$\frac{\partial C_0}{\partial Q_T} = 8.825 \cdot 10^{-4} \frac{F}{mC} = 0.8825V^{-1}$$

Previamente, se ha determinado $a_T(0.45V)$ mediante medidas voltamperométricas de películas de Pani de espesores semejantes, en el mismo medio electrolítico, resultando un valor de

$$a_T(0.45V) = 1.2V^{-1} = \frac{\partial C_d}{\partial Q_T}. \text{ Esto permite hallar la relación entre las capacidades}$$

voltamperométricas y las determinadas por EIS:

$$C_0 = 0.74C_d. \tag{III.18}$$

Estas capacidades son del mismo orden de magnitud, lo que indica que por ambas técnicas, voltamperometría y EIS, se está observando esencialmente el mismo fenómeno capacitivo. Las diferencias pueden deberse probablemente a errores experimentales, fundamentalmente ligados a la falta de reproducibilidad de las películas, aún cuando fueron preparadas en las mismas condiciones y también a errores intrínsecos de las técnicas de medida y en la determinación de las cargas integradas.

III.5. Interpretación de la Capacidad en los Polímeros Conductores

Las medidas de capacidades AC realizadas por Bull *et al.* en películas de polipirrol sugieren que el polímero en su estado oxidado se comporta como un metal poroso con una elevada relación área/volumen [22]. Puede suponerse que en el estado conductor, las cadenas del polímero se comportan como fibrillas metálicas. Estas cadenas en contacto con el medio electrolítico generan una doble capa eléctrica en la interfase polímero/solución. Dado que la película está hidratada, toda la masa de polímero en este "gel" contribuye a la interfase polímero-electrolito y su extensión es proporcional a la cantidad de polímero en la película. Así, cuando el polímero se encuentra en el estado semioxidado, se comporta como un electrodo metálico con un área efectiva extremadamente grande. La Fig. III.16 corresponde a imágenes de SEM de dos películas de Pani en el estado esmeraldina, electrodepositadas sobre un electrodo de Pt en H_2SO_4 0.5M [23].

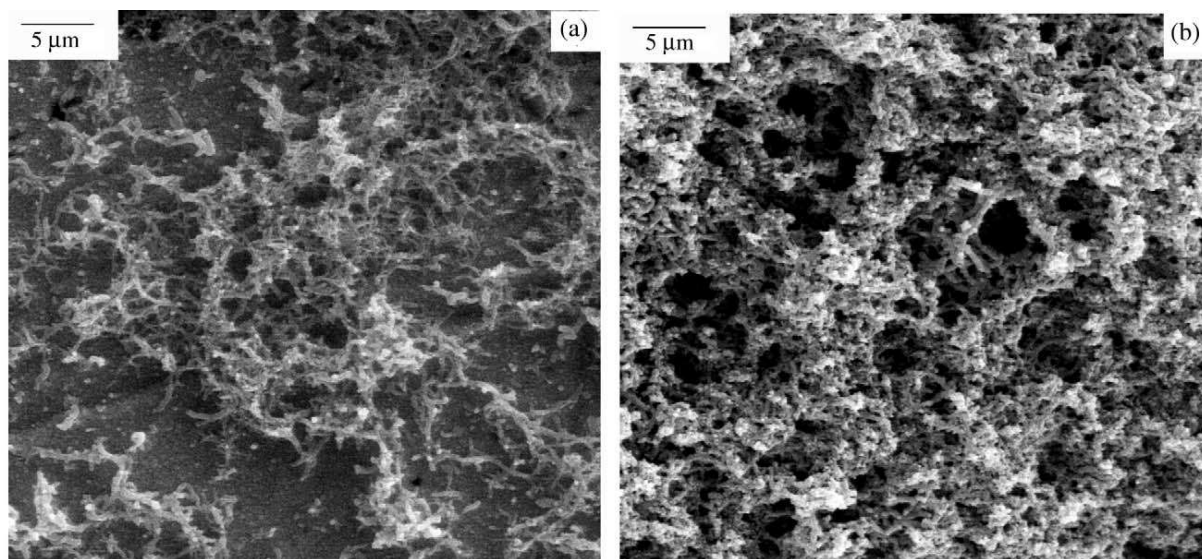


Fig. III.16. Microfotografías de SEM de dos películas de Pani sintetizadas sobre Pt en solución de H_2SO_4 0.5M. (a) Película de 67nm de espesor; (b) Película de 400nm de espesor. Tomado de [23].

En estas imágenes puede observarse la estructura típica de las películas, conformada por una red de fibrillas que dan como resultados una estructura de porosidad elevada [24,25].

A continuación se analizará la posibilidad de que la capacidad observada se deba a la carga y descarga de la interfase polímero/solución. Esta explicación sencilla no toma en cuenta la complejidad real del sistema, por cuanto existen otros procesos que pueden contribuir a la aparición de cargas superficiales, como el equilibrio de protonación entre las cadenas y el medio electrolítico. Además, si bien en algunos aspectos se comporta como un metal, respecto de otras propiedades, la fase polimérica dista mucho de ser una fase metálica.

Para el análisis se va a suponer que la forma oxidada (esmeraldina), que tiene un comportamiento metálico, presenta una *capacidad de doble capa que no depende del potencial aplicado*. Si c_{dl} es la capacidad por unidad de área real, la carga capacitiva por unidad de área real, q_c , está relacionada con esta capacidad mediante la ecuación

$$c_{dl} = \frac{\partial q_c}{\partial E} \quad (III.19)$$

Integrando la ecuación (III.19) entre E y E_z , siendo éste último valor tal que $q(E_z) = 0$,

$$q_c(E) = c_{dl}(E - E_z) \quad (III.20)$$

Si m_{ox} es la masa de polímero en forma oxidada depositado sobre el electrodo y A_s es el área específica de la forma oxidada, entonces la carga capacitiva debida a la doble capa será

$$Q_c(E) = A_s m_{ox} c_{dl} (E - E_z) \quad (III.21)$$

Ahora, la masa de polímero en forma oxidada es proporcional a la carga faradaica empleada en el proceso de oxidación, o sea que

$$m_{Ox} = k_Q Q_f(E) \quad (III.22)$$

Donde k_Q es simplemente un factor de proporcionalidad. Esto significa que

$$Q_C(E) = A_s k_Q c_{dl} (E - E_Z) Q_f(E) \quad (III.23)$$

Llamando $a_f = c_{dl} A_s k_Q$,

$$Q_C(E) = a_f \cdot (E - E_Z) Q_f(E) \quad (III.24)$$

La capacidad definida por la ecuación (III.19) es una capacidad diferencial intrínseca de la forma oxidada; sin embargo, dado que se ha supuesto que su valor es independiente del potencial, coincide

con la capacidad integral $c_{int} = \frac{q_c(E)}{E - E_z}$ [13]. Ahora bien, el resultado para la carga capacitiva

expresado por la ecuación (III.24) indica que la capacidad diferencial del electrodo resulta

$$\frac{\partial Q_C(E)}{\partial E} = C_{dif}(E) = a_f \left[Q_f(E) + \frac{\partial Q_f(E)}{\partial E} \right] \quad (III.25)$$

Mientras que la capacidad integral del electrodo es

$$\frac{Q_C(E)}{(E - E_Z)} = C_{int}(E) = a_f \cdot Q_f(E) \quad (III.26)$$

Resulta obvio que ambas capacidades son diferentes. Sin embargo, cuando el potencial es lo suficientemente positivo para que el proceso faradaico haya concluido, $\frac{\partial Q_f(E)}{\partial E} = 0$ y

$$C_{int}(E) = C_{dif}(E) = a_f Q_f^0 \quad (III.27)$$

A este valor de capacidad límite se lo llamará C_d . Hay que tener presente que C_d no es una capacidad diferencial ni integral, sino el valor al que tienden ambas capacidades cuando el potencial es lo suficientemente positivo. Lo importante es que

$$C_d = c_{dl} A_s k_Q Q_f^0 \quad (III.28)$$

El parámetro a_f es intensivo y corresponde al valor de la capacidad C_d por unidad de carga de polímero (pero esta carga es una medida de la cantidad de polímero, no es una carga capacitiva).

Resulta entonces que el valor de a_f depende del área específica y de la capacidad de la interfase polímero/solución. El primer factor tiene valores en el intervalo $250 - 600 m^2 \cdot g^{-1}$ [26].

La constante de proporcionalidad entre la masa y la carga, $k_Q = m_{Ox} / Q_f$ depende del número de electrones intercambiados por cada residuo de monómero en la cadena y no se conoce con certeza. Se puede emplear una relación aproximada de 2 electrones por cada 4 subunidades, lo que da un valor, $k_Q \approx 3.9 \cdot 10^{-3} g \cdot C^{-1}$ para el sulfato ácido de esmeraldina, cuyo valor de área específica reportado en [25] es de $A_s = 515 m^2 \cdot g^{-1}$.

Los valores de a_f determinados aquí están en el intervalo 1.5-2V⁻¹. Con un valor de $a_f = 1.75V^{-1}$, se obtiene

$$c_{dl} = \frac{a_f}{A_s k_Q} = \frac{1.75V^{-1}}{515m^2 \cdot g^{-1} 3.9 \cdot 10^{-3} g \cdot C^{-1}} = 0.87 \frac{F}{m^2} = 87 \mu F \cdot cm^{-2}$$

Este último es del orden de una capacidad del tipo interfase metálica-solución [27,28].

III.6. La Contribución Capacitiva y la Integral de Volterra

En el modelo que se ha planteado, han surgido una serie de parámetros que determinan la forma de la respuesta voltamperométrica de los polímeros conductores. La corriente presenta una contribución faradaica y otra debida a un proceso capacitivo. La contribución faradaica se analizará con detalle en el capítulo siguiente. Aquí, el interés estará centrado en el análisis de la corriente capacitiva y la posibilidad de separarla de la contribución faradaica.

Se ha visto que al considerar la componente capacitiva aparecen tres parámetros: E_z , a_f y Q_f^0 . Si se conocen estos parámetros y la corriente faradaica, es posible calcular la respuesta voltamperométrica total, tal como lo indica la ecuación (III.8). Sin embargo, en general, uno está interesado en poder determinar estos parámetros experimentalmente, a partir de la respuesta voltamperométrica; es decir, en el procedimiento inverso. Se analizará, entonces, la posibilidad de hallar estos parámetros.

La ecuación (III.8) puede reordenarse para dar

$$(1 + a_f(E - E_z))j_f = j_T(E) - a_f \nu Q_f(E) \quad (III.29)$$

Pero la carga faradaica puede calcularse como

$$Q_f(E) = \frac{1}{\nu} \int_{E_a}^E j_f(u) du, \quad (III.30)$$

Aquí E_a es un potencial suficientemente negativo como para asegurar que todo el polímero se encuentre en estado reducido. Así, la ecuación (III.29) puede escribirse como

$$(1 + a_f(E - E_z))j_f(E) = j_T(E) - a_f \int_{E_a}^E j_f(u) du$$

$$(1 + a_f(E - E_z))j_f(E) = j_T(E) - a_f \int_{E_a}^E \frac{1}{(1 + a_f(u - E_z))} (1 + a_f(u - E_z))j_f(u) du \quad (III.31)$$

Se definirá

$$f(E) = (1 + a_f(E - E_z))j_f(E), \quad (III.32)$$

De manera que la expresión anterior ahora puede escribirse como

$$f(E) = j_T(E) - \int_{E_a}^E \frac{a_f}{(1 + a_f(u - E_z))} f(u) du \quad (III.33)$$

Recordando la ecuación (III.15),

$$a_T(E, u) = \frac{a_f}{(1 + a_f(u - E_z))} = \frac{1}{(u - E_z + a_f^{-1})},$$

$$a_T(E, u) = \frac{1}{(u + \sigma)} \quad \text{(III.34)}$$

con

$$\sigma = a_f^{-1} - E_z \quad \text{(III.35)}$$

Y resulta que

$$f(E) = j_T(E) - \int_{E_a}^E a_T(E, u) f(u) du$$

$$f(E) = j_T(E) - \int_{E_a}^E \frac{1}{u + \sigma} f(u) du \quad \text{(III.36)}$$

Esta es una ecuación integral de Volterra de segundo tipo³⁸. Este tipo de ecuaciones puede resolverse por métodos numéricos, para hallar la función $f(E)$, si se conocen $j_T(E)$ y $a_T(E, u)$. La primera es la densidad de corriente voltamperométrica y como tal, es una función conocida (experimental). El problema ahora consiste en determinar la función $a_T(E, u)$.

Experimentalmente se conoce la corriente como una función del potencial. La integración de la corriente conduce a la carga, $Q_T(E)$.

Anteriormente se ha visto que si el potencial es considerablemente más positivo que el potencial de pico, la reacción faradaica ya no contribuye a la respuesta de corriente y $Q_f(E) = Q_f^0$. Por lo tanto, la carga varía en forma lineal con el potencial según

$$Q_T(E) = (1 + a_f(E - E_z))Q_f^0 = Q_f^0(1 - a_f E_z) + a_f Q_f^0 E \quad \text{(III.37)}$$

³⁸ Las ecuaciones integrales de Volterra son un tipo especial de ecuaciones integrales introducidas por el físico-matemático italiano Vito Volterra y luego estudiadas por Traian Lalescu en su tesis doctoral (1908) bajo la dirección de Émile Picard [a]. Se dividen en dos tipos [b]:

(i) Una ecuación diferencial de Volterra de primer tipo tiene la forma $f(t) = \int_a^t K(t, s)x(s)ds$.

(ii) Una ecuación integral de Volterra de segundo tipo tiene la forma general $f(t) = x(t) + \int_a^t K(t, s)f(s)ds$; Donde

$K(t, s)$ es el núcleo de la integral (kernel), $x(s)$ es una función conocida y $f(t)$ es la función a ser resuelta.

[a] Weisstein, Eric W. "Volterra Integral Equation of the Second Kind." En *MathWorld--A Wolfram Web Resource*.

<http://mathworld.wolfram.com/VolterraIntegralEquationoftheSecondKind.html>. [b] Press, W.H.; Flannery, B.P.; Teukolsky, S.A.; and Vetterling, W.T. "Volterra Equations." §18.2 in *Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing, 2da Ed.* Cambridge, England: Cambridge University Press, 786, 1992.

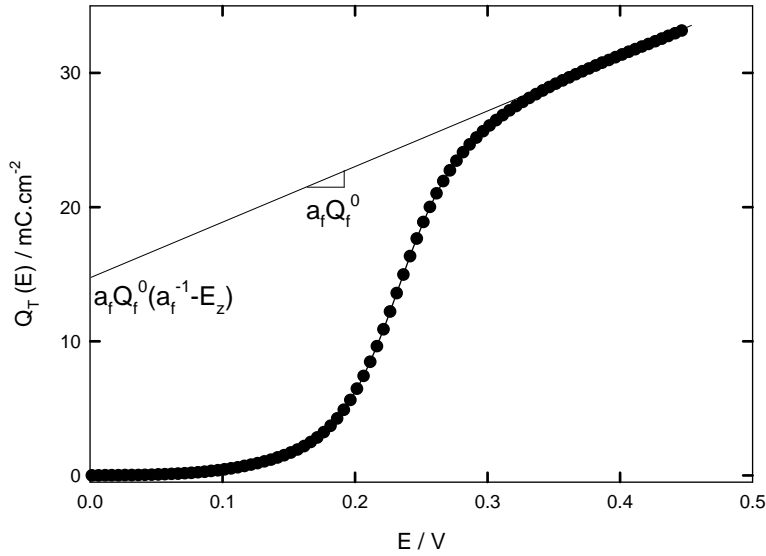


Fig. III.17. Carga Voltamperométrica integrada en función de potencial. Pani en H₂SO₄ 3.7 M, $\nu = 0.1V.s^{-1}$.

La **Fig. III.17** muestra la variación experimental de la carga integrada con el potencial para una película de Pani. Un ajuste lineal en esta región de potenciales permite determinar $a_f Q_f^0$ de la pendiente y $a_f Q_f^0(a_f^{-1} - E_z)$ por extrapolación a $E = 0$.

Por lo tanto, no pueden obtenerse los tres parámetros que caracterizan la respuesta capacitiva, sino dos combinaciones de ellos: $C_d = a_f Q_f^0$ y $\sigma = (a_f^{-1} - E_z)$.

Sin embargo, una vez que se conoce el parámetro σ , ya se tiene una expresión para la función

$$a_T(E, u) = \frac{1}{(u + \sigma)} \text{ y puede resolverse la ecuación de Volterra mediante métodos numéricos para}$$

hallar la función $f(E)$, la cual puede escribirse como

$$f(E) = a_f(E + \sigma)j_f(E) \tag{III.38}$$

$$f(E) = \frac{C_d}{Q_f^0}(E + \sigma)j_f(E) \tag{III.39}$$

Sin embargo, dado que no se conoce el valor de la carga faradaica Q_f^0 , no es posible obtener el valor exacto de la corriente faradaica, sino sólo el cociente $j_f(E) / Q_f^0$.

Afortunadamente, para determinar los parámetros que caracterizan la respuesta faradaica, no es necesario contar con el valor absoluto de la corriente faradaica ya que sólo interesa la dependencia del grado de oxidación, x_{Ox} , con el potencial (**Cap. IV**), que puede obtenerse a partir de

$$x_{Ox}(E) = \nu^{-1} \int_{E_a}^E (j_f(u) / Q_f^0) du \tag{III.40}$$

Dado que la respuesta voltamperométrica depende únicamente de C_d y σ , no es posible determinar separadamente los valores de E_z , a_f y Q_f^0 sólo a partir de datos voltamperométricos. Tal como discute Feldberg [6], podría calcularse Q_f^0 a partir de determinaciones de la cantidad de polímero en el electrodo (como masa, número de moles de subunidades, etc.), pero sólo si se conoce con certeza la proporcionalidad entre estos parámetros. Es decir, se podría determinar la carga faradaica si se conoce la cantidad de subunidades y el número de electrones intercambiados por subunidad. Desgraciadamente, estas determinaciones no siempre son posibles. La imposibilidad de separar a_f y Q_f^0 (por ejemplo) a partir de las medidas experimentales, hace que no sea posible separar totalmente las contribuciones faradaica y capacitiva de la respuesta voltamperométrica total. Para la determinación de los parámetros faradaicos, tal como se explicó, esto no es un inconveniente. En el **Cap. IV** se tratará la contribución faradaica con detalle, y se verá que la existencia de esta capacidad afecta a los parámetros voltamperométricos, los cuales pierden su significado habitual. Así, la existencia de la capacidad no puede ser ignorada a la hora de realizar una interpretación seria de la respuesta voltamperométrica de los polímeros conductores.

Antes de finalizar el capítulo, resulta importante hacer una aclaración. Aoki y colaboradores han reportado una forma de separar las contribuciones capacitivas y faradaicas, pero su tratamiento resulta incorrecto [11,29, 30]. Si bien estos autores señalan que el planteo es más general que el de Feldberg y que se reduce a este caso cuando la contribución faradaica tiene la forma de una reacción rédox electroquímicamente reversible (nernstiana ideal), las ecuaciones de partida no son las mismas. Así, Aoki considera que la corriente total puede considerarse la suma de una corriente de base, C_1 (constante, que es nula en el tratamiento de Feldberg), una corriente debida al proceso faradaico (the surface-wave-like voltammogram), $j_f(E)$, y una contribución capacitiva, que es proporcional a la cantidad de material oxidado en la película, [29]

$$j_T(E) = C_1 + j_f(E) + C_2 \int_{E_i}^E j_f(u) du \quad (\text{III.41})$$

Donde C_2 es una constante de proporcionalidad. Esta ecuación puede compararse con la (III.8),

$$j_T(E) = (1 + a_f(E - E_z))j_f + a_f v Q_f(E) \quad (\text{III.8})$$

que también puede escribirse como

$$j_T(E) = (1 + a_f(E - E_z))j_f + a_f v \int_{E_a}^E j_f(u) du \quad (\text{III.42})$$

Dado que en el tratamiento de Feldberg se desprecia la corriente de base, la diferencia con la ecuación propuesta por Aoki se halla en el término $(1 + a_f(E - E_z))j_f$, el cual introduce una dependencia más compleja. Además, la aparición de esta dependencia surge como consecuencia de

las hipótesis realizadas respecto de la capacidad del polímero. En el caso de Aoki, con el afán de ser más general, las ecuaciones tienen un significado físico más vago. Además, la resolución de la ecuación diferencial realizada por Aoki y colaboradores, conduce a la determinación de C_2 por prueba y error, utilizando un criterio de diagnóstico (que la corriente faradaica caiga a cero en potenciales correspondientes a los del plateau capacitivo) poco restrictivo.

III.7. Conclusiones Parciales

Los resultados experimentales presentados aquí, están de acuerdo con los publicados por otros autores [5,6] e indican que la capacidad hallada en la respuesta voltamperométrica de los polímeros conductores del tipo de la Pani puede considerarse debida a la carga y descarga de la interfase polímero/solución. La creación de una fase conductora a medida que el polímero es oxidado, permite la existencia de un exceso de cargas positivas en esta interfase. Este exceso de cargas superficiales sería similar al que se produce al polarizar la interfase metal/solución. Los valores de capacidades por unidad de área real son del orden de los encontrados en electrodos metálicos. Además, la capacidad determinada por voltamperometría se corresponde con aquella encontrada en medidas de EIS, indicando que se trata del mismo fenómeno.

Sin embargo, la naturaleza polielectrolítica de la fase polimérica hace que esta capacidad dependa marcadamente del pH. Las cadenas presentan grupos capaces de ser protonados. La protonación de estos grupos conduce a un dopado positivo de la fase polimérica, lo que disminuye la capacidad de adquirir nuevas cargas positivas en el proceso de polarización de la interfase. Los resultados muestran que la capacidad disminuye a medida que el pH disminuye, esto es, a medida que el grado de protonación de las cadenas aumenta.

Es necesario en este punto realizar un comentario sobre el modelado de esta capacidad. La naturaleza del sistema estudiado es compleja. Se trata de una película de material polimérico que presenta elevada conductividad eléctrica y, por lo tanto, tiene propiedades intermedias entre las de los metales y los polímeros aislantes. Lo expuesto anteriormente es, por supuesto, una simplificación. Así, a diferencia de los metales, luego del proceso redox la inyección de cargas en los polímeros conductores genera otras modificaciones que incluyen cambios conformacionales, de espín, cambios en los espectros electrónicos (**Cap. VII**), etc. La naturaleza polielectrolítica del polímero también es una diferencia importante. La presencia de cargas fijas (debidas a la protonación) debe ser compensada por contraiones; situación que se extiende a toda la masa del polímero. Además, los contraiones pueden llegar a intercalarse en la estructura de las fibrillas y asociarse a las cadenas de manera más específica que como un simple proceso de formación de una doble capa.

Referencias

- [1] Diaz, A.F., Castillo, J.J., Logan, J.A., Lee, W.Y., *J. Electroanal. Chem.*, 129, 115, **1981**.
- [2] Kobayashi, T., Yoneyama, H., Tamura, H., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 177, 281, **1984**.
- [3] Walman, R.J., Bargon, J., Diaz, F.A., *J. Phys. Chem.*, 87, 1459, **1983**.
- [4] Graham, D.C., *J. Electrochem. Soc.*, 99, 370, **1952**.
- [5] Genies, E.M., Penneau, J.F., Vieil, E., *J. Electroanal. Chem.*, 283, 205, **1990**.
- [6] Feldberg, S.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4671, **1984**.
- [7] Tanguy, J., Mermilliod, N., Hoclet, M., *J. Electrochem. Soc.*, 134, 795, **1987**.
- [8] Servagent, S., Vieil, E., *Synth. Met.*, 31, 127, **1989**.
- [9] Matencio, T., Vieil, E., *Synth. Met.*, 41, 3001, **1991**.
- [10] Vorotyntsev, M.A., Daikhin, L.I., Levi, M.D., *J. Electroanal. Chem.*, 332, 213, **1992**.
- [11] Aoki, K., Cao J., Hoshino, Y., *Electrochim. Acta*, 38, 1711, **1993**.
- [12] Andrade, E.M., Molina, F.V., Posadas, D., Florit, M.I., *J. Electrochem. Soc.*, 152, E75, **2005**.
- [13] Bard, A.J., Faulkner, L., *Electrochemical Methods*, 2nd Ed., J. Wiley and Sons, NY, **2001**.
- [14] Heinze, J., Störzbach, M., Mortensen, J., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 91, 960, **1987**.
- [15] Rodríguez Presa, M.J., Tucceri, R.I., Florit, M.I., Posadas, D., *J. Electroanal. Chem.*, 502, 82, **2001**.
- [16] MacDonald, J.R., *Solid State Ionics*, 13, 147, **1984**.
- [17] MacDonald, J.R., *Ann. Biomed. Eng.*, 20, 289, **1992**.
- [18] Brug, G.J., van den Eeden, A.L.G., Sluyters-Rehbach, M., Sluyters, J.H., *J. Electroanal. Chem.*, 176, 275, **1984**.
- [19] Sluyters-Rehbach, M., *Pure Appl. Chem.*, 66, 1831, **1994**.
- [20] Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Fabregat-Santiago, F., Bueno, P.R., *J. Electroanal. Chem.*, 475, 152, **1999**.
- [21] de Lima Nobre, M.A., Lanfredi, S., *Mater. Res.*, 6, 151, **2003**.
- [22] Bull, R.A., Fan, F.R., Bard, A.J., *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1008, **1982**.
- [23] Mascaro, L.H., Gonçalves, D., Bulhões, L.O., *Thin Solid Films*, 461, 243, **2004**.
- [24] Kost, K.M., Bartak, D.E., Kazee, B., Kuwana, T., *Anal. Chem.*, 60, 2379, **1988**.
- [25] Zhang, A.Q., Cui, C.Q., Lee, J.Y., *Synth. Met.* 72, 217, **1992**.
- [26] Volkovich, Y., Bagotzky, V., Zolotova, T., Pisarevkaya, E., *Electrochim. Acta*, 41, 1905, **1996**.
- [27] Valette, G., *Etude expérimentale de l'interphase électrode-électrolyte aqueux. Les électrodes monocristallines d'argent*. Tesis Doctoral. Universidad de Paris IV Pierre et Marie Curie, **1977**.
- [28] Mohilner, D.M., *The Electrical double layer. Part I. Elements of Double-Layer Theory*, en *Electroanalytical Chemistry*. Bard, A.J., (Ed.), M. Dekker, New York, 1, 241, **1966**.
- [29] Aoki, K., Tezuka, Y., Shinozaki, K., Sato, H., *J. Electrochem. Soc. Jpn.*, 57, 397, **1989**.

[30] Aoki, K., Cao, J., Hishino, Y., *Electrochim. Acta*, 39, 2291, **1994**.

Capítulo IV La Respuesta Voltamperométrica de los Polímeros Conductores

IV. Introducción

IV.1. El Modelo para la Voltamperometría de Polímeros Conductores

IV.1.1. La Corriente Voltamperométrica de Películas Delgadas para Procesos Electroquímicamente Reversibles

IV.1.2. La Inclusión del Efecto de las Interacciones entre Centros Rédox.

IV.2. Algunas Consideraciones relacionadas a la Presencia de Interacciones entre los Centros Rédox

IV.2.1. El Número Aparente de Electrones

IV.2.2. El Potencial Formal de Electrodo y la Distribución de Potenciales Formales

IV.3. Análisis de los Resultados Experimentales en términos del Modelo

IV.3.1. Obtención de los Parámetros de Interacción

IV.3.1.1. Análisis de las Corrientes y Potenciales de Pico

IV.3.1.2. Obtención de los Parámetros de Interacción a partir de la Resolución de la Integral de Volterra

IV.3.2. Dependencia con la Velocidad de Barrido

IV.3.3. Dependencia con el Espesor de la Películas

IV.3.4. Dependencia con el Límite Negativo del Barrido de Potencial

IV.3.5. Dependencia con la Concentración del Electrolito

IV.4. Conclusiones Parciales

En este capítulo se intentará encontrar una descripción formal que represente la relación corriente- potencial para la voltamperometría de Pani. Debido a que la respuesta voltamperométrica presenta histéresis [1] y que no existe una explicación completamente satisfactoria de este fenómeno, en este capítulo se tratará solamente la parte anódica del voltamperograma.

El interés en esta parte del ciclo surge en la utilización de los parámetros voltamperométricos anódicos para el seguimiento del fenómeno de envejecimiento. Concretamente, dado que la onda anódica del voltamperograma del primer ciclo se puede emplear para seguir el proceso de envejecimiento, su modelado permitirá explicar los cambios observados en los parámetros voltamperométricos con el tiempo de espera otorgándoles un significado físico más concreto.

Como se ha visto en el **Cap. II**, la parte catódica del voltamperograma del primer ciclo prácticamente no sufre modificaciones con el envejecimiento y, por lo tanto, no es de interés para los objetivos que se persiguen en este capítulo.

IV. Introducción

En este capítulo se analizará la respuesta voltamperométrica en la conmutación rédox de películas de Pani entre el estado reducido y el de semioxidación. La cuestión referida a la *reversibilidad*, *quasi-reversibilidad* e *irreversibilidad*, de los procesos observados en una respuesta voltamperométrica cíclica, de acuerdo a las definiciones convencionales utilizadas en electroquímica, es difícil de precisar en el estudio de polímeros conductores, debido a que este tipo de materiales frecuentemente no sigue los estrictos criterios electroquímicos. Este hecho se debe al gran número de procesos acoplados al de transferencia de carga. Es así que se observa, que si bien los parámetros de pico anódico y catódico satisfacen separadamente los criterios de reversibilidad, estos picos son asimétricos, como consecuencia de un fenómeno de histéresis que aún no ha sido explicado satisfactoriamente.

En muchos trabajos previos se ha interpretado la respuesta voltamperométrica de Pani suponiendo que se trata de un proceso electroquímicamente reversible, a través de las correspondientes expresiones para la corriente y el potencial de pico. En particular, se ha prestado gran atención a la dependencia del potencial de pico con el pH de la solución electrolítica con el fin de establecer la estequiometría de la reacción electroquímica [2-7].

Es conocido que la conmutación rédox está acoplada a un intercambio iónico con el medio [8]. Así, durante la oxidación y reducción de Pani ocurren una serie de procesos tales como entrada y salida de solvente, aniones (que han sido estudiados mediante radiotrazadores [9,10], microbalanza de cristal de cuarzo [11-14], IR ex situ [15], *electrochemical tunneling microscopy* [16] y *probe beam deflection* [17,18]) y protones [19,21]. Además, se producen de manera simultánea cambios en el estado de tensión que generan cambios de volumen [22, 23].

Por otro lado, la oxido-reducción implica una reacción de transferencia de electrones en la interfase metal/solución seguida de transporte de carga en el seno del polímero, transferencia de carga iónica en la interfase polímero/solución y transporte de materia en la solución. Los mecanismos por el cual transcurren estos procesos, excepto el transporte de carga en el polímero, son bien conocidos para los electroquímicos y no se discutirán aquí. El transporte de carga en el polímero ocurre, en principio, por un proceso mixto de difusión-migración [24], de electrones en la región cercana a la interfase metal/solución, por un lado, e iónico en la región cercana a la interfase polímero solución, por el otro. El transporte de electrones ocurre por un mecanismo de salto electrónico (*hopping*). Puede demostrarse que este proceso cumple con las leyes de difusión [25] y conduce a la formación de perfiles de concentración de los centros oxidados y reducidos a lo largo del polímero. La preponderancia de un mecanismo u otro (*hopping* o migración- difusión iónica) está determinada por la relación de los respectivos coeficientes de difusión de las especies mencionadas (electrones e iones) para cada potencial aplicado (ya que el potencial aplicado determina la concentración de sitios oxidados y reducidos). En general, hay acuerdo en que el coeficiente de difusión de los electrones es

unas 100 veces mayor que el de los iones [26]. Por supuesto, esto depende del potencial aplicado ya que cuando el polímero se encuentre totalmente oxidado el transporte debería ser totalmente iónico [24,27-29] como parece resultar de medidas de impedancia de distintos polímeros rédox y conductores [26,30-34].

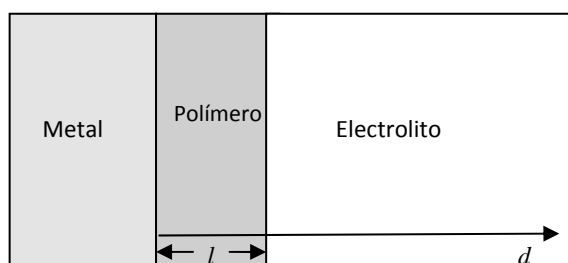
Por otro lado, existe un consenso general respecto a que la transferencia de carga en Pani ocurre muy rápidamente ($\tau \leq 5 \mu\text{s}$) [35]. Esto permite pensar que durante el barrido de potencial la transferencia de carga es rápida, quedando el resto de los procesos en un estado fuera del equilibrio como se discutió para el envejecimiento y tal como se observa, por ejemplo, en experimentos de cambio de volumen [23] y entrada y salida de protones [21].

IV.1. El Modelo para la Voltamperometría de Polímeros Conductores

Para el desarrollo de un modelo que describa el voltamperograma de los polímeros conductores, se retomará la ecuación general (III.8), que puede reescribirse como

$$\frac{j_f(E)}{vC_d} = (E + \sigma) \frac{j_f}{vQ_f^0} + \frac{Q_f(E)}{Q_f^0} \quad (\text{IV.1})$$

La respuesta voltamperométrica depende de la funcionalidad de la carga faradaica (y por lo tanto de la corriente faradaica) con el potencial. Se avanzará, entonces, en una descripción formal de esta dependencia. Para ello, el polímero se considera formando una película de espesor l depositada sobre un electrodo metálico y en contacto con la solución del electrolito tal como lo indica el Esquema IV.1. En vista de los resultados del Cap. II, en particular de los resultados mostrados en las Fig. II.4 y II.5, y de los comentarios realizados en la introducción a este capítulo, se supondrá que la reacción de transferencia de carga es electroquímicamente reversible y que el grado de oxidación a cada potencial es el mismo que corresponde a una situación de equilibrio (la transferencia de carga es rápida comparada con la perturbación de potencial).



Esquema IV.1. Modelo del film polimérico.

IV.1.1. La Corriente Voltamperométrica de Películas Delgadas para Procesos Electroquímicamente Reversibles

El tratamiento para este caso es sencillo y se encuentra en los libros de electroquímica [36]. Se considera que la reacción rédox (IV.2) ocurre de manera reversible en una película de espesor l (Esquema IV.1).



Aquí se ha considerado la posibilidad de que los protones participen directamente de la reacción rédox. La participación de los protones le otorga mayor generalidad al tratamiento y será retomada en los Cap. IX y X, en donde se verá que su influencia sobre el potencial de electrodo es compleja. En esta instancia, sin embargo, esto no constituye un inconveniente, ya que la mayoría de los datos a analizar corresponden al mismo pH.

En el caso de películas delgadas con reacción electroquímicamente reversible, se cumple que (véase el Apéndice IV.1)

$$Q_f = x_{Ox} Q_f^0 \quad (IV.3)$$

$$j_f = \nu Q_f^0 \frac{\partial x_{Ox}}{\partial E} \quad (IV.4)$$

Donde $x_{Ox} = \frac{\Gamma_{Ox}(t)}{\Gamma_T}$ es el grado de oxidación.

A lo largo de esta Tesis, se hará referencia a un *sistema nernstiano ideal* como aquel que cumple la ecuación

$$E = E_{f,ap} - \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{1 - x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \quad (IV.5)$$

Donde $E_{f,ap}$ es independiente del grado de oxidación.

En el caso particular de un sistema nernstiano ideal, entonces (véase el Apéndice IV.1)

$$x_{Ox} = \frac{1}{(1 + ex)} \quad (IV.6)$$

Con

$$ex = \exp \left[- \frac{\nu_e F (E(t) - E_{f,ap})}{RT} \right] \quad (IV.7)$$

Y resulta que

$$j_f(E) = \nu \Gamma_T \frac{\nu_e^2 F^2}{RT} \frac{ex}{\{1 + ex\}^2} = \nu Q_f^0 \frac{\nu_e F}{RT} \frac{ex}{\{1 + ex\}^2} \quad (IV.8)$$

En ausencia de efectos capacitivos, los parámetros de pico resultan

$$E_p = E_{f,ap} \quad (IV.9)$$

y

$$j_{f,p} = \nu \Gamma_T \frac{\nu_e^2 F^2}{4RT} \quad (\text{IV.10})$$

La utilización de estas expresiones para la corriente faradaica en la ecuación (IV.1), conduce a

$$\frac{j_T(E)}{\nu C_d} = (E + \sigma) \frac{nF}{RT} \frac{e^x}{\{1 + e^x\}^2} + \{1 + e^x\}^{-1} \quad (\text{IV.11})$$

O, de manera equivalente,

$$\frac{j_T(E)}{\nu C_d} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{E + \sigma}{1 + e^x} \right) \quad (\text{IV.12})$$

$$j_T(E) = \frac{\partial}{\partial t} \left(C_d \frac{(E + \sigma)}{1 + e^x} \right) \quad (\text{IV.13})$$

De manera que

$$Q_T(E) = C_d \frac{(E + \sigma)}{1 + e^x} \quad (\text{IV.14})$$

Los parámetros del pico voltamperométrico pueden obtenerse a partir de la derivada de la corriente total respecto del potencial, e igualando a cero. Según la ecuación (IV.12) esta condición equivale a

$$\frac{\partial}{\partial E} \frac{j_T(E)}{\nu C_d} = \frac{\partial^2}{\partial E^2} \left(\frac{E + \sigma}{1 + e^x} \right) = 0 \quad (\text{IV.15})$$

Lo que conduce a la siguiente expresión (véase el **Apéndice IV.2**)

$$E_p = E_{f,ap} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(E_p + \sigma) \nu_e F + 2RT}{(E_p + \sigma) \nu_e F - 2RT} \right] \quad (\text{IV.16})$$

Una consecuencia importante que se desprende de la observación de esta ecuación es que el potencial del pico voltamperométrico *ya no corresponde al potencial formal*, sino que depende del parámetro capacitivo $\sigma = a_f^{-1} - E_Z$. Es decir, la presencia de corrientes capacitivas distorsiona el voltamperograma de tal manera que el potencial de pico pierde su significado.

La anterior es una ecuación implícita para el potencial de pico, que puede reordenarse como (véase el **Apéndice VI.3**):

$$(E_{f,ap} + \sigma) \frac{\nu_e F}{RT} = 2 \coth \left[\frac{\nu_e F}{2RT} (E_p - E_{f,ap}) \right] - \frac{\nu_e F}{RT} (E_p - E_{f,ap}) \quad (\text{IV.17})$$

Obsérvese que el pico voltamperométrico difiere del pico faradaico en el término logarítmico. Una primera aproximación podría ser emplear el valor del pico de corriente faradaica en el segundo término, de manera que

$$E_p \approx E_{f,ap} + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left[\frac{(E_{f,ap} + \sigma) \nu_e F + 2RT}{(E_{f,ap} + \sigma) \nu_e F - 2RT} \right] \quad (\text{IV.18})$$

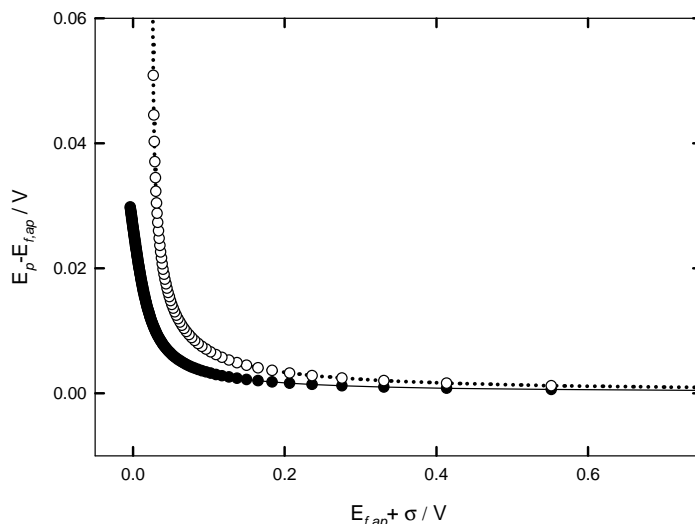


Fig. IV.1. Valores calculados de $E_p - E_{f,ap}$ en función de $E_{f,ap} + \sigma$ para la solución exacta de la ecuación (IV.17) (●) y la solución aproximada de la ecuación (IV.18) (○). $Fv_e / RT = 77.9$.

La **Fig. IV.1** muestra los valores calculados para $E_p - E_{f,ap}$ como una función de $E_{f,ap} + \sigma$ empleando las ecuaciones anteriores. Como puede verse, tanto en la solución exacta (IV.17) como en la aproximada (IV.18), las diferencias entre el potencial del pico voltamperométrico y $E_{f,ap}$ disminuyen a medida que $E_{f,ap} + \sigma$ crece y sólo son importantes cuando $E_{f,ap} + \sigma$ toma valores muy pequeños.

La corriente de pico se encuentra reemplazando este valor de potencial de pico en (IV.11). Si se usa la expresión aproximada, $E_p \approx E_{f,ap}$, resulta

$$j_p \approx vC_d \left(\frac{1}{2} + \frac{v_e F (E_{f,ap} + \sigma)}{4RT} \right) \tag{IV.19}$$

Bajo estas aproximaciones entonces, y al igual que en ausencia de contribución capacitiva, la densidad de corriente de pico resulta lineal con la velocidad de barrido, mientras que el potencial de pico es independiente de esta variable. Sin embargo, la sola existencia de la contribución capacitiva hace que los parámetros del pico voltamperométrico pierdan el significado habitual que tienen en electrodos de película delgada, ya que ambos dependen de los parámetros capacitivos.

IV.1.2. La Inclusión del Efecto de las Interacciones entre Centros Rédox.

La introducción de interacciones entre los centros rédox ha sido considerada por varios autores [37-40]. En el **Apéndice IV.4** se presenta un tratamiento del tema que, si bien resulta un poco extenso, a diferencia de los presentados por otros autores, está termodinámicamente fundado en todos sus aspectos. Vale aclarar que, aunque de manera implícita, el modelo supone que la película es homogénea.

En presencia de interacciones el grado de oxidación depende del potencial de manera más compleja, según

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu_e F} \left[(\xi_{Ox} + \xi_R) x_{Ox} - \xi_R \right] - \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{1 - x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \quad (\text{IV.20})$$

Donde

$$\xi_R = - \frac{c N_{Av} (\mathcal{E}_{RR} - \mathcal{E}_{OR})}{RT} \quad (\text{IV.21})$$

$$\xi_{Ox} = - \frac{c N_{Av} (\mathcal{E}_{OO} - \mathcal{E}_{OR})}{RT} \quad (\text{IV.22})$$

Siendo c el número de centros vecinos a uno dado y \mathcal{E}_{ij} la energía de interacción promedio de pares de centros vecinos del tipo i-j.

Para un sistema de este tipo, entonces,

$$\frac{\partial E}{\partial x_{Ox}} = - \frac{RT}{\nu_e F} (\xi_{Ox} + \xi_R) + \frac{RT}{\nu_e F} \frac{1}{(1 - x_{Ox})(x_{Ox})} \quad (\text{IV.23})$$

Teniendo en cuenta la ecuación para la corriente faradaica de un proceso electroquímicamente reversible, **(IV.4)**, resulta

$$j_f = \nu Q_f^0 \frac{\nu_e F}{RT} \left[\frac{(1 - x_{Ox})(x_{Ox})}{1 - (\xi_{Ox} + \xi_R)(1 - x_{Ox})(x_{Ox})} \right] \quad (\text{IV.24})$$

Ahora, reemplazando esta expresión en la ecuación para la corriente voltamperométrica total **(IV.1)**, resulta

$$\frac{j_T(E)}{\nu C_d} = (E + \sigma) \frac{\nu_e F}{RT} \left[\frac{(1 - x_{Ox})(x_{Ox})}{1 - (\xi_{Ox} + \xi_R)(1 - x_{Ox})(x_{Ox})} \right] + x_{Ox} \quad (\text{IV.25})$$

Los parámetros del pico voltamperométrico pueden obtenerse a partir de la anulación de la derivada de la corriente total respecto del potencial. Según la ecuación **(IV.25)**, esto conduce a

$$x_p = \frac{1}{2} + \frac{RT}{\nu_e F} \frac{\left[1 - (1 - x_p)(x_p)(\xi_{Ox} + \xi_R) \right]^2}{(E_p + \sigma)} \quad (\text{IV.26})$$

Donde el subíndice p indica que los parámetros corresponden al pico. Esta es una ecuación cúbica en x_p . El potencial de pico resulta expresado como

$$E_p = E^\ominus - \frac{RT}{\nu_e F} \left[(\xi_{Ox} + \xi_R) x_p - \xi_R \right] - \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{1 - x_p}{x_p} \right) \quad (\text{IV.27})$$

Estas últimas dos ecuaciones ponen de manifiesto que el valor del grado de oxidación en el pico voltamperométrico depende tanto de los parámetros capacitivos (σ) como de los faradaicos ($E^\ominus, \xi_{Ox}, \xi_R$).

Entonces, la densidad de corriente de pico se expresa según la siguiente ecuación

$$\frac{j_p}{vC_d} = (E_p + \sigma) \frac{v_e F}{RT} \left[\frac{(1-x_p)(x_p)}{1-(\xi_{Ox} + \xi_R)(1-x_p)(x_p)} \right] + x_p \quad \text{(IV.28)}$$

En lo que sigue, se discutirán algunos aspectos relacionados con la presencia de interacciones entre los centros rédox y el apartamiento del llamado comportamiento nernstiano ideal, antes de analizar los resultados experimentales en términos del modelo.

IV.2. Algunas Consideraciones relacionadas a la Presencia de Interacciones entre los Centros Rédox

La simple introducción de las interacciones realizada hasta ahora, hace que sea imposible escribir una expresión analítica explícita para el grado de oxidación en términos del potencial de electrodo, tal como se requiere para analizar la respuesta voltamperométrica. Una forma de mantener la forma de la ecuación de Nernst es definir un número aparente de electrones, tal como se discute en la próxima sección.

IV.2.1. El Número Aparente de Electrones

Muchos autores encuentran que las representaciones de E como una función de $\ln((1-x_{Ox})/x_{Ox})$ son lineales en un intervalo de valores de x_{Ox} alrededor de $1/2$, pero el valor de la pendiente no corresponde a $-\frac{RT}{v_e F}$. En estos casos suele definirse un número *efectivo* o *aparente* de electrones

intercambiados en la reacción, de manera que

$$\frac{\partial E}{\partial \ln((1-x_{Ox})/x_{Ox})} = -\frac{RT}{n_{ap} F} \quad \text{(IV.29)}$$

Se han propuesto muchas explicaciones para dar cuenta de este n_{ap} [41,42]. En lo que sigue, se mostrará que la manifestación de un v_e no entero en este intervalo de grados de oxidación puede ser el resultado de la presencia de interacciones entre los centros rédox.

El desarrollo de la función $f(x_{Ox}) = \ln\left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}}\right)$ en serie de potencias de x_{Ox} alrededor de $1/2$

conduce al siguiente resultado, (véase el **Apéndice IV.5**)

$$\ln\left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}}\right) \approx -4\left(x_{Ox} - \frac{1}{2}\right)$$

O, lo que es lo mismo,

$$x_{Ox} \approx \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \ln\left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}}\right) \quad \text{(IV.30)}$$

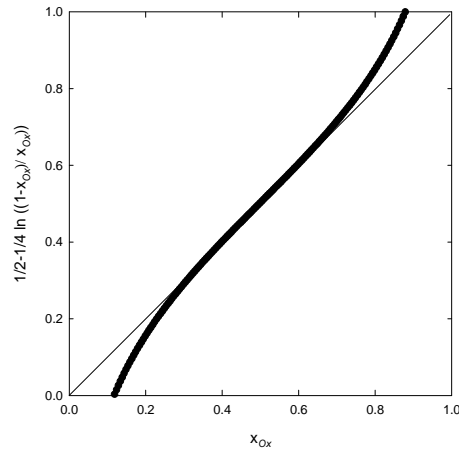


Fig. IV.2. Representación de $\frac{1}{2} - \frac{1}{4} \ln \left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}} \right)$ en función de x_{Ox} .

La **Fig. IV.2** muestra que la aproximación anterior es especialmente adecuada para grados de oxidación comprendidos entre 0.25 y 0.75 (que es la región en la que generalmente aparecen los picos voltamperométricos para procesos electroquímicamente reversibles).

Reemplazando en la expresión del potencial, ecuación **(IV.18)**, resulta

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{v_e F} \frac{(\xi_{Ox} - \xi_R)}{2} - \left[\frac{1}{1 - \frac{1}{4}(\xi_{Ox} + \xi_R)} \right] \frac{RT}{v_e F} \ln \left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \quad \text{(IV.31)}$$

Definiendo¹,

$$n_{ap}(\xi) = \left[\frac{4}{4 - (\xi_{Ox} + \xi_R)} \right] v_e, \quad \text{(IV.32)}$$

Y la expresión anterior para el potencial resulta

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{v_e F} \frac{(\xi_{Ox} - \xi_R)}{2} - \frac{RT}{n_{ap}(\xi) F} \ln \left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \quad \text{(IV.33)}$$

En este modelo, entonces

$$n_{ap}(\xi) = \left[\frac{4}{4 - (\xi_{Ox} + \xi_R)} \right] v_e = \left[\frac{1}{1 + \frac{\Delta \mathcal{E}_m}{2RT}} \right] v_e = \left[\frac{1}{1 + N_{Av} c (\mathcal{E}_{RR} + \mathcal{E}_{OO} - 2\mathcal{E}_{OR}) / 4RT} \right] v_e \quad \text{(IV.34)}$$

Donde se ha utilizado la definición (véase el **Apéndice IV.4**)

$$\Delta \mathcal{E}_m = \frac{1}{2} c N_{Av} (\mathcal{E}_{RR} + \mathcal{E}_{OO} - 2\mathcal{E}_{OR}) \quad \text{(IV.35)}$$

la cual permite escribir

¹ En realidad, el número aparente de electrones tal como se define en la ecuación (IV.29) es una función del grado de oxidación. Sin embargo, es de mayor utilidad definirlo como un parámetro que permita caracterizar la respuesta voltamperométrica. Es por ello que aquí, y en lo que sigue, se referirá al número aparente de electrones como el valor que toma la función para un grado de oxidación del 50% y se determinará a partir de la pendiente E en función de $\ln((1-x_{Ox})/x_{Ox})$ en el intervalo alrededor de 0.5 en que esta función es lineal.

$$-\frac{\Delta \mathcal{E}_m}{RT} = \frac{(\xi_{Ox} + \xi_R)}{2} \quad \text{(IV.36)}$$

La incorporación de un número aparente de electrones tiene la ventaja de que permite mantener la forma de las ecuaciones de un sistema nernstiano ideal. Así, agrupando los primeros términos de la ecuación (IV.33) en un nuevo potencial, esta ecuación retoma la forma de la ecuación de Nernst para el potencial de electrodo (IV.5),

$$E = E^{\ominus'} - \frac{RT}{n_{ap}F} \ln \left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \quad \text{(IV.37)}$$

Con

$$E^{\ominus'} = E^{\ominus} - \frac{RT}{\nu_e F} \frac{(\xi_{Ox} - \xi_R)}{2} \quad \text{(IV.38)}$$

Luego, la corriente voltamperométrica total mantiene la forma de la ecuación (IV.8) según

$$\frac{j_T(E)}{\nu C_d} = \frac{n_{ap}F(E + \sigma)}{RT} \frac{ex'}{\{1+ex'\}^2} + \frac{1}{1+ex'} \quad \text{(IV.39)}$$

Donde ahora

$$ex' = \exp \left[-\frac{n_{ap}F(E(t) - E^{\ominus'})}{RT} \right] \quad \text{(IV.40)}$$

Como puede verse, las expresiones son análogas a las obtenidas para el caso de un proceso reversible, pero empleando n_{ap} en vez de ν_e y $E^{\ominus'}$ en vez de E^{\ominus} . Justamente, ésta es una de las ventajas de definir un número aparente de electrones.

Entonces, el potencial de pico puede escribirse

$$E_p = E^{\ominus'} + \frac{RT}{n_{ap}F} \ln \left[\frac{(E_p + \sigma)n_{ap}F + 2RT}{(E_p + \sigma)n_{ap}F - 2RT} \right] \quad \text{(IV.41)}$$

Expresión que, tomando en cuenta lo demostrado anteriormente (IV.18) para valores grandes de $E^{\ominus'} + \sigma$, puede escribirse aproximadamente como

$$E_p \approx E^{\ominus'} + \frac{RT}{n_{ap}F} \ln \left[\frac{(E^{\ominus'} + \sigma)n_{ap}F + 2RT}{(E^{\ominus'} + \sigma)n_{ap}F - 2RT} \right] \quad \text{(IV.42)}$$

El segundo término de (IV.42) es siempre positivo si $E^{\ominus'} + \sigma = E^{\ominus'} - E_z + a_f^{-1} > 0$. Sin embargo, su contribución resulta pequeña y el pico voltamperométrico de corriente total es en general muy cercano al pico de corriente faradaica, que corresponde a $x_{Ox} = 0.5$.

La corriente de pico se encuentra reemplazando este valor de potencial de pico. Si se usa la expresión aproximada, $E_p \approx E^{\ominus'}$ (que estrictamente es válida si $x_p = 0.5$), resulta

$$j_p \approx \nu C_d \left(\frac{1}{2} + \frac{n_{ap} F (E^{\ominus'} + \sigma)}{4RT} \right) \quad (\text{IV.43})$$

Es decir,

$$j_p \approx \nu C_d \left(\frac{1}{2} + \frac{\nu_e F (E^{\ominus'} + \sigma)}{\left[1 + (\xi_{Ox} + \xi_R) \right] RT} \right) \quad (\text{IV.44})$$

Si las aproximaciones anteriores son válidas, entonces la densidad de corriente de pico resulta lineal con la velocidad de barrido, mientras que el potencial de pico es independiente de esta variable, tal como sucede en ausencia de interacciones y de contribución capacitiva.

IV.2.2. El Potencial Formal de Electrodo y la Distribución de Potenciales Formales

Cuando se estudia una reacción electroquímica en solución, suele definirse un *potencial formal* de manera tal que la ecuación de Nernst queda expresada en términos de un cociente de concentraciones en vez de actividades. Es decir, se define E_f^{\ominus} tal que

$$E = E_f^{\ominus} - \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{[R]}{[Ox]} \right) \quad (\text{IV.45})$$

Comparando, con la ecuación en términos de coeficientes de actividad, se ve que

$$E_f^{\ominus} = E^{\ominus} - \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{\gamma_R}{\gamma_{Ox}} \right) \quad (\text{IV.46})$$

Por lo tanto, el potencial formal depende de todas las variables de las que dependen los coeficientes de actividad, entre ellas, la concentración de las especies electroactivas.

En el caso de un electrodo recubierto con un film de polímero, como es este caso, puede definirse el potencial formal aparente (en el **Cap. IX** se tratarán las razones de esta definición) como se ha realizado en **(IV.5)**.

En el modelo de interacciones propuesto, resulta que

$$E_{f,ap} = E^{\ominus} - \frac{RT}{\nu_e F} \left[(\xi_{Ox} + \xi_R) x_{Ox} - \xi_R \right] \quad (\text{IV.47})$$

Es decir que el potencial formal no tiene un valor único sino que es una función lineal del grado de oxidación del polímero.

Cuando el potencial formal depende del grado de oxidación, se dice que existe una *distribución de potenciales formales*. El tema de distribución de potenciales formales será tratado detalladamente en el **Cap. IX**. Sin embargo, en este punto se introducirán algunas definiciones que serán de utilidad para la discusión de los resultados voltamperométricos.

La *función densidad de distribución de potenciales formales* se define como

$$f(E_f^\ominus) = \frac{\partial x_{Ox}}{\partial E_f^\ominus} \tag{IV.48}$$

De tal manera que el grado de oxidación (que equivale a una función de distribución acumulativa) puede calcularse como

$$x_{Ox} = \int_{-\infty}^{E_f^\ominus} f(E_f^\ominus) dE_f^\ominus \tag{IV.49}$$

Cabe señalar que en el caso en que el potencial formal no dependa del grado de oxidación,

$$f(E_f^\ominus) = \frac{\partial x_{Ox}}{\partial E_f^\ominus} = \delta(E_f^\ominus), \tag{IV.50}$$

Donde $\delta(E_f^\ominus)$ es una función delta de Dirac. Esto significa que existe un único valor de potencial formal para cualquier grado de oxidación. Un gráfico de la función del grado de oxidación en función del potencial formal es una recta vertical (**Fig. IV.3**). Este es el caso de un sistema que sigue la ecuación de Nernst.

En el modelo propuesto,

$$x_{Ox} = \frac{nF(E_{f,ap} - E^\ominus)}{RT(\xi_{Ox} + \xi_R)} - \frac{\xi_R}{(\xi_{Ox} + \xi_R)} \tag{IV.51}$$

Y resulta que

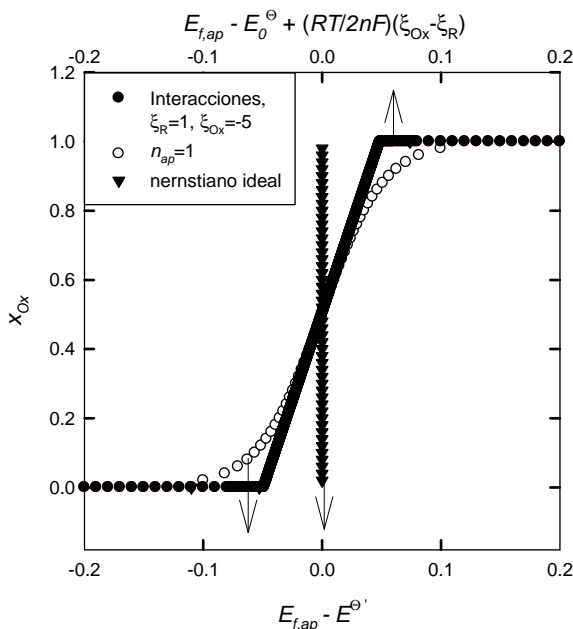


Fig. IV.3. Grado de oxidación en función del potencial formal aparente calculado para distintos sistemas. $T = 298K; \nu_e = 2$.

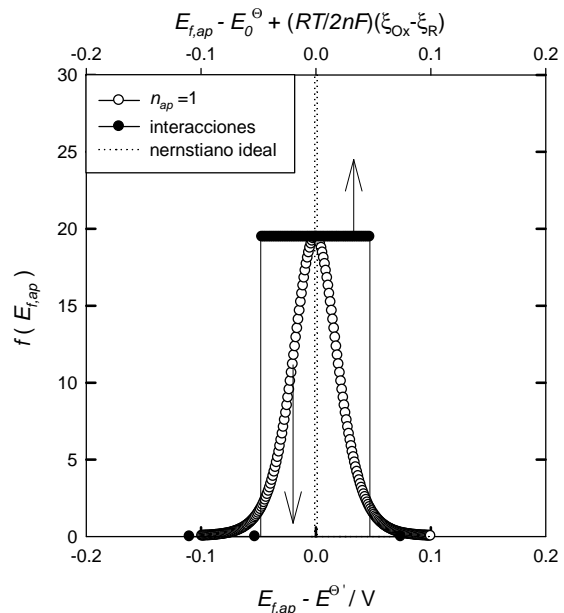


Fig. IV.4. Funciones de distribución de potenciales formales calculadas para distintos sistemas. $T = 298K; \nu_e = 2$.

$$f(E_{f,ap}) = \frac{\partial x_{Ox}}{\partial E_f} = -\frac{nF}{RT} \frac{1}{(\xi_{Ox} + \xi_R)} \quad (IV.52)$$

En este caso, un gráfico del grado de oxidación en función del potencial formal es una recta de

pendiente $-\frac{nF}{RT(\xi_{Ox} + \xi_R)}$. Pero como, $4 \left[\frac{n}{n_{ap}} - 1 \right] = -(\xi_{Ox} + \xi_R)$, la pendiente resulta

$$\left(\frac{n_{ap}}{n - n_{ap}} \right) \frac{nF}{4RT}$$

Nuevamente se considerará un sistema que presenta un número aparente de electrones no entero.

En este caso,

$$E = E^{\ominus'} - \frac{RT}{n_{ap}F} \ln \left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) = E^{\ominus'} - \left(\frac{\nu_e}{n_{ap}} - 1 \right) \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) - \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \quad (IV.53)$$

Por lo tanto,

$$E_{f,ap} = E^{\ominus'} - \left(\frac{\nu_e}{n_{ap}} - 1 \right) \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \quad (IV.54)$$

Resulta entonces que,

$$x_{Ox} = \left\{ \exp \left[- \left(\frac{n_{ap}}{\nu_e - n_{ap}} \right) \nu_e F \frac{(E_{f,ap} - E^{\ominus'})}{RT} \right] + 1 \right\}^{-1} \quad (IV.55)$$

Con lo cual,

$$f(E_{f,ap}) = \left(\frac{n_{ap}\nu_e}{\nu_e - n_{ap}} \frac{F}{RT} \right) \exp \left[- \left(\frac{n_{ap}\nu_e}{\nu_e - n_{ap}} \right) \frac{F(E_{f,ap} - E^{\ominus'})}{RT} \right] \left\{ \exp \left[- \left(\frac{n_{ap}\nu_e}{\nu_e - n_{ap}} \right) \frac{F(E_{f,ap} - E^{\ominus'})}{RT} \right] + 1 \right\}^{-2} \quad (IV.56)$$

Esta expresión es más compleja que las anteriores. Cuando n_{ap} se aproxima a ν_e , la función anterior, tiende a una función delta de Dirac, como es de esperar, ya que el sistema se comporta como un sistema nernstiano ideal y el potencial formal tiene un valor único.

Además, cuando $E_{f,ap} - E^{\ominus'} = 0$, $f(E_{f,ap})_{E_{f,ap}=E^{\ominus'}} = \left(\frac{n_{ap}}{\nu_e - n_{ap}} \right) \frac{\nu_e F}{4RT}$, que obviamente coincide

con el resultado que predice el modelo anterior.

En la **Fig. IV.3** se comparan las dependencias del grado de oxidación con el potencial formal calculadas para los tres tipos de sistemas: nernstiano ideal, con número aparente de electrones y con interacciones. En el último caso, el eje de potenciales es el indicado en la parte superior, ya que para

$x_{Ox} = 0$, el potencial formal aparente difiere de $E^{\ominus'}$ en una cantidad $\frac{RT}{\nu_e F} \frac{(\xi_{Ox} - \xi_R)}{2}$.

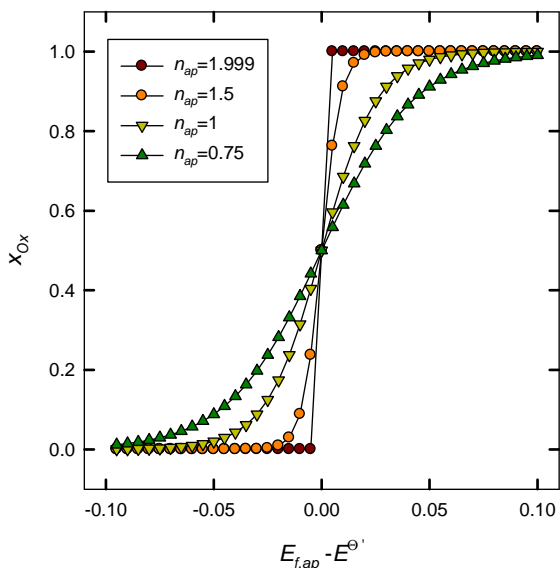


Fig. IV.5. Grado de oxidación (función de distribución acumulativa) en función del potencial formal aparente calculado para sistemas con distintos valores de n_{ap} . $T = 298K$; $\nu_e = 2$.

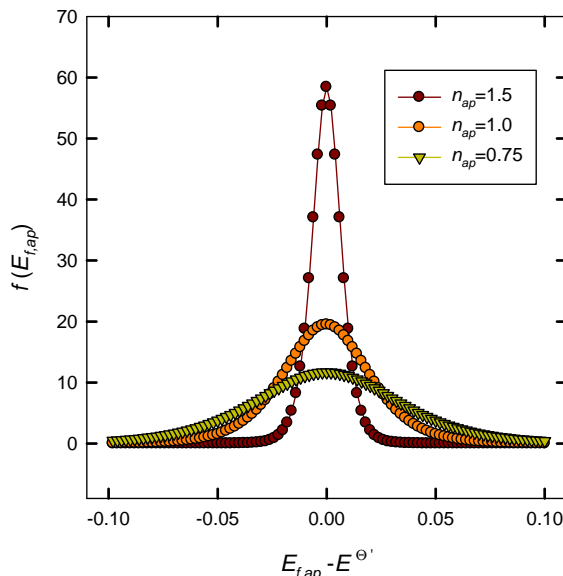


Fig. IV.6. Función densidad de distribución de potenciales formales calculada sistemas con distintos valores de n_{ap} . $T = 298K$; $\nu_e = 2$.

Lo mismo ocurre en la **Fig. IV.4**, en la que se muestran las correspondientes funciones de distribución de potenciales formales para los mismos sistemas. Los parámetros de interacción se indican en el recuadro de la **Fig. IV.3** y son tales que n_{ap} es 1.

En las **Fig. IV.5** y **IV.6** se muestra la variación del grado de oxidación con el potencial formal aparente y las funciones de distribución de potencial formal respectivamente para sistemas con número aparente de electrones no enteros (indicados en el recuadro). A medida que n_{ap} se aproxima a 2, la función de distribución tiende a una función delta de Dirac.

IV.3. Análisis de los Resultados Experimentales en términos del Modelo

IV.3.1. Obtención de los Parámetros de Interacción

IV.3.1.1. Análisis de las Corrientes y Potenciales de Pico

Las tres últimas ecuaciones permiten determinar los parámetros del modelo faradaico a partir de los datos experimentales de la siguiente manera:

Experimentalmente, los parámetros accesibles son j_p y E_p y ya se ha mostrado cómo determinar C_d y σ (**Cap. III**). Las únicas incógnitas en las ecuaciones anteriores son x_p y los parámetros ξ_{Ox} y ξ_R . Sin embargo, dado que se tienen 3 expresiones matemáticas que los relacionan, es posible, en

principio, resolver el sistema de ecuaciones. Como éste no es lineal, no existe una solución analítica explícita, pero puede resolverse por aproximaciones sucesivas como sigue:

Un valor inicial de $x_p = 1/2$ permite realizar una estimación de $(\xi_{Ox} + \xi_R)$ a partir de la ecuación **(IV.28)**. Con esta estimación puede recalcularse x_p en la ecuación **(IV.26)**, y con este valor, recalcular $(\xi_{Ox} + \xi_R)$ y así sucesivamente hasta que los valores sucesivos no difieran entre si en más que un valor deseado. Con los valores finales de $(\xi_{Ox} + \xi_R)$ y x_p , puede emplearse la ecuación **(IV.27)** para calcular los parámetros ξ_{Ox} y ξ_R por separado. Nótese que para proceder con esta etapa es necesario contar con el valor E^\ominus en las condiciones experimentales empleadas. En el **Cap. X** se mostrará cómo puede obtenerse dicho valor.

Este método permite calcular los parámetros para cualquier conjunto de valores de j_p , E_p , C_d y σ , siempre que exista solución para el sistema de ecuaciones. Sin embargo, esto no es una prueba de que el modelo empleado sea adecuado para representar el comportamiento de la respuesta voltamperométrica. Los valores así obtenidos surgen solamente de los parámetros de pico y no permiten ver la bondad del ajuste para la respuesta voltamperométrica total. Por lo tanto, es conveniente desarrollar un procedimiento que tome en cuenta la totalidad del voltamperograma.

IV.3.1.2. Obtención de los Parámetros de Interacción a partir de la Resolución de la Integral de Volterra

En el **Cap. III** se mostró que la integral de Volterra permite obtener la fracción oxidada en función del potencial según:

$$x_{Ox}(E) = Q_f(E) / Q_f^0 = \frac{1}{v} \int_{Ea}^E \frac{j_f(u)}{Q_f^0} du \quad \text{(IV.57)}$$

Donde la relación $j_f(E) / Q_f^0$ es igual a:

$$\frac{j_f(E)}{Q_f^0} = \frac{f(E)}{C_d(E + \sigma)} \quad \text{(IV.58)}$$

que puede obtenerse a partir de la resolución de la integral de Volterra discutida en el **Cap. III**,

$$f(E) = j_T(E) - \int_{Ea}^E \frac{1}{u + \sigma} f(u) du \quad \text{(III.37)}$$

La resolución matemática de esta ecuación integral se discute en el **Apéndice IV.6**.

Una vez obtenido el grado de oxidación en función del potencial, puede calcularse el potencial formal aparente, mediante **(IV.5)** empleando un valor de $v_e = 2$ (véase **Cap. IX**). En la **Fig. IV.7** se muestra la relación experimental entre este potencial y el grado de oxidación para una película de Pani en particular. En este caso, $\sigma = 0.374V$, $C_d = 40.258mF.cm^{-2}$ (véase el **Apéndice IV.6**).

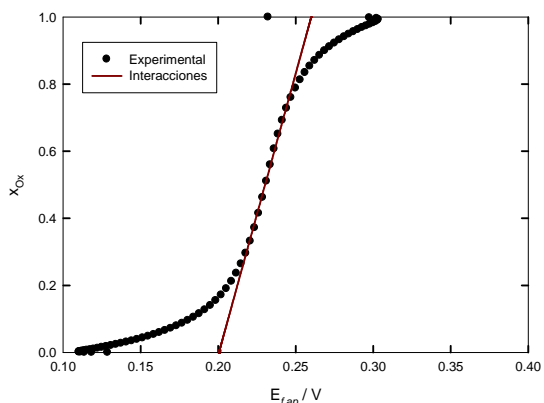


Fig. IV.7. Dependencia entre el grado de oxidación y el potencial formal aparente para una película de Pani ($Q_T(0.45) = 33mC.cm^{-2}$) en H_2SO_4 3.7M a $0.1V.s^{-1}$ (Experimental). Se muestra también el ajuste del modelo de interacciones.

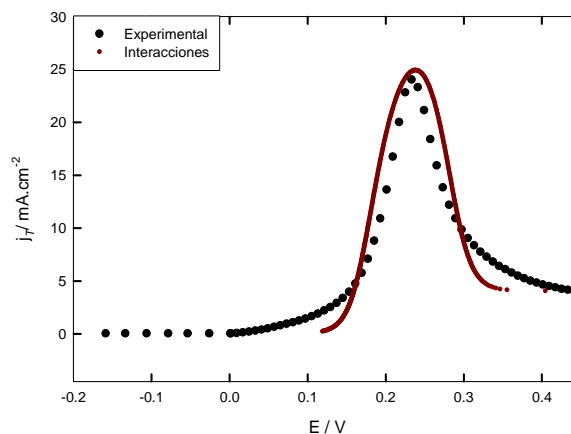


Fig. IV.8. Voltamperograma experimental y calculado con los parámetros ajustados al modelo de interacciones para la película de la Fig. IV.2.

En una región en torno a un grado de oxidación del 50%, el potencial formal aparente muestra una dependencia lineal, tal como predice el modelo de interacciones propuesto. Un ajuste lineal en el intervalo $0.25 \leq x_{Ox} \leq 0.75$ permite obtener los parámetros del modelo según

$$E_{f,ap} = E^\ominus - \frac{RT}{\nu_e F} [(\xi_{Ox} + \xi_R) x_{Ox} - \xi_R] \tag{IV.32}$$

En este caso, $E^\ominus + \frac{RT}{\nu_e F} \xi_R = 0.201V$ y $-\frac{RT}{\nu_e F} (\xi_{Ox} + \xi_R) = 0.05954V$. Empleando un valor de $E^\ominus = 0.191V$ (véase el **Cap. IX**), se obtiene $(\xi_{Ox} + \xi_R) = -4.64$ y $\xi_R = 0.78$, por lo tanto, $\xi_{Ox} = -5.42$.

En la **Fig. VI.8** se muestra el voltamperograma experimental y el calculado con los parámetros de interacción anteriores para la misma película de Pani de la **Fig. IV.7**. Como puede observarse, la respuesta voltamperométrica real es más compleja que la predicha por el modelo. Es posible introducir otros efectos que tengan en cuenta estos apartamientos [43]; sin embargo, no se tratarán en este trabajo.

Sin embargo, este modelo tiene la ventaja de que permite interpretar los efectos de las distintas variables sobre los parámetros voltamperométricos en término de energías de interacción. Esto es de particular interés en el análisis del fenómeno de envejecimiento, ya que los parámetros del pico voltamperométrico del primer ciclo se emplean frecuentemente para seguir el proceso (**Cap. II**).

En lo que sigue se analizarán los resultados experimentales del **Cap. II**, estudiando la influencia de las distintas variables sobre los parámetros del modelo.

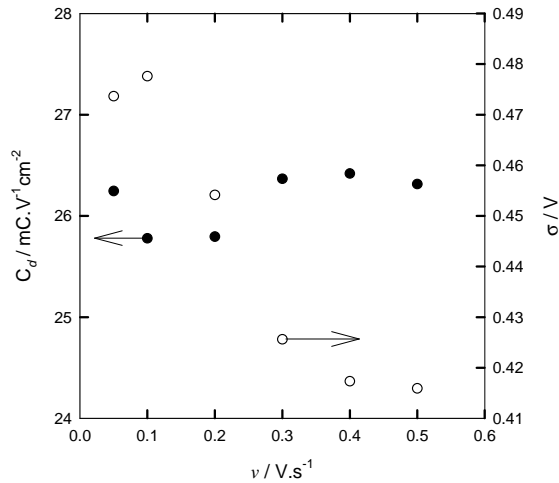


Fig. IV.9. Parámetros capacitivos en función de la velocidad de barrido. Pani en H_2SO_4 . 3.7M .

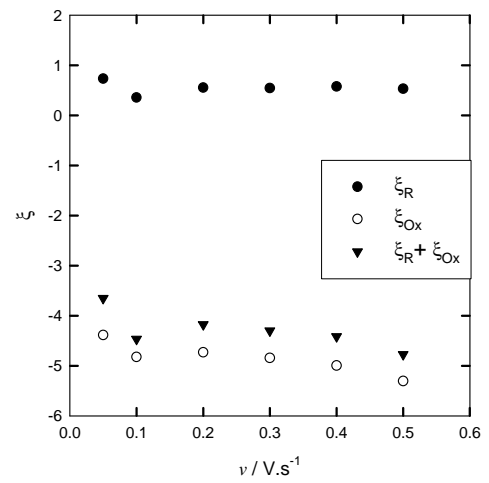


Fig. IV.10. Parámetros de interacción en función de velocidad de barrido.

IV.3.2. Dependencia con la Velocidad de Barrido

Se aplicó el procedimiento anterior para analizar la respuesta voltamperométrica estacionaria de una película de Pani de $27mC.cm^{-2}$ en H_2SO_4 . 3.7M realizando barridos de potencial entre -0.2 y 0.45V a distintas velocidades de barrido entre 0.05 y 0.5Vs⁻¹. Los parámetros determinados se muestran en las **Fig. IV.9 a 12**. Como era de esperar, la capacidad C_d no depende de la velocidad de barrido; sin embargo, el parámetro σ disminuye a medida que aumenta la velocidad de barrido (**Fig. IV.9**). Como la capacidad es constante, podría suponerse que el parámetro a_f es constante y, por lo tanto, las variaciones en σ se deben a un aumento de E_Z . Esto significa que cuando la perturbación de potencial es más rápida, la corriente capacitiva no sólo aumenta en intensidad (véase el **Cap. III**) sino que además, E_Z aumenta.

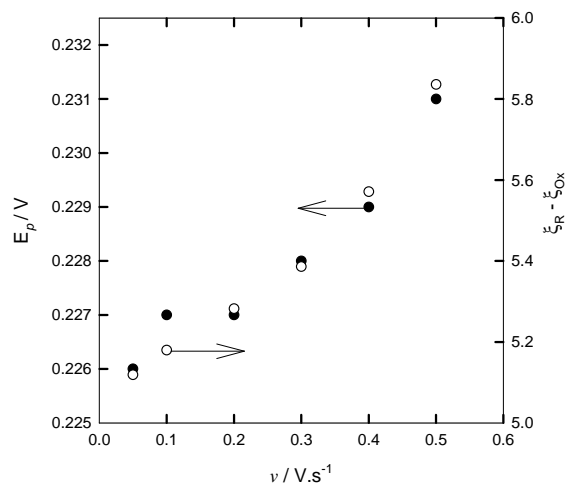


Fig. IV.11. Potencial de pico anódico y $\xi_R - \xi_{Ox}$ en función de velocidad de barrido.

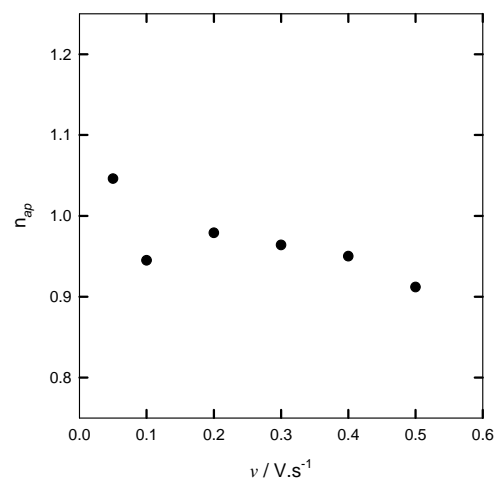


Fig. IV.12. Número aparente de electrones en función de velocidad de barrido.

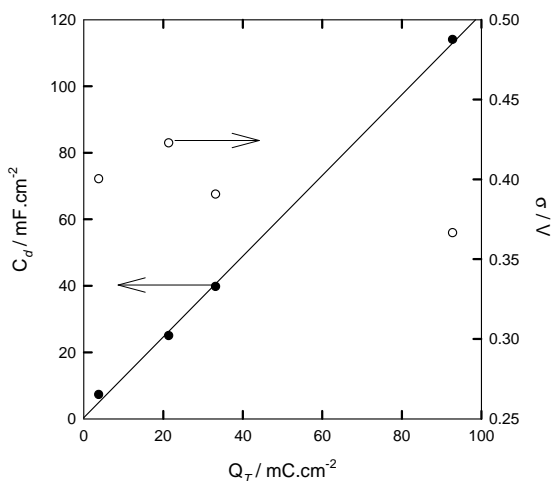


Fig. IV.13. Parámetros capacitivos en función de la carga voltamperométrica. Pani en H_2SO_4 , 3.7M, $\nu = 0.1V \cdot s^{-1}$.

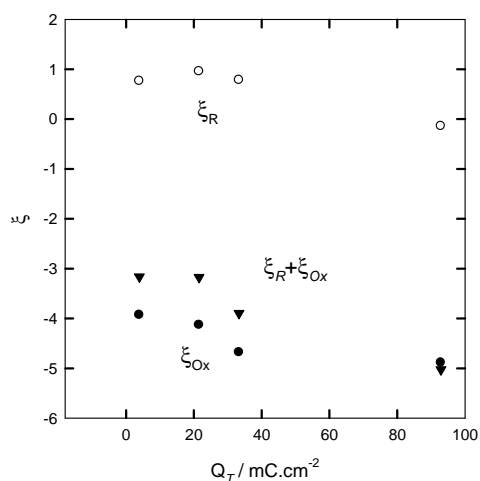


Fig. IV.14 Parámetros de interacción en función de la carga voltamperométrica. Pani en H_2SO_4 , 3.7M, $\nu = 0.1V \cdot s^{-1}$.

Los parámetros que tienen en cuenta las interacciones entre centros rédox y cuantifican el ancho de la distribución de potenciales (ξ_R , ξ_{Ox} , n_{ap}) son aproximadamente constantes para este intervalo de velocidades. Esto significa que en la respuesta voltamperométrica estacionaria, el efecto de las interacciones no depende (al menos marcadamente) de la velocidad de barrido de potencial.

IV.3.3. Dependencia con el Espesor de la Películas

En las **Fig. IV.13** y **IV.14** se muestran las variaciones de los parámetros capacitivos y de interacción, respectivamente, como una función de la carga voltamperométrica para 4 películas de Pani.

La capacidad resulta lineal con la carga integrada (esto es, con la cantidad de polímero, **Cap. III**) mientras que σ no presenta variaciones marcadas con el espesor. Por otro lado, los parámetros de interacción son tales que $\xi_R + \xi_{Ox}$ disminuye a medida que aumenta el espesor (al igual que n_{ap}).

IV.3.4. Dependencia con el Límite Negativo del Barrido de Potencial

El mismo procedimiento se empleó para analizar e interpretar las diferencias en la respuesta voltamperométrica cuando el barrido de potencial se realiza hasta un valor negativo de potencial variable, dentro de la zona de potenciales propio de la forma reducida (leucoesmeraldina). Los resultados se muestran en las **Fig. IV.15** a **17**.

La capacidad resulta prácticamente independiente del límite negativo del barrido de potencial (**Fig. IV.15**). El parámetro σ tampoco presenta una variación marcada con el límite negativo del barrido (**Fig. IV.16**). En virtud de la coincidencia de las corrientes una vez finalizado el pico voltamperométrico, es posible afirmar que al terminar el proceso de oxidación, el polímero se encuentra exactamente en el mismo estado, no importa cual haya sido el límite de potencial inicial.

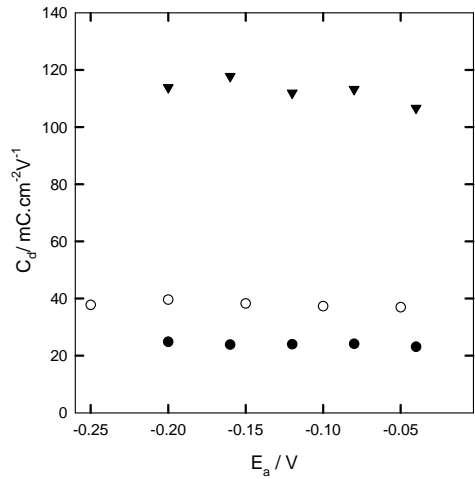


Fig. IV.15 Capacidad en función del límite negativo de potencial y de la carga voltamperométrica para tres películas de Pani. (●) 21.5mC.cm⁻²; (○) 33.3 mC.cm⁻²; (▼) 92.9mC.cm⁻². H₂SO₄ 3.7M, $\nu = 0.1V s^{-1}$.

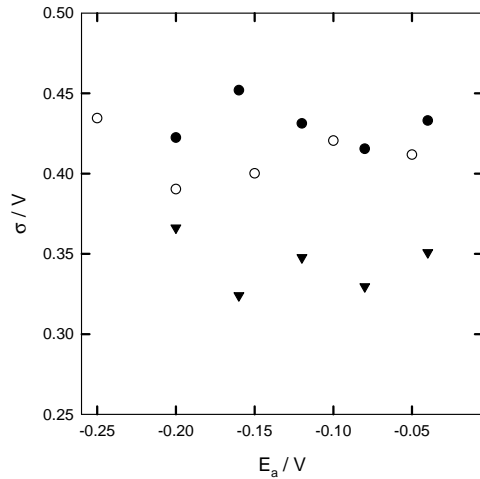


Fig. IV.16 Valores del parámetro capacitivo σ en función del límite negativo del barrido de potencial. (●) 21.5mC.cm⁻²; (○) 33.3 mC.cm⁻²; (▼) 92.9mC.cm⁻². H₂SO₄ 3.7M, $\nu = 0.1V s^{-1}$.

Al aumentar el valor de E_a , el pico de corriente faradaica se hace sólo ligeramente más ancho ($(\xi_R + \xi_{Ox})$ y n_{ap} disminuyen). Este efecto es más pronunciado al aumentar el espesor de la película de polímero (**Fig. IV.17** y **IV.18**).

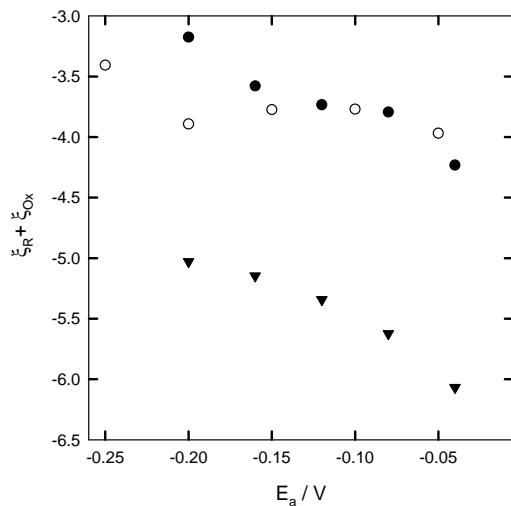


Fig. IV.17. Valores del parámetro de interacción $\xi_R + \xi_{Ox}$ en función del límite negativo del barrido de potencial. (●) 21.5mC.cm⁻²; (○) 33.3 mC.cm⁻²; (▼) 92.9mC.cm⁻². H₂SO₄ 3.7M, $\nu = 0.1V s^{-1}$.

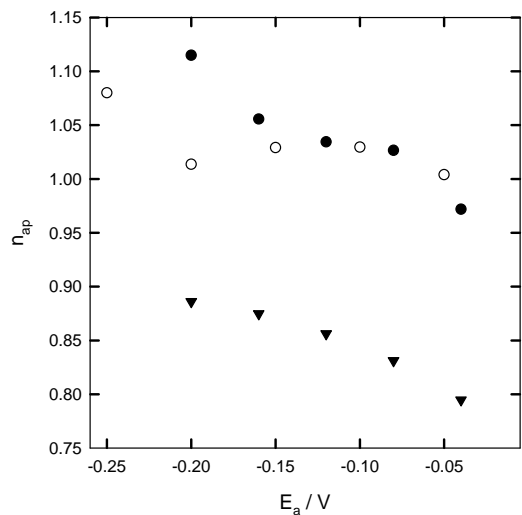


Fig. IV.18. Número aparente de electrones en función del límite negativo del barrido de potencial. (●) 21.5mC.cm⁻²; (○) 33.3 mC.cm⁻²; (▼) 92.9mC.cm⁻². H₂SO₄ 3.7M, $\nu = 0.1V s^{-1}$.

IV.3.5. Dependencia con la Concentración del Electrolito

También se aplicó el procedimiento anterior para analizar la respuesta voltamperométrica estacionaria de una película de Pani en tres medios de distinta concentración de H₂SO₄. Para ello, se empleó una película de $Q_T(0.45) = 33.3mC.cm^{-2}$.

Como puede apreciarse en la **Fig. IV.19** y en la **Tabla IV.1**, a medida que aumenta la concentración de H₂SO₄, la contribución faradaica se hace más importante y el valor de j_{cap} disminuye, al igual que C_d . Además, al aumentar la concentración de H₂SO₄, el pico de corriente faradaica se hace notablemente más angosto ($\xi_R + \xi_{Ox}$ disminuye y n_{ap} aumenta), lo que se traduce en un aumento notable de la corriente de pico voltamperométrico a pesar de que la contribución capacitiva a la corriente es más pequeña. Los valores individuales de los parámetros de interacción ξ_R y ξ_{Ox} no pueden determinarse a menos que se conozca el valor de E^\ominus en cada uno de los medios.

Tabla IV.1

$[H_2SO_4] / M$	$C_d / mC.V^{-1}cm^{-2}$	σ / V	$\xi_R + \xi_{Ox}$	n_{ap}	$j_p / mA.cm^{-2}$	E_p / V
3.70	39.25	0.4029	-3.53	1.06	28.75	0.234
0.50	47.20	0.1963	-7.24	0.71	17.40	0.225
0.10	51.67	0.1008	-11.9	0.50	12.80	0.240

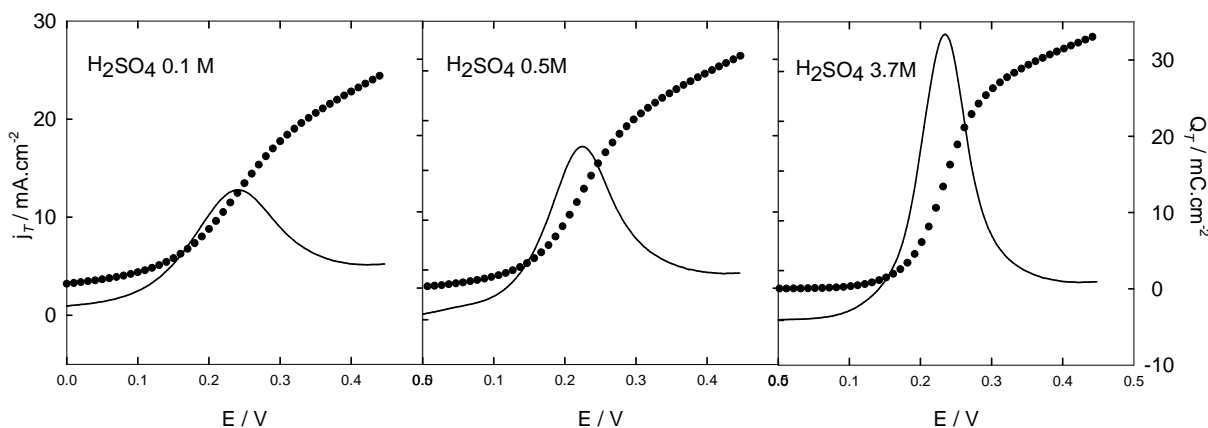


Fig. IV.19. Densidad de corriente y carga voltamperométrica integrada para una película de Pani. $Q_T(0.45) = 33.3mC.cm^{-2}$, $v = 0.1V.s^{-1}$, $E_a = -0.2V$.

IV.4. Conclusiones Parciales

La Respuesta Voltamperométrica Estacionaria

Los resultados presentados aquí permiten sacar algunas conclusiones sobre la respuesta voltamperométrica estacionaria de las películas de Pani en medio ácido fuerte. En primer lugar, el modelo planteado considera una contribución capacitiva semejante a la analizada por Feldberg, para polímeros conductores [1] sumada a una respuesta faradaica propia de un sistema electroquímico

con interacciones entre los distintos sitios rédox, que describe satisfactoriamente la respuesta voltamperométrica de las películas. La sola existencia de una contribución capacitiva hace que los parámetros de pico pierdan su significado habitual y dependan de los parámetros capacitivos.

Más allá de la imposibilidad de separar las contribuciones faradaica y capacitiva, la resolución de la integral de Volterra permite estudiar el efecto de las distintas variables sobre la respuesta voltamperométrica de manera cuantitativa.

La Contribución Faradaica

En el modelo presentado aquí, la respuesta faradaica para una película puede ser descrita satisfactoriamente mediante los parámetros faradaicos ξ_R , ξ_{Ox} y E^{\ominus} .

El potencial formal E^{\ominus} depende de las condiciones experimentales para una película dada y su dependencia con el pH se tratará en capítulos posteriores.

Los parámetros ξ_R y ξ_{Ox} se introducen en el modelo para tener en cuenta las interacciones entre los sitios rédox y describen la forma del pico faradaico. Están relacionados con el número aparente de electrones intercambiados en el proceso rédox, n_{ap} . Estos parámetros prácticamente no dependen de la velocidad de barrido de potencial, indicando que la respuesta faradaica puede considerarse reversible desde el punto de vista electroquímico, al menos para el barrido de oxidación. Como es de esperar, sus valores dependen marcadamente de la concentración de ácido sulfúrico en el medio, indicando un cambio en la energía de interacción entre los centros rédox (véase el **Cap. IX**). El proceso faradaico se aproxima a uno nernstiano ideal a medida que la concentración de ácido aumenta. Además, n_{ap} disminuye ligeramente a medida que el límite negativo del barrido aumenta. Esto indica que si bien el film polimérico se reduce, no alcanza el mismo estado en cada límite durante el ciclado estacionario y el barrido positivo da cuenta de una distribución de potenciales ligeramente distinta en cada caso. Estas diferencias desaparecen una vez que el polímero ha alcanzado el estado oxidado.

La Contribución Capacitiva

El modelo introduce dos parámetros que describen la contribución capacitiva: $C_d = a_f Q_f^0$ y $\sigma = a_f^{-1} - E_z$.

El primer parámetro mide el peso que tiene la contribución capacitiva sobre la respuesta total. Los valores de C_d ajustados no cambian marcadamente de la velocidad de barrido de potencial, el espesor del polímero o el límite de potencial negativo a partir del cual comienza el barrido, por lo que es de esperar que a_f tampoco cambie con estas variables. Sin embargo, dependen fuertemente

de la concentración de ácido sulfúrico en el medio electrolítico. Estos resultados están de acuerdo con lo comentado en el **Cap. III**.

Por otro lado, σ depende de la velocidad de barrido de potencial (ν), la concentración de ácido sulfúrico en el medio externo y el espesor de las películas. La dependencia de E_z con ν indica que éste parámetro depende no sólo de la naturaleza de la interfase sino también de la rapidez con que se perturba el sistema.

Apéndices del Capítulo IV

Apéndice IV.1.

Si la distancia desde la interfase metal/polímero es d , el perfil de concentraciones de la especie oxidada puede obtenerse resolviendo la ecuación de flujo (en este caso, unidireccional)

$$\frac{\partial \Gamma_{Ox}(d,t)}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 \Gamma_{Ox}(d,t)}{\partial d^2} \quad (\text{IV.1.1})$$

Las condiciones de contorno son

$$\Gamma_{Ox}(d,0) = \Gamma_{Ox}^* ; \text{ para } t = 0; 0 \leq d \leq l$$

$$\Gamma_{Ox}(0,t) = \Gamma_{Ox}(l,t) = 0 ; \text{ para } t > 0$$

Ahora, si la perturbación de potencial es tal que en todo momento, la concentración de especies electroactivas en la película es uniforme, $\frac{\partial \Gamma_{Ox}(d,t)}{\partial d} = 0$ y resulta que

$$\frac{\partial \Gamma_{Ox}(d,t)}{\partial t} = \frac{\partial \Gamma_{Ox}(t)}{\partial t} = \frac{j_{Ox}(t)}{\nu_e F} \quad (\text{IV.1.2})$$

Si la reacción rédox



es reversible, en todo momento se cumple que

$$E = E^\circ + \frac{\nu_H RT}{\nu_e F} \ln(a_H) - \frac{RT}{\nu_e F} \ln\left(\frac{a_R}{a_{Ox}}\right) \quad (\text{IV.1.3})$$

Donde a_j corresponde a la actividad de la especie j -ésima. Si se supone que las actividades son tales que $a_R / a_{Ox} = \Gamma_R / \Gamma_{Ox}$, entonces

$$E = E_{f,ap} - \frac{RT}{\nu_e F} \ln\left(\frac{\Gamma_R(t)}{\Gamma_{Ox}(t)}\right) \quad (\text{IV.1.4})$$

donde se ha empleado la definición de $E_{f,ap} = E + \frac{RT}{\nu_e F} \ln\left(\frac{\Gamma_R(t)}{\Gamma_{Ox}(t)}\right)$ (Véase el Cap. IX), que en

este caso es equivalente a $E_{f,ap} = E^\circ + \frac{\nu_H RT}{\nu_e F} \ln(a_H)$

Como $\Gamma_R(t) + \Gamma_{Ox}(t) = \Gamma_T$

$$\Gamma_{Ox}(t) = \Gamma_T \left\{ 1 + \exp\left[-\frac{\nu_e F (E(t) - E_{f,ap})}{RT} \right] \right\}^{-1} \quad (\text{IV.1.5})$$

Como para un barrido lineal $dt = \frac{1}{\nu} dE$,

$$\frac{j_{Ox}(t)}{v_e F} = v \Gamma_T \frac{v_e F}{RT} \exp \left[-\frac{v_e F (E(t) - E_{f,ap})}{RT} \right] \left\{ 1 + \exp \left[-\frac{v_e F (E(t) - E_{f,ap})}{RT} \right] \right\}^{-2} \quad (\text{IV.1.6})$$

Por lo tanto,

$$j_f(E) = v_e \Gamma_T \frac{n^2 F^2}{RT} \frac{\text{ex}}{\{1 + \text{ex}\}^2} = v Q_f^0 \frac{v_e F}{RT} \frac{\text{ex}}{\{1 + \text{ex}\}^2} \quad (\text{IV.8})$$

Siendo

$$\text{ex} = \exp \left[-\frac{v_e F (E(t) - E_{f,ap})}{RT} \right] \quad (\text{IV.7})$$

La condición $\frac{\partial j_f(E)}{\partial E} = 0$ permite hallar el potencial de pico, que en este caso resulta

$$E_p = E_{f,ap} \quad (\text{IV.9})$$

Por lo tanto, la densidad de corriente del pico faradaico resulta

$$j_{f,p} = v \Gamma_T \frac{v_e^2 F^2}{4RT} \quad (\text{IV.10})$$

Se considerará que el barrido de potencial se realiza en el sentido positivo, desde un potencial para el cual no hay corriente faradaica. La carga faradaica integrada, alcanzada a un potencial E será

$$Q_f(E(t)) = v_e F \Gamma_T \left\{ 1 + \exp \left[-\frac{v_e F (E(t) - E_{f,ap})}{RT} \right] \right\}^{-1} = Q_f^0 \{1 + \text{ex}\}^{-1} \quad (\text{IV.1.7})$$

Obsérvese que si se escribe

$$\Gamma_{Ox} = Q_{Ox} / v_e F = x_{Ox} Q_f^0 / v_e F, \quad (\text{IV.1.8})$$

A partir de (IV.1.2) se obtiene que

$$Q_f = x_{Ox} Q_f^0 \quad (\text{IV.3})$$

$$j_f = v Q_f^0 \frac{\partial x_{Ox}}{\partial E} \quad (\text{IV.4})$$

Estas dos últimas expresiones son generales y válidas para un electrodo de película delgada en el que el proceso redox es reversible. La dependencia del grado de oxidación con el potencial, sin embargo, será diferente según sea el sistema a considerar. Así, en el caso particular de un sistema sin interacciones que sigue la ecuación de Nernst

$$E = E_{f,ap} - \frac{RT}{v_e F} \ln \left(\frac{1 - x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \quad (\text{IV.5})$$

Donde $E_{f,ap}$ es independiente del grado de oxidación, las ecuaciones (IV.3) y (IV.4) conducen a las ecuaciones (IV.7) a (IV.10). A lo largo de la esta Tesis, un sistema que cumple estas características será llamado *sistema nernstiano ideal*.

Apéndice IV.2

La condición de máximo para obtener la corriente de pico es

$$\frac{\partial j_T(E)}{\partial E} = \frac{\partial^2}{\partial E^2} \left(\frac{E + \sigma}{1 + \text{ex}} \right) = 0$$

$$\left(\frac{(v_e F / RT) \text{ex}}{(1 + \text{ex})^2} + \frac{(v_e F / RT) \text{ex}}{(1 + \text{ex})^2} - \frac{(E + \sigma)(v_e F / RT)^2 \text{ex}}{(1 + \text{ex})^2} + 2 \frac{(E + \sigma)(v_e F / RT)^2 \text{ex}^2}{(1 + \text{ex})^3} \right) = 0 \quad (\text{IV.2.1})$$

$$\frac{(v_e F / RT) \text{ex}}{(1 + \text{ex})^2} \left(2 - (E + \sigma)(v_e F / RT) + 2 \frac{(E + \sigma)(v_e F / RT) \text{ex}}{(1 + \text{ex})} \right) = 0 \quad (\text{IV.2.2})$$

$$1 = (E + \sigma) \frac{v_e F}{RT} \left[\frac{1}{2} - \frac{\text{ex}}{(1 + \text{ex})} \right] \quad (\text{IV.2.3})$$

$$\frac{\text{ex}}{(1 + \text{ex})} = \left[\frac{1}{2} - \frac{RT}{(E + \sigma)v_e F} \right] \quad (\text{IV.2.4})$$

$$\text{ex}^{-1} = \left[\frac{2(E + \sigma)v_e F}{(E + \sigma)v_e F - 2RT} \right] - 1 = \left[\frac{1}{2} + \frac{RT}{(E + \sigma)v_e F} \right] \left[\frac{1}{2} - \frac{RT}{(E + \sigma)v_e F} \right]^{-1} \quad (\text{IV.2.5})$$

$$v_e F \frac{(E - E_{f,ap})}{RT} = \ln \left[\left(\frac{1}{2} + \frac{RT}{(E + \sigma)v_e F} \right) \middle/ \left(\frac{1}{2} - \frac{RT}{(E + \sigma)v_e F} \right) \right] \quad (\text{IV.2.6})$$

Por lo tanto,

$$E_p = E_{f,ap} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(E_p + \sigma)v_e F + 2RT}{(E_p + \sigma)v_e F - 2RT} \right] \quad (\text{IV.16})$$

Apéndice IV.3

Para analizar la magnitud de estas diferencias, es conveniente escribir,

$$E_p - E_{f,ap} = + \frac{RT}{v_e F} \ln \left[\frac{(E_p - E_{f,ap} + E_{f,ap} + \sigma)v_e F + 2RT}{(E_p - E_{f,ap} + E_{f,ap} + \sigma)v_e F - 2RT} \right] \quad (\text{IV.3.1})$$

Donde puede observarse que el valor de $E_p - E_{f,ap}$ es una función de $E_{f,ap} - E_z + a_f^{-1}$.

Si se define

$$\psi = \frac{v_e F}{RT} (E_p - E_{f,ap}) \quad (\text{IV.3.2})$$

$$\zeta = \frac{v_e F}{RT} (E_{f,ap} + \sigma) \quad (\text{IV.3.3})$$

La ecuación inicial puede escribirse como

$$\psi = \ln \left[\frac{\psi + \zeta + 2}{\psi + \zeta - 2} \right] \quad (\text{IV.3.4})$$

$$\exp(\psi) [\psi + \zeta - 2] = \psi + \zeta + 2 \quad (\text{IV.3.5})$$

$$\exp(\psi) [\psi - 2] = \psi + 2 + \zeta - \zeta \exp(\psi) \quad (\text{IV.3.6})$$

$$\zeta = \frac{\exp(\psi) [\psi - 2] - \psi - 2}{(1 - \exp(\psi))} \quad (\text{IV.3.7})$$

$$\zeta = -\psi + 2 \frac{(\exp(\psi/2) + \exp(-\psi/2))}{(\exp(\psi/2) - \exp(-\psi/2))} \quad (\text{IV.3.8})$$

$$\zeta = 2 \coth(\psi/2) - \psi \quad (\text{IV.3.9})$$

Esta expresión puede reordenarse para dar la ecuación

$$(E_{f,ap} + \sigma) \frac{V_e F}{RT} = 2 \coth \left[\frac{V_e F}{2RT} (E_p - E_{f,ap}) \right] - \frac{V_e F}{RT} (E_p - E_{f,ap}) \quad (\text{IV.17})$$

Apéndice IV.4

La Presencia de Interacciones entre los Sitios Rédox

Tal como se verá en este capítulo y en capítulos siguientes, la respuesta voltamperométrica de los polímeros conductores no puede ser descrita satisfactoriamente considerando una reacción electroquímica nernstiana ideal; sino que, por el contrario, la facilidad con que pueden oxidarse o reducirse algunos centros depende de cuántos de los otros sitios de la macromolécula están oxidados. Esto indica que los centros rédox no son independientes. Equivalentemente, el mismo efecto puede explicarse considerando una distribución de potenciales formales para la cupla en cuestión. Aquí se tratará una modificación de la ecuación de Nernst que permita tener en cuenta las interacciones entre los centros rédox.

La Ecuación de Nernst para los Sitios Rédox

Se considerará la siguiente reacción electroquímica²



² Se ha escrito la reacción electroquímica en una forma simple. En capítulos siguientes se verá que los H⁺ intervienen en la reacción rédox de los polímeros conductores del tipo de la polianilina y su influencia debe ser tenida en cuenta. Además, como se verá en el Cap. IX, la dependencia con el pH es compleja en el caso de estos polímeros. Por una cuestión de simplicidad, la dependencia con el pH no se introducirá en este punto. Esto no afecta los resultados a los que se arribará en este capítulo, ya que el efecto del pH se encuentra de manera implícita en los parámetros del modelo.

Donde Ox y R son las especies electroactivas en sus formas oxidada y reducida respectivamente. Se supone que ambas especies se encuentran ligadas a la superficie del electrodo metálico, por ejemplo, porque forman parte de una película de polímero electroactivo o porque ambas están fuertemente adsorbidas. En lo que sigue, se supondrá el primer caso; pero los resultados son análogos para el segundo.

Si la cantidad total de especies electroactivas por unidad de área de electrodo es Γ_T ($mol.cm^{-2}$), y hay Γ_{Ox} en forma oxidada y Γ_R en forma reducida, se cumple que

$$\Gamma_T = \Gamma_{Ox} + \Gamma_R \quad (IV.4.2)$$

y pueden definirse las fracciones molares

$$x_{Ox} = \frac{\Gamma_{Ox}}{\Gamma_T} \quad (IV.4.3)$$

$$x_R = (1 - x_{Ox}) = \frac{\Gamma_R}{\Gamma_T} \quad (IV.4.4)$$

En el equilibrio, los potenciales electroquímicos deben cumplir con la condición

$$\bar{\mu}_{Ox} + \nu_e \bar{\mu}_e = \bar{\mu}_R \quad (IV.4.5)$$

Donde los potenciales electroquímicos de las distintas especies pueden escribirse como sigue.

(i) El potencial electroquímico del electrón puede expresarse como

$$\bar{\mu}_e = \mu_e^0 - F\Phi_m, \quad (IV.4.6)$$

donde Φ_m es el potencial eléctrico del metal y μ_e^0 es el potencial electroquímico del electrón en un estado de referencia convenientemente elegido.

(ii) El potencial electroquímico de la especie oxidada puede expresarse como

$$\bar{\mu}_{Ox} = \mu_{Ox}^0 + RT \ln(a_{Ox}) + z_{Ox} F\Phi_p, \quad (IV.4.7)$$

donde z_{Ox} es la carga de la especie Ox, Φ_p es el potencial eléctrico de la fase polimérica (del gel o film de polímero)³, a_{Ox} es la actividad de la especie Ox y μ_{Ox}^0 es el potencial químico cuando dicha actividad es unitaria. Estos dos últimos parámetros dependen del estado de referencia elegido. En este caso, se definirá la actividad como

$$a_{Ox} = x_{Ox} \gamma_{Ox}, \quad (IV.4.8)$$

donde γ_{Ox} es un coeficiente (de actividad) que mide las desviaciones del potencial químico de la especie Ox respecto del valor que tendría si el sistema Ox-R se comportase de cierta forma que será llamado *comportamiento ideal*, designado por 0. Para los potenciales químicos, se tomará un *estado*

³ Aquí se supondrá que el film de polímero tiene un único valor de potencial. Claramente esto es una simplificación, ya que las películas presentan inhomogeneidades y además es probable que exista una caída de potencial dentro de la película (al menos en el estado no conductor).

de referencia diferente del comportamiento ideal, que será designado O' . Más adelante, se avanzará sobre el significado del estado de referencia y las características del comportamiento ideal.

(iii) Finalmente, el potencial electroquímico de la especie reducida estará expresado como

$$\bar{\mu}_R = \mu_R^{0'} + RT \ln(a_R) + z_R F \Phi_p, \quad (IV.4.9)$$

Donde los parámetros son análogos a los de la especie oxidada.

El reemplazo de las expresiones para los potenciales químicos en la ecuación (IV.4.5) conduce a

$$\mu_{Ox}^{0'} + RT \ln(a_{Ox}) + z_{Ox} F \Phi_p + \nu_e (\mu_e^0 - F \Phi_m) = \mu_R^{0'} + RT \ln(a_R) + z_R F \Phi_p \quad (IV.4.10)$$

$$-\nu_e F \Phi_m + (z_{Ox} - z_R) F \Phi_p = (\mu_R^{0'} - \mu_{Ox}^{0'} - \nu_e \mu_e^0) + RT \ln\left(\frac{a_R}{a_{Ox}}\right) \quad (IV.4.11)$$

La conservación de la carga requiere que $z_{Ox} - z_R = \nu_e$, por lo que

$$-\nu_e F (\Phi_m - \Phi_p) = -\nu_e F \Delta_{mp} \Phi = (\mu_R^{0'} - \mu_{Ox}^{0'} - \nu_e \mu_e^0) + RT \ln\left(\frac{a_R}{a_{Ox}}\right) \quad (IV.4.12)$$

Donde se ha definido la diferencia de potenciales eléctricos metal-polímero $\Delta_{mp} \Phi = \Phi_m - \Phi_p$.

Cuando las especies se encuentran en sus estados de referencia (sus actividades son unitarias) se cumple que,

$$-\nu_e F \Delta_{mp} \Phi^{0'} = (\mu_R^{0'} - \mu_{Ox}^{0'} - \nu_e \mu_e^0) \quad (IV.4.13)$$

Por lo tanto,

$$\Delta_{mp} \Phi = \Delta_{mp} \Phi^{0'} - \frac{RT}{\nu_e F} \ln\left(\frac{a_R}{a_{Ox}}\right), \quad (IV.4.14)$$

Si se define $E = \Delta_{mp} \Phi$ y $E^{0'} = \Delta_{mp} \Phi^{0'}$ entonces

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{\nu_e F} \ln\left(\frac{a_R}{a_{Ox}}\right) \quad (IV.4.15)$$

Reemplazando por las definiciones de actividad,

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{\nu_e F} \ln\left(\frac{\gamma_R}{\gamma_{Ox}}\right) - \frac{RT}{\nu_e F} \ln\left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}}\right) \quad (IV.4.16)$$

Como se verá en el **Cap. IX**, si la reacción electroquímica involucra a los protones, es decir, si la reacción general es



La ecuación anterior para el potencial depende también de la actividad de los protones según

$$E = E^0 + \frac{\nu_H RT}{\nu_e F} \ln(a_H) - \frac{RT}{\nu_e F} \ln\left(\frac{\gamma_R}{\gamma_{Ox}}\right) - \frac{RT}{\nu_e F} \ln\left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}}\right) \quad (IV.4.17)$$

Donde

$$E^{\circ} = -\frac{(\mu_R^{0'} - \mu_{Ox}^{0'} - v_e \mu_e^0 - v_H \mu_H^0)}{v_e F} = E^{0'} + \frac{v_H}{v_e F} \mu_H^0 \quad (\text{IV.4.18})$$

En general, suele tomarse $\mu_H^0 = 0$ como convención, por lo que $E^{\circ} = E^{0'}$.

Antes de continuar, es importante realizar una aclaración. Aquí se ha definido E como la diferencia de potenciales eléctricos entre la fase metálica y la polimérica. En general, suele emplearse este símbolo para referirse al potencial de electrodo, definido como la diferencia de potencial entre el metal y la solución. En este sentido, el valor de E de la ecuación (IV.4.16) no es estrictamente el potencial de electrodo correspondiente al electrodo metálico cubierto con el polímero, ya que existe una diferencia de potencial adicional en la interfase polímero-solución, $\Delta_{ps} \Phi$.⁴

Para evitar tener que considerar potenciales de membrana, se supondrá que la concentración de iones es lo suficientemente grande como para minimizar esta diferencia⁵

Además, dado que no es posible medir el potencial de un electrodo aislado, siempre se mide la diferencia de potencial entre este electrodo y uno de referencia, de potencial constante y conocido,

E_{ref} . Así, el potencial medido, E_{med} , resulta

$$E_{med} = E + \Delta_{ps} \Phi - E_{ref} \quad (\text{IV.4.19})$$

Un Modelo para los Coeficientes de Actividad

Las Interacciones entre Centros Rédox

En esta sección se buscará un modelo para los coeficientes de actividad, que permita tener en cuenta la dependencia de los potenciales formales con el grado de oxidación. En este capítulo sólo se presentará el modelo desde un punto de vista semi-macroscópico. Las deducciones basadas en conceptos de termodinámica estadística serán presentadas en el **Cap. IX**. Los motivos son dos, por un lado, la equivalencia de ambos tipos de enfoques y, por el otro, la mayor simplicidad del primero. El enfoque termodinámico estadístico se volverá indispensable en el **Cap. IX**, en el que se abordará el acoplamiento de enlace de protones y electrones en sistemas macromoleculares, pero hasta entonces y por razones de simplicidad, no se incluirán conceptos de termodinámica estadística en este capítulo.

⁴ El origen de esta diferencia de potencial, se debe principalmente al efecto Donnan, originado en el equilibrio electroquímico de los iones presentes en ambas fases (polímero y solución). Por este motivo, muchas veces suele emplearse el término *potencial de membrana* para referirse a esta contribución. Dado que esta diferencia de potencial depende de las diferencias de concentración de los iones dentro y fuera del polímero, es de esperar que su valor se mantenga aproximadamente constante en presencia de una gran cantidad de electrolito soporte. En este caso, entonces, el efecto será sólo un corrimiento de los potenciales de electrodo en una cantidad fija.

⁵ Chidsey, C.E.D., Murray, R.W., *J. Phys. Chem.*, 90, 1479, 1986.

Las diferencias de energías de interacción entre los distintos sitios pueden ser responsables de las desviaciones del llamado comportamiento ideal. Se considerará que cada sitio rédox interactúa con c sitios vecinos. En general, la energía de interacción de un par de sitios será diferente según sea la naturaleza de las especies que conforman el par. Así, la energía de interacción entre dos sitios oxidados será \mathcal{E}_{OO} , la de dos sitios reducidos será \mathcal{E}_{RR} y finalmente, \mathcal{E}_{OR} será la energía de interacción del par mixto. La energía de interacción de un sitio Ox rodeado de c_O sitios oxidados y c_R sitios reducidos será $c_O\mathcal{E}_{OO} + c_R\mathcal{E}_{OR}$, siendo $c_O + c_R = c$. En cambio, si el sitio considerado es R, será $c_O\mathcal{E}_{OR} + c_R\mathcal{E}_{RR}$. En este punto, se introducirá una hipótesis adicional que implica la independencia estadística de los distintos sitios y se conoce como aproximación de Bragg-Williams. Esta aproximación consiste en suponer que la fracción de sitios vecinos de un tipo, por ejemplo $\frac{c_O}{c}$,

es igual a la fracción de estos sitios en toda la película, x_{Ox} . Entonces, la energía de interacción de un sitio Ox con sus vecinos resulta $c(x_{Ox}\mathcal{E}_{OO} + x_R\mathcal{E}_{OR})$ y la de un sitio R es $c(x_{Ox}\mathcal{E}_{OR} + x_R\mathcal{E}_{RR})$.

Si en la película hay $N_{Av}\Gamma_{Ox}$ y $N_{Av}\Gamma_R$ sitios Ox y R respectivamente por unidad de área, la energía de interacción por unidad de área, \bar{E}_{int} , será

$$\bar{E}_{int} = \frac{1}{2} (N_{Av}\Gamma_{Ox}c(x_{Ox}\mathcal{E}_{OO} + x_R\mathcal{E}_{OR}) + N_{Av}\Gamma_Rc(x_{Ox}\mathcal{E}_{OR} + x_R\mathcal{E}_{RR})), \quad (IV.4.20)$$

Donde el factor $\frac{1}{2}$ aparece para evitar contar dos veces cada par de sitios vecinos. Esta ecuación puede escribirse como

$$\begin{aligned} \bar{E}_{int} &= \frac{1}{2} \Gamma_T (N_{Av}x_{Ox}c(x_{Ox}\mathcal{E}_{OO} + x_R\mathcal{E}_{OR}) + N_{Av}x_Rc(x_{Ox}\mathcal{E}_{OR} + x_R\mathcal{E}_{RR})) \\ \bar{E}_{int} &= \frac{1}{2} \Gamma_T (N_{Av}c(\mathcal{E}_{OO}x_{Ox}^2 + 2\mathcal{E}_{OR}x_{Ox}x_R + x_R^2\mathcal{E}_{RR})) \end{aligned} \quad (IV.4.21)$$

Los Potenciales Químicos

Se supondrá que las interacciones contribuyen de manera aditiva a la energía libre de Helmholtz, es decir,

$$A = A_0 + A_{int}, \quad (IV.4.22)$$

donde A_0 es la energía libre en ausencia de interacciones entre los centros

$$A_0 = U_0 - TS_{config} \quad (IV.4.23)$$

Siendo U_0 la energía interna sin tener en cuenta la contribución de las energías de interacción entre sitios y S_{config} la entropía del sistema en ausencia de interacciones. Como se ha supuesto una

distribución aleatoria (Aproximación de Bragg-Williams), esta entropía es la misma que en presencia de las interacciones consideradas.

En este caso, se ha considerado

$$A_{\text{int}} = \bar{E}_{\text{int}} \cdot A \quad (\text{IV.4.24})$$

Donde A es el área del electrodo base.

Para determinar el potencial químico de uno de los componentes, basta tener en cuenta que

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T,A,N_j} = \left(\frac{\partial A_0}{\partial N_i} \right)_{T,A,N_j} + \left(\frac{\partial A_{\text{int}}}{\partial N_i} \right)_{T,A,N_j} = \left(\frac{\partial A_0}{\partial N_i} \right)_{T,A,N_j} + \left(\frac{\partial \bar{E}_{\text{int}}}{\partial \frac{N_i}{A}} \right)_{T,A,N_j} \\ \mu_i &= \left(\frac{\partial A_0}{\partial N_i} \right)_{T,A,N_j} + \left(\frac{\partial \bar{E}_{\text{int}}}{\partial \Gamma_i} \right)_{T,A,\Gamma_j} \end{aligned} \quad (\text{IV.4.25})$$

El primer término es el potencial químico en ausencia de interacciones y se lo llamará μ_i^{id} . Este término contiene una parte configuracional que depende de la fracción molar del componente en cuestión en la mezcla y puede escribirse como $\mu_i^{id} = \mu_i^0 + RT \ln x_i$. Esta ecuación describe el comportamiento ideal al que se hizo referencia más arriba. Es decir, se mantendrá la denominación de comportamiento ideal para el caso hipotético en el que no existen interacciones entre los centros. De esta manera,

$$\mu_i = \mu_i^{id} + \left(\frac{\partial \bar{E}_{\text{int}}}{\partial \Gamma_i} \right)_{T,A,\Gamma_j} \quad (\text{IV.4.26})$$

A partir de la ecuación (IV.4.19), resulta

$$\left(\frac{\partial \bar{E}_{\text{int}}}{\partial \Gamma_{Ox}} \right)_{\Gamma_R} = \frac{1}{2} N_{Av} c (\epsilon_{OO} - (\epsilon_{OO} + \epsilon_{RR} - 2\epsilon_{OR}) x_R^2) \quad (\text{IV.4.27})$$

Y, por simetría, debe cumplirse que

$$\left(\frac{\partial \bar{E}_{\text{int}}}{\partial \Gamma_R} \right)_{\Gamma_{Ox}} = \frac{1}{2} N_{Av} c (\epsilon_{RR} - (\epsilon_{OO} + \epsilon_{RR} - 2\epsilon_{OR}) x_{Ox}^2) \quad (\text{IV.4.28})$$

Utilizando la ecuación (IV.4.26), los potenciales químicos de los distintos centros pueden expresarse como

$$\mu_{Ox} = \mu_{Ox}^{id} + \frac{1}{2} N_{Av} c (\epsilon_{OO} - (\epsilon_{OO} + \epsilon_{RR} - 2\epsilon_{OR}) x_R^2) \quad (\text{IV.4.29})$$

$$\mu_R = \mu_R^{id} + \frac{1}{2} N_{Av} c (\epsilon_{RR} - (\epsilon_{OO} + \epsilon_{RR} - 2\epsilon_{OR}) x_{Ox}^2) \quad (\text{IV.4.30})$$

Definiendo,

$$\Delta\epsilon_m = \frac{1}{2} N_{Av} c (\epsilon_{OO} + \epsilon_{RR} - 2\epsilon_{OR}) \quad (\text{IV.4.31})$$

$$\epsilon_{RR}^* = \frac{1}{2} N_{Av} c \epsilon_{RR} \quad (\text{IV.4.32})$$

$$\epsilon_{OO}^* = \frac{1}{2} N_{Av} c \epsilon_{OO} \quad (\text{IV.4.33})$$

Se tiene que

$$\mu_{Ox} = \mu_{Ox}^{id} + \epsilon_{OO}^* - \Delta\epsilon_m x_R^2 \quad (\text{IV.4.34})$$

$$\mu_R = \mu_R^{id} + \epsilon_{RR}^* - \Delta\epsilon_m x_{Ox}^2 \quad (\text{IV.4.35})$$

Recordando que $\mu_i^{id} = \mu_i^0 + RT \ln x_i$, el potencial químico de los centros reducidos puede escribirse como

$$\mu_R = \mu_R^0 + RT \ln x_R + \epsilon_{RR}^* - \Delta\epsilon_m x_{Ox}^2 \quad (\text{IV.4.36})$$

Con una expresión análoga para el caso de los centros oxidados.

Se considerará el caso particular de un sistema en el que se cumple $\epsilon_{OO} = \epsilon_{OR} = \epsilon_{RR}$. En este caso,

$\Delta\epsilon_m = 0$. El potencial de los centros reducidos en estas condiciones resulta

$$\mu_R = \mu_R^0 + \epsilon_{RR}^* + RT \ln x_R \quad (\text{IV.4.37})$$

Con una expresión análoga para el caso de los centros oxidados.

Se definirá

$$\mu_R^{0'} = \mu_R^0 + \epsilon_{RR}^* \quad (\text{IV.4.38})$$

Entonces, $\mu_R = \mu_R^{0'} + RT \ln x_R$. Anteriormente se ha llamado *estado de referencia* a la situación en la que se cumple esta condición. Ahora, se está en condiciones de precisar que el estado de referencia elegido es aquel en el que se cumple que $\epsilon_{OO} = \epsilon_{OR} = \epsilon_{RR}$.

Finalmente,

$$\mu_R = \mu_R^{0'} + RT \ln x_R - \Delta\epsilon_m x_{Ox}^2 \quad (\text{IV.4.39})$$

$$\mu_{Ox} = \mu_{Ox}^{0'} + RT \ln x_{Ox} - \Delta\epsilon_m x_R^2 \quad (\text{IV.4.40})$$

Y los coeficientes de actividad definidos anteriormente resultan

$$\gamma_R = \exp\left(\frac{-\Delta\epsilon_m (1 - x_R)^2}{RT}\right) \quad (\text{IV.4.41})$$

$$\gamma_{Ox} = \exp\left(\frac{-\Delta\epsilon_m (1 - x_{Ox})^2}{RT}\right) \quad (\text{IV.4.42})$$

Por lo tanto

$$\ln\left(\frac{\gamma_R}{\gamma_{Ox}}\right) = \frac{\Delta\epsilon_m [1 - 2x_{Ox}]}{RT} \quad (\text{IV.4.43})$$

Recurriendo a la expresión (IV.4.17) puede escribirse que

$$E = E^{\circ} + \frac{v_H RT}{v_e F} \ln(a_H) - \frac{\Delta \varepsilon_m [1 - 2x_{Ox}]}{v_e F} - \frac{RT}{v_e F} \ln\left(\frac{1 - x_{Ox}}{x_{Ox}}\right) \quad (\text{IV.4.44})$$

Obsérvese que según lo anterior, el potencial E° , definido anteriormente en (IV.4.18), en presencia de interacciones tiene la forma

$$E^{\circ} = -\frac{(\mu_R^0 - \mu_{Ox}^0 - v_e \mu_e^0 - v_H \mu_H^0)}{v_e F} - \frac{N_{Av} c (\varepsilon_{RR} - \varepsilon_{OO})}{2v_e F} \quad (\text{IV.4.45})$$

$$E^{\circ} = E^0 - \frac{N_{Av} c (\varepsilon_{RR} - \varepsilon_{OO})}{2v_e F} \quad (\text{IV.4.46})$$

Donde se ha definido el potencial

$$E^0 = -\frac{(\mu_R^0 - \mu_{Ox}^0 - v_e \mu_e^0 - v_H \mu_H^0)}{v_e F}, \quad (\text{IV.4.47})$$

que corresponde al sistema en ausencia de interacciones. Lo que conduce a la expresión buscada para el potencial,

$$E = E^0 + \frac{v_H RT}{v_e F} \ln(a_H) - \frac{N_{Av} c (\varepsilon_{RR} - \varepsilon_{OR})}{v_e F} + \frac{N_{Av} c (\varepsilon_{RR} + \varepsilon_{OO} - 2\varepsilon_{OR})}{v_e F} x_{Ox} - \frac{RT}{v_e F} \ln\left(\frac{1 - x_{Ox}}{x_{Ox}}\right) \quad (\text{IV.4.48})$$

Por una cuestión de simplicidad, se definirá un potencial adicional

$$E^{\ominus} = E^0 + \frac{v_H RT}{v_e F} \ln(a_H) \quad (\text{IV.4.49})$$

De manera que la ecuación anterior resulta

$$E = E^{\ominus} - \frac{N_{Av} c (\varepsilon_{RR} - \varepsilon_{OR})}{v_e F} + \frac{N_{Av} c (\varepsilon_{RR} + \varepsilon_{OO} - 2\varepsilon_{OR})}{v_e F} x_{Ox} - \frac{RT}{v_e F} \ln\left(\frac{1 - x_{Ox}}{x_{Ox}}\right) \quad (\text{IV.4.50})$$

Esta ecuación predice una dependencia lineal del potencial formal con la fracción de centros oxidados, como se discutirá más adelante, y en este sentido resulta análoga a la deducida por otros autores sobre la base de consideraciones termodinámicas o empleando una isoterma de adsorción del tipo de Frumkin [37-40].

Resulta interesante comparar esta expresión con la de Brown y Anson [37],

$$E = E^{\ominus} + \frac{\Gamma_T (r_{RR} - r_{OR})}{v_e F} - \frac{\Gamma_T (r_{OO} + r_{RR} - 2r_{OR})}{v_e F} x_{Ox} - \frac{RT}{v_e F} \ln\left(\frac{1 - x_{Ox}}{x_{Ox}}\right) \quad (\text{IV.4.51})$$

Resulta claro que

$$N_{Av} c \varepsilon_{ij} = -\Gamma_T r_{ij}, \quad (\text{IV.4.52})$$

donde la unidad de cada miembro es [Energía/mol]

La diferencia entre los parámetros ε_{ij} y r_{ij} radica fundamentalmente en que mientras que ε_{ij} representa la energía de interacción entre un par de sitios vecinos, $r_{ij} = -\frac{N_{Av}c\varepsilon_{ij}}{\Gamma_T}$ es la energía de interacción que corresponde a una película de cubrimiento unitario ($\Gamma_T = 1$) cuando todos los sitios interactúan con una energía ε_{ij} . Así, r_{OO} es la energía de interacción de una película formada por un mol de sitios por unidad de área cuando todos los sitios son del tipo Ox y una definición análoga corresponde a r_{RR} .

Las unidades de r_{ij} son [Energía.área/mol²]. Es el producto $\Gamma_T r_{ij}$ el que constituye un parámetro intensivo. En consecuencia, el análisis de los resultados en términos de ε_{ij} es más adecuado.

La ecuación (IV.4.45) puede simplificarse definiendo los parámetros

$$\xi_R = -\frac{cN_{Av}(\varepsilon_{RR} - \varepsilon_{OR})}{RT} \quad \text{(IV.4.53)}$$

$$\xi_{Ox} = -\frac{cN_{Av}(\varepsilon_{OO} - \varepsilon_{OR})}{RT} \quad \text{(IV.4.54)}$$

De donde surge que

$$\xi_{Ox} + \xi_R = -\frac{2\Delta\varepsilon_m}{RT} \quad \text{(IV.4.55)}$$

Para dar finalmente

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{v_e F} \left[(\xi_{Ox} + \xi_R)x_{Ox} - \xi_R \right] - \frac{RT}{v_e F} \ln \left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \quad \text{(IV.20)}$$

Esta ecuación predice una dependencia del grado de oxidación con el potencial diferente a la de un sistema que cumple con la ecuación de Nernst (nernstiano ideal). Más adelante en este capítulo se verá que esto es equivalente a la existencia de una distribución de potenciales formales.

Apéndice IV.5

$$f(x_{Ox}) = f(1/2) + \left(\frac{\partial}{\partial x_{Ox}} f(x_{Ox}) \right) \Big|_{x_{Ox}=1/2} \left(x_{Ox} - \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_{Ox}^2} f(x_{Ox}) \right) \Big|_{x_{Ox}=1/2} \left(x_{Ox} - \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad \text{(IV.5.1)}$$

Despreciando los términos de grado superior a 1,

$$f(x_{Ox}) \approx f(1/2) + \left(\frac{\partial}{\partial x_{Ox}} f(x_{Ox}) \right) \Big|_{x_{Ox}=1/2} \left(x_{Ox} - \frac{1}{2} \right) \quad \text{(IV.5.2)}$$

$$f(x_{Ox}) \approx 0 + \left(\frac{-1}{x_{Ox}(1-x_{Ox})} \right) \Big|_{x_{Ox}=1/2} \left(x_{Ox} - \frac{1}{2} \right) \quad \text{(IV.5.3)}$$

$$f(x_{Ox}) \approx -4 \left(x_{Ox} - \frac{1}{2} \right) \quad (\text{IV.5.4})$$

Por lo tanto,

$$\ln \left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \approx -4 \left(x_{Ox} - \frac{1}{2} \right) \quad (\text{IV.5.5})$$

Reemplazando esto en la expresión del potencial,

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu_e F} \left[(\xi_{Ox} + \xi_R) \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} \ln \left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \right) - \xi_R \right] - \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \quad (\text{IV.5.6})$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu_e F} \frac{(\xi_{Ox} - \xi_R)}{2} - \frac{RT}{\nu_e F} \left[1 - \frac{(\xi_{Ox} + \xi_R)}{4} \right] \ln \left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \quad (\text{IV.5.7})$$

Apéndice IV.6

La Resolución de la Integral de Volterra.

Si bien existen métodos y programas que permiten la resolución numérica de la ecuación de Volterra, se ha empleado un procedimiento iterativo más sencillo e igual de efectivo empleando las transformadas del paquete SigmaPlot. Como ya se explicó, los parámetros experimentales accesibles de manera directa son $C_d = a_f Q_f^0$ y $\sigma = (a_f^{-1} - E_z)$

El procedimiento seguido consiste en los siguientes pasos:

1.- Se ingresa alguna función inicial para $f(E)$, que será llamada f_1 . Esta función tiene la forma de

$f(u) = C_d(u + \sigma) \frac{j_f(u)}{Q_f^0}$ y como los parámetros C_d y σ son conocidos, sólo puede construirse

estimando la función $\frac{j_f(u)}{Q_f^0}$, por ejemplo, con una gaussiana, o cualquier otra función.

2.- Se realiza la integración numérica de la función anterior: $\int_{E_a}^E \frac{1}{u + \sigma} f_1(u) du$

3.- Se calcula una nueva función como $f_2(E) = j_T(E) - \int_{E_a}^E \frac{1}{u + \sigma} f_1(u) du$

4.- Se repite el procedimiento del punto 2 y 3 hasta que las funciones sucesivas difieran en menos del valor deseado.

5.- Una vez que la función deseada se ha determinado, se calcula la función $\frac{j_f(E)}{Q_f^0} = \frac{f(E)}{C_d(E + \sigma)}$

6.- La integración de esta función permite determinar el grado de oxidación como una función del

potencial, $x_{Ox}(E) = Q_f(E) / Q_f^0 = \frac{1}{\nu} \int_{E_a}^E \frac{j_f(u)}{Q_f^0} du$.

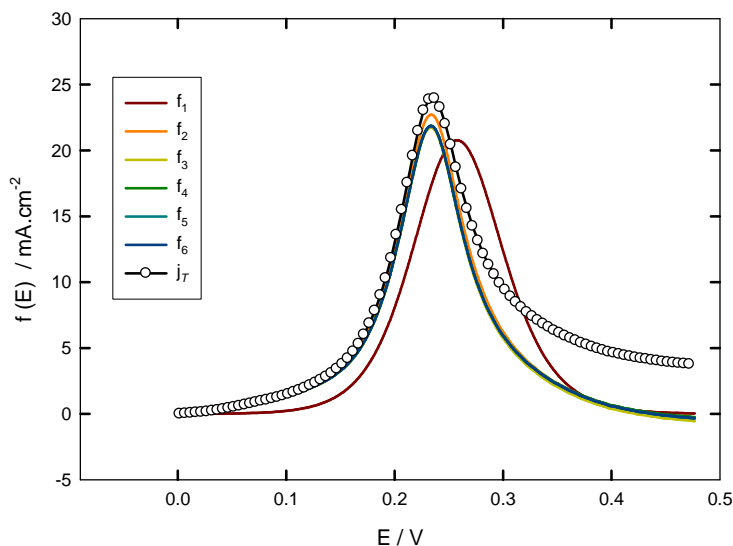


Fig. IV.6.1. Voltamperograma correspondiente a una película de Pani ($Q_T(0.45) = 33mC.cm^{-2}$) en H_2SO_4 3.7M a $0.1V.s^{-1}$ (círculos blancos) y funciones auxiliares de la integral de Volterra para los primeros 6 ciclos de iteración (ver recuadro).

En la **Fig. IV.6.1** se ilustra el método para una película de Pani en particular. Para esta película el ajuste lineal de los datos de $Q_T(E)$ en función de E en la zona posterior al pico permitió calcular (**Cap. III**): $\sigma = 0.374V$, $C_d = 40.258mF.cm^{-2}$.

En esta figura se muestra la respuesta voltamperométrica total junto con las funciones sucesivas calculadas en los diferentes ciclos de iteración. Como puede verse, a partir de los ciclos 4to. ó 5to., la función ha alcanzado la convergencia. Para los ajustes, sin embargo, se emplearon 50 ciclos, de manera de asegurar la convergencia. La función $x_{Ox}(E)$ determinada en este caso se muestra en la **Fig. IV.6.2**.

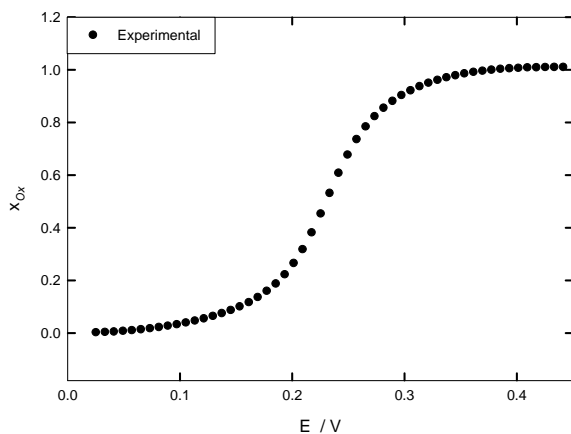


Fig. IV.6.2. Valores de $x_{Ox}(E)$ determinados por resolución de la integral de Volterra para la película de Pani de la Fig. IV.6.1.

Referencias

- [1] Feldberg, S.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4671, **1984**.
- [2] Focke, W.W., Wnek, G.E., Wei, Y., *J. Phys. Chem.*, 91, 5813, **1987**.
- [3] Evans, G.P., en Gerischer, H., Tobias, W., (Eds.), *Advances in Electrochemical Science and engineering*, VCH, Weinheim, 1, 1, **1990**.
- [4] Genies, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M., Tsintavis, C., *Synth. Met.*, 36, 347, **1990**.
- [5] Heinze, J., en Steckhan, S. (Ed.), *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag, Heilderberg, 1, 152, **1990**.
- [6] Inzelt, G., Horanyi, G., *Electrochim. Acta*, 35, 27, **1990**.
- [7] Rudzinski, W., Lozano, L., Walker, M., *J. Electrochem.Soc.*, 137, 3132, **1990**.
- [8] Inzelt, G., Pineri, M., Schulze, J.W., Vorotyntsev, M.A., *Electrochim. Acta*, 45, 2403, **2000**.
- [9] Horanyi, G., Inzelt, G., *Electrochim. Acta*, 33, 947, **1988**.
- [10] Kazarinov, V.E., Andreev, V.N., Spytzin, N.A., Shlepakov, A.V., *Electrochim. Acta*, 35, 899, **1990**.
- [11] Daifuku, H., Kawagoe, T., Yamamoto, N., Oshaka, T., Oyama, N., *J. Electroanal. Chem.*, 274, 313, **1989**.
- [12] Cordoba de Torresi, S.I., Gabrielli, C., Keddami, M., Takenouti, H., Torresi, R.M., *J. Electroanal. Chem.*, 290, 269, **1990**.
- [13] Bácskai, J., Kertész, V., Inzelt, G., *Electrochim. Acta*, 38, 393, **1993**.
- [14] Hillman, A.R., Ramirez, S., *J. Electrochem. Soc.*, 145, 2640, **1998**.
- [15] Andrade, E.M., Molina, F.V., Florit, M.I., Posadas, D., *J. Electroanal. Chem.*, 419, 15, **1996**.
- [16] Troise Frank, M.H., Denuault, G., *J. Electroanal. Chem.*, 379, 399, **1994**.
- [17] Barbero, C., Miras, M.C., Haas, O., Kotz, R., *J. Electrochem. Soc.*, 138, 669, **1991**.
- [18] Henderson, M., Hillman, A.R., Vieil, E., *J. Electroanal. Chem.*, 454, 1, **1998**.
- [19] Shimazu, K., Murakoshi, K., Kita, H., *J. Electroanal. Chem.*, 277, 347, **1990**.
- [20] Lapkowski, M., Genies, E.M., *J. Electroanal. Chem.*, 248, 127, **1990**.
- [21] Ybarra, G., Moina, C., Florit, M.I., Posadas, D., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 330, **2000**.
- [22] Marmisollé, W.A., Florit, M.I., Posadas, D., *PCCP*, 12, 7536, **2010**.
- [23] Lizarraga, L., Andrade, E.M., Molina, F.V., *J. Electroanal. Chem.*, 561, 127, **2004**.
- [24] Mathias, M. F., Haas, O., *J. Phys. Chem.*, 96, 3174, **1992**.
- [25] Savéant, J.M., *J. Electroanal. Chem.*, 201, 211, **1986**.
- [26] Rodríguez Nieto, F.J., Posadas, D., Tucceri, R.I., *J. Electroanal. Chem.*, 434, 83, **1997**.
- [27] Albery, W.J., Elliot, C.M., Mount, A.R., *J. Electroanal. Chem.*, 288, 15, **1990**.
- [28] Buck, R.P., Madaras, M.B., Mackel, R., *J. Electroanal. Chem.*, 362, 33, **1993**.
- [29] Vorontynsev, M.A., Daikhin, L.I., Levi, D.A., *J. Electroanal. Chem.*, 364, 37, **1994**.
- [30] Gabrielli, C., Haas, O., Takenouti, H., *J. Appl. Electrochem.*, 17, 82, **1987**.

- [31] Rodríguez Presa, M.J., Bandey, H.L., Tucceri, R.I., Florit, M.I., Posadas, D., Hillman, A.R., *J. Electroanal. Chem.*, 455, 49, **1998**.
- [32] Florit, M.I., Posadas, D., Andrade, E.M., Molina, F.V., *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2592, **1999**.
- [33] Gabrielli, C., Keddam, M., Nadi, N., Perrot, H., *Electrochim. Acta*, 44, 2045, **1999**.
- [34] Gabrielli, C., Keddam, M., Nadi, N., Perrot, H., *J. Electroanal. Chem.*, 485, 101, **2000**.
- [35] Mezquita, J.C., Abrantes, L.M., Kalaji, M., Peter, L.M., *J. Electroanal. Chem.*, 274, 289, **1989**.
- [36] Bard, A.J., Faulkner, L., *Electrochemical Methods*, 2nd Ed., J. Wiley and Sons, NY, **2001**.
- [37] Brown, A.P., Anson, F.C., *Anal. Chem.*, 49, 1589, **1977**.
- [38] Smith, D.F., Willman, K., Kuo, K., Murray, R.W., *J. Electroanal. Chem.*, 95, 217, **1979**.
- [39] Laviron, E., *J. Electroanal. Chem.*, 100, 263, **1979**.
- [40] Laviron, E., en: *Electroanalytical Chemistry*, Bard, A.J. (Ed.), Marcel Dekker Inc., 2, 53, **1982**.
- [41] Stilwell, D.E., Park, S.-M., *J. Electrochem Soc.*, 136, 427, **1989**.
- [42] Tucceri, R.I., Barbero, C., Silber, J.J., Sereno, L., Posadas, D., *Electrochim. Acta*, 42, 919, **1997**.
- [43] Posadas, D., Fonticelli, M.H., Rodríguez Presa, M.J., Florit, M.I., *J. Chem. Phys. B*, 105, 2291, **2001**.

Capítulo V Análisis Voltamperométrico del Envejecimiento

V.1. Variación de la Respuesta Voltamperométrica durante el Envejecimiento

V.2. Envejecimiento a Distintos Potenciales de Espera

V.3. La Velocidad del Envejecimiento en términos de los parámetros del modelo

V.4. El Envejecimiento en Términos de las Interacciones

V.5. Conclusiones Parciales

El fenómeno de envejecimiento de polímeros conductores (*Envejecimiento Electroquímicamente Inducido, EEI*) ha atraído la atención de los investigadores desde hace unos 25 años. Como se mencionara en el **Cap. II**, cuando un electrodo metálico modificado con una película de polímero conductor, es mantenido en un potencial correspondiente al estado reducido durante un cierto tiempo, y luego se realiza un barrido de potencial en el sentido positivo, la respuesta voltamperométrica de este primer barrido de potencial difiere de la correspondiente al estado estacionario [1-10].

Un rasgo característico del *EEI* es la dependencia temporal de muchas de las propiedades del material. Al igual que en el caso del envejecimiento físico de materiales amorfos, durante el *EEI* las variaciones en muchas propiedades son lineales con el logaritmo del tiempo de espera.

Una forma de seguir el *EEI* es a través de las variaciones de la respuesta voltamperométrica del *primer ciclo*. En este capítulo se analizarán estas variaciones en términos del modelo desarrollado en los capítulos anteriores. Según este modelo, la respuesta voltamperométrica tiene una componente faradaica y otra capacitiva. En el **Cap. III** se ha avanzado sobre la descripción del la componente capacitiva, mientras que en el **Cap. IV** se introdujo un modelo para la respuesta faradaica y se desarrolló un método para determinar los parámetros que caracterizan a la respuesta voltamperométrica.

Aquí se utilizará este método para estudiar las variaciones en la respuesta voltamperométrica anódica de los primeros ciclos de potencial luego de diferentes tiempos de espera con el objetivo de cuantificar e interpretar las modificaciones que se producen durante el *EEI*.

V.1. Variación de la Respuesta Voltamperométrica durante el Envejecimiento

Una vez estudiada la respuesta voltamperométrica estacionaria, se decidió emplear el mismo procedimiento para analizar los cambios observados durante el proceso de envejecimiento de la película de polímero.

En primer lugar, se mostrarán detalladamente los resultados obtenidos para una película de Pani de $Q_T(0.45) = 33.3mC.cm^{-2}$, en H_2SO_4 3.7M. Los voltamperogramas fueron analizados con el método descrito en el **Cap. IV** que implica la resolución de la integral de Volterra. En este caso, el estudio se aplicó a la respuesta voltamperométrica anódica obtenida durante el primer barrido de potencial en el sentido de potenciales positivos, luego de distintos tiempos de espera en el potencial de envejecimiento, $E_a = -0.2V$.

La **Fig. V.1** muestra las respuestas de corriente y de la carga voltamperométrica determinadas para cada tiempo de espera.

En la **Fig. V.2** se muestran los valores de C_d y σ como una función del tiempo de envejecimiento. Puede verse que C_d se mantiene prácticamente constante, mientras que σ aumenta en el período de envejecimiento. Dado que se trata siempre de la misma película, y ésta es estable en el medio estudiado, el valor de Q_f^0 aunque desconocido, ha de ser constante. Los resultados anteriores indican entonces que a_f tampoco cambia. Esto también se desprende del hecho de que las j_{cap} son prácticamente constantes. Por otro lado, E_z disminuye durante el proceso de envejecimiento.

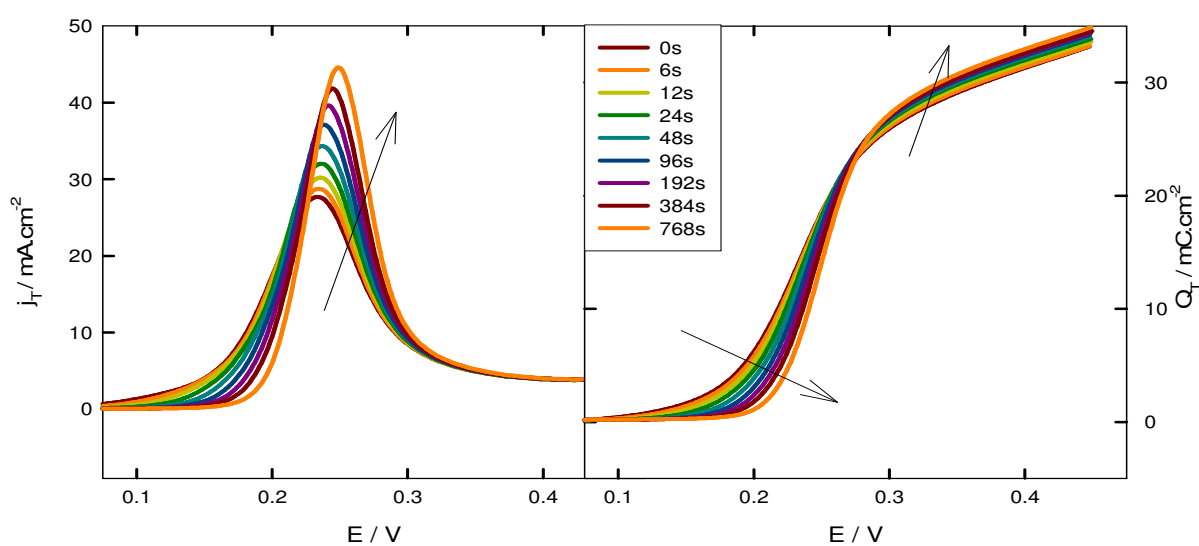


Fig. V.1. Densidad de corriente total (Izq.) y carga voltamperométrica integrada (der.) para los tiempos de espera indicados en la leyenda. Pani en H_2SO_4 3.7M, $Q_T(0.45) = 33.3mC.cm^{-2}$. $E_a = -0.2V$, $v = 0.1V.s^{-1}$.

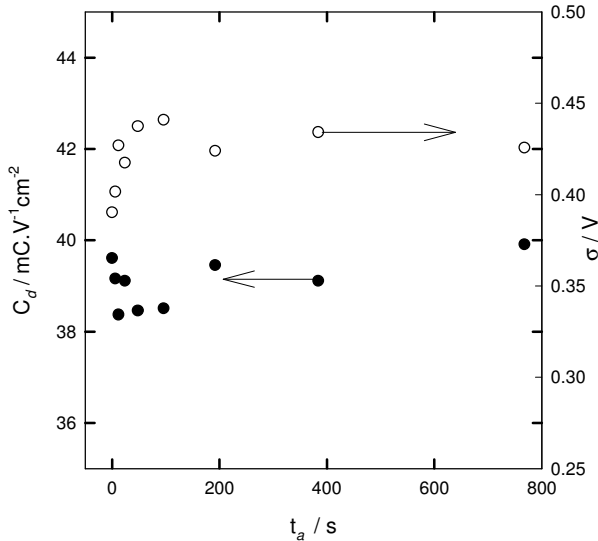


Fig. V.2. Variación temporal de los parámetros capacitivos durante el envejecimiento de la Fig. V.1.

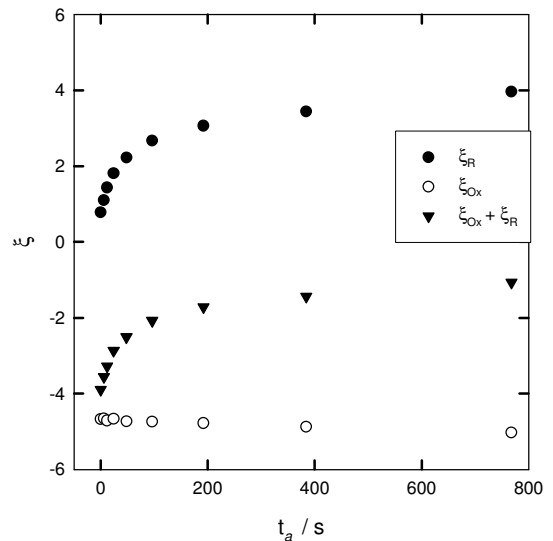


Fig. V.3. Variación temporal de los parámetros de interacción durante el envejecimiento de la Fig.V.1.

En la **Fig. V.3** se muestran los parámetros faradaicos ξ_{Ox}^E , ξ_R^E y $\xi_{Ox}^E + \xi_R^E$ calculados para $E^\ominus = 0.191V$ como una función del tiempo de envejecimiento. El parámetro ξ_{Ox}^E es negativo y se mantiene prácticamente constante a lo largo del envejecimiento, mientras que ξ_R^E es positivo y aumenta a medida que transcurre el envejecimiento. Como $|\xi_{Ox}^E| > |\xi_R^E|$, $\xi_{Ox}^E + \xi_R^E$ es negativo y disminuye en valor absoluto constantemente en el tiempo. La disminución de $|\xi_{Ox}^E + \xi_R^E|$ se traduce en un aumento del n_{ap} (**Fig.V.4**). Esto significa que durante el envejecimiento se angosta la distribución de potenciales formales, resultando en picos faradaicos más altos.

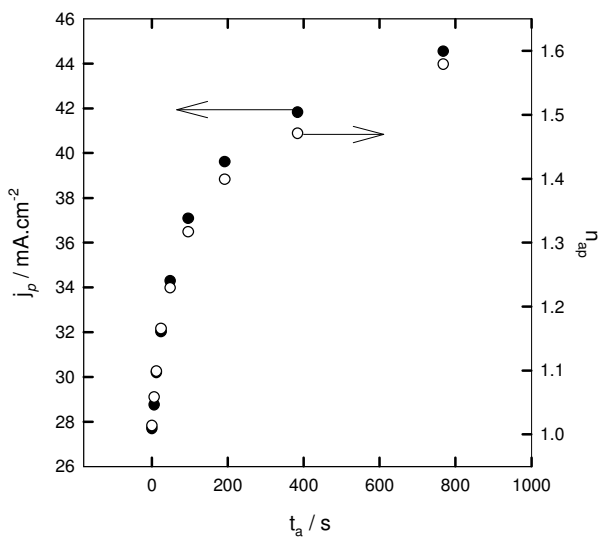


Fig. V.4. Variación temporal de j_p y n_{ap} durante el envejecimiento de la Fig. V.1.

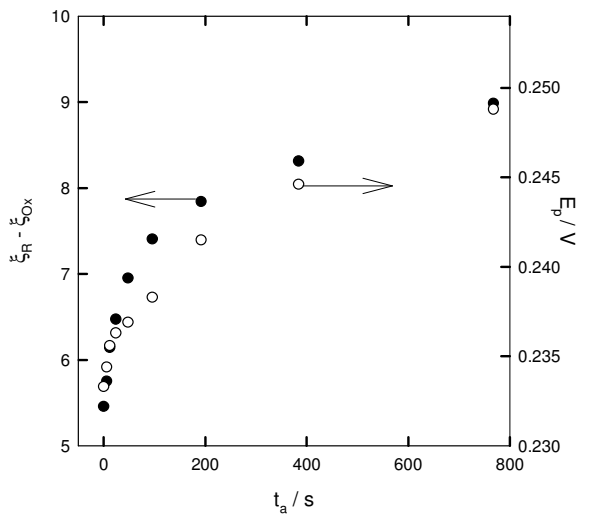


Fig. V.5. Variación temporal de $(\xi_R^E - \xi_{Ox}^E)$ y E_p durante el envejecimiento de la Fig.V.1.

En la **Fig. V.4** se muestran las variaciones de la densidad de corriente de pico y el número aparente de electrones en el mismo gráfico. Del análisis de esta figura se desprende que más allá de la contribución capacitiva, los cambios en la corriente de pico se deben principalmente a las modificaciones de la respuesta faradaica (n_{ap} no depende de la contribución capacitiva). La similitud en las variaciones de la densidad de corriente de pico y del número aparente de electrones puede entenderse si se recuerda la siguiente expresión aproximada presentada en el **Cap. IV**:

$$j_p \approx \nu C_d \left(\frac{1}{2} + \frac{n_{ap} F (E^{\ominus'} + \sigma)}{4RT} \right) \quad \text{(IV.43)}$$

Como el n_{ap} aumenta como consecuencia de un incremento en ξ_R , puede concluirse éste es el parámetro responsable de las variaciones de la corriente de pico, la cual resulta una variable adecuada para seguir el *EEI*.

Los cambios en el potencial de pico pueden analizarse recurriendo a la expresión aproximada encontrada anteriormente:

$$E_p \approx E^{\ominus'} + \frac{RT}{n_{ap} F} \ln \left[\frac{(E^{\ominus'} + \sigma) n_{ap} F + 2RT}{(E^{\ominus'} + \sigma) n_{ap} F - 2RT} \right] \quad \text{(IV.42)}$$

Siendo $n_{ap}(\xi) = \left[\frac{4}{4 - (\xi_{Ox} + \xi_R)} \right] \nu_e$ (IV.32) y $E^{\ominus'} = E^{\ominus} - \frac{RT}{\nu_e F} \frac{(\xi_{Ox} - \xi_R)}{2}$ (IV.38).

De los gráficos anteriores se colige que $(\xi_R - \xi_{Ox})$ aumenta constantemente a medida que avanza el envejecimiento. Como el término logarítmico tiene poco peso sobre el valor del potencial de pico, podría considerarse que la anterior es la principal contribución a los cambios en el potencial de pico experimental. La **Fig. V.5** muestra los cambios en este factor junto con los resultados experimentales para el potencial de pico. Dado que ξ_{Ox} se mantiene prácticamente constante durante el envejecimiento, los cambios en el potencial de pico también pueden atribuirse principalmente a las variaciones del parámetro de interacción ξ_R . Sin embargo, dado que el parámetro capacitivo σ no se mantiene constante, los cambios en la componente capacitiva también podrían tener influencia en el corrimiento del potencial de pico; aunque es dable esperar que este efecto sea pequeño respecto del cambio generado por las modificaciones en los parámetros de interacción.

A partir de los resultados presentados hasta aquí, es posible afirmar que:

- (i) Durante el envejecimiento se produce una disminución de E_Z mientras que el parámetro a_f se mantiene constante. Como consecuencia de esto, la carga capacitiva integrada resulta mayor, lo que conduce a un aumento en la carga voltamperométrica total, $Q_T(E)$, tal como se observa experimentalmente (**Cap. II**).

(ii) Durante el *EEI* se produce un aumento del parámetro de interacción ξ_R , mientras que el parámetro ξ_{Ox} se mantiene aproximadamente constante. Como consecuencia de esto, la distribución de potenciales se hace más angosta y el número aparente de electrones aumenta. Esto también conduce a un incremento de la corriente del pico, que se suma a un aumento de la contribución capacitiva. La variación de ξ_R conlleva a un desplazamiento positivo del potencial del pico.

(iii) Los resultados experimentales muestran que los parámetros j_p , E_p y Q_T ($E \gg E_p$) aumentan durante el *EEI* (**Cap. II**). Además, sus variaciones son proporcionales al logaritmo del tiempo. Los resultados de este capítulo permiten concluir que los cambios en los dos primeros parámetros se deben principalmente a las variaciones de ξ_R . La **Fig. V.6** muestra los valores de ξ_R como una función del tiempo en escala semilogarítmica. La linealidad de este gráfico da cuenta del comportamiento temporal de j_p y E_p (como se discutió más arriba, la corriente de pico también aumenta por un aumento de la contribución capacitiva, pero el efecto es pequeño). Las variaciones en los valores de Q_T pueden atribuirse a una disminución de E_Z , aunque esta dependencia no es directa.

Nótese que j_p depende sólo de $(\xi_{Ox} + \xi_R)$ (**IV.44**), o equivalentemente, de n_{ap} (**IV.43**). Sin embargo, el potencial de pico depende de los parámetros de interacción de una manera más compleja (**IV.27**) (**IV.42**). Esto hace que el potencial de pico no refleje las variaciones en los parámetros de interacción de manera directa. De hecho, muchas veces se observa que mientras que j_p es lineal con el logaritmo del tiempo, E_p muestra ligeros apartamientos de la linealidad (véase, por ejemplo, la **Fig. II.17**).

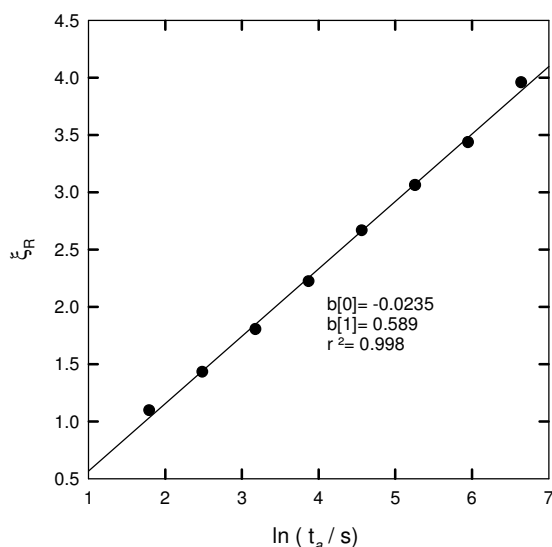


Fig. V.6. Variación del parámetro ξ_R como una función del logaritmo del tiempo de espera durante el envejecimiento de la Fig. V.1.

V.2. Envejecimiento a Distintos Potenciales de Espera

Los resultados anteriores son completamente generales para todos los espesores y medios estudiados. Para estudiar el efecto que tiene el valor del potencial de espera sobre el envejecimiento, se han analizado los voltamperogramas correspondientes a distintos tiempos de espera a varios potenciales diferentes para tres películas de Pani en H₂SO₄. 3.7M. Teniendo en cuenta lo dicho anteriormente, sólo se mostrarán los gráficos semilogarítmicos correspondientes a las variaciones de los parámetros ξ_R , n_{ap} , $(\xi_R - \xi_{Ox})$, C_d y σ .

En primer lugar, puede verse en la Fig. V.7 que independientemente del potencial de espera, el parámetro de interacción ξ_R aumenta constantemente a medida que el polímero envejece. Además, sus variaciones son lineales con el logaritmo del tiempo de envejecimiento. Dado que ξ_{Ox} se mantiene aproximadamente constante, estas variaciones se traducen en un incremento del número aparente de electrones y de la diferencia $(\xi_R - \xi_{Ox})$, como puede verse en las Fig. V.8 y V.9.

Además, tal como se observara al analizar la respuesta estacionaria, a medida que el potencial de espera se hace más negativo, el valor absoluto de ξ_R aumenta, al igual que el número aparente de electrones. Estas diferencias, que se observan en las tres películas estudiadas, se mantienen (e incluso se amplifican) a medida que transcurre el tiempo, por lo que es de suponer que también existirán para tiempos de espera muy grandes, cuando el polímero eventualmente alcance su forma de equilibrio a cada potencial. Ello indicaría que el polímero alcanza estados energéticos diferentes en cada potencial, aún cuando todos los potenciales corresponden a la forma reducida. Las diferencias entre los distintos estados pueden deberse a diferente disposición espacial de las cadenas que conforman el polímero, diferencias en el grado de enlace de protones, de hidratación, diferencias en la cantidad de contraiones en la película, etc.

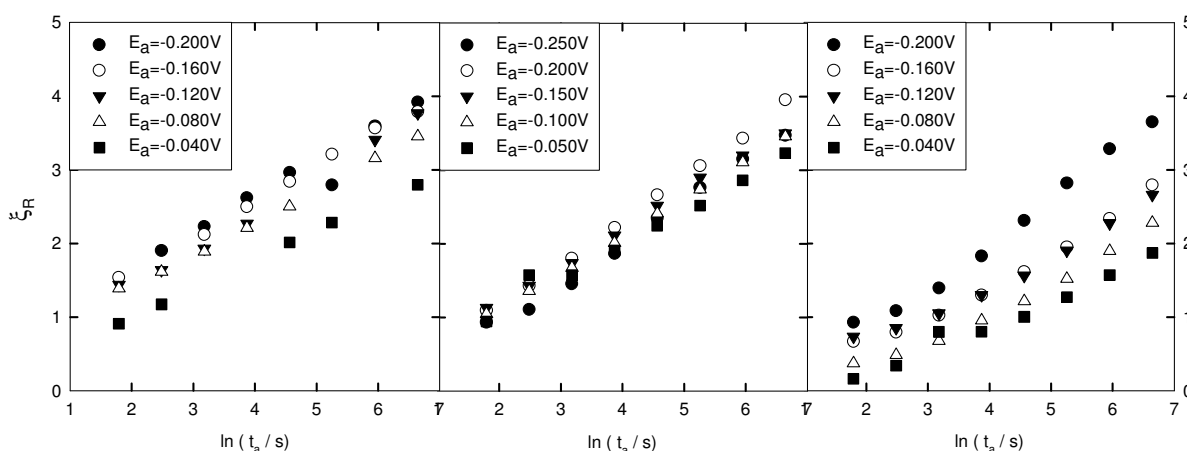


Fig. V.7. Variación de parámetro de interacción ξ_R en función del logaritmo del tiempo de envejecimiento a distintos potenciales (E_a) para tres películas de Pani en H₂SO₄ 3.7M: 21.5mC.cm⁻²(izq.); 33.3 mC.cm⁻²(centro); 92.9mC.cm⁻²(der.).

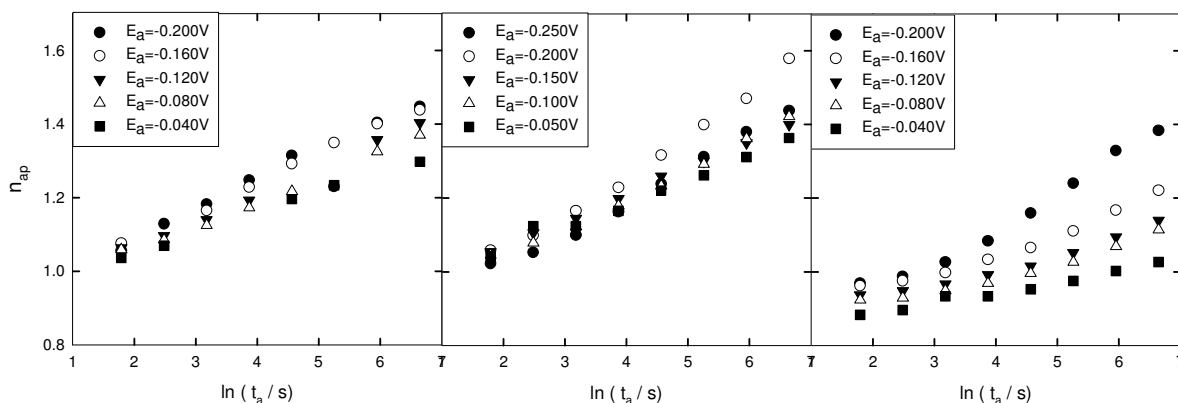


Fig. V.8. Variación del número aparente de electrones en función del logaritmo del tiempo de envejecimiento a distintos potenciales (E_a) para tres películas de Pani en H_2SO_4 3.7M: 21.5mC.cm⁻²(izq.); 33.3mC.cm⁻²(centro); 92.9mC.cm⁻²(der.).

Lo mismo ocurre con la diferencia ($\xi_R - \xi_{Ox}$) a los distintos potenciales de espera para las tres películas. Esta diferencia está relacionada con el potencial de pico voltamperométrico; por lo tanto, es de esperar que el pico aparezca a potenciales cada vez más positivos si se comienza el barrido de oxidación desde potenciales cada vez más negativos.

Finalmente, las **Fig. V.10** y **V.11** muestran el comportamiento de los parámetros capacitivos. La capacidad C_d no muestra variaciones apreciables durante el envejecimiento, lo que permite concluir que el parámetro a_f tampoco cambia. La disminución del parámetro σ , entonces, se debería a un cambio en E_Z . Sin embargo, los cambios en este parámetro tampoco son muy importantes.

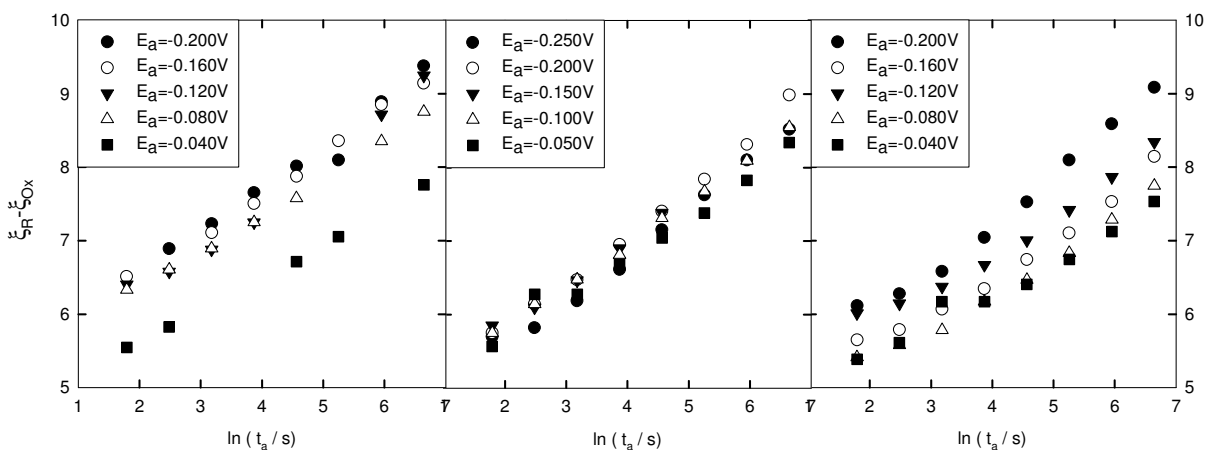


Fig. V.9. Variación de ($\xi_R - \xi_{Ox}$) como una función del logaritmo del tiempo de envejecimiento a distintos potenciales (E_a) para tres películas de Pani en H_2SO_4 3.7M: 21.5mC.cm⁻²(izq.); 33.3mC.cm⁻²(centro); 92.9mC.cm⁻²(der.).

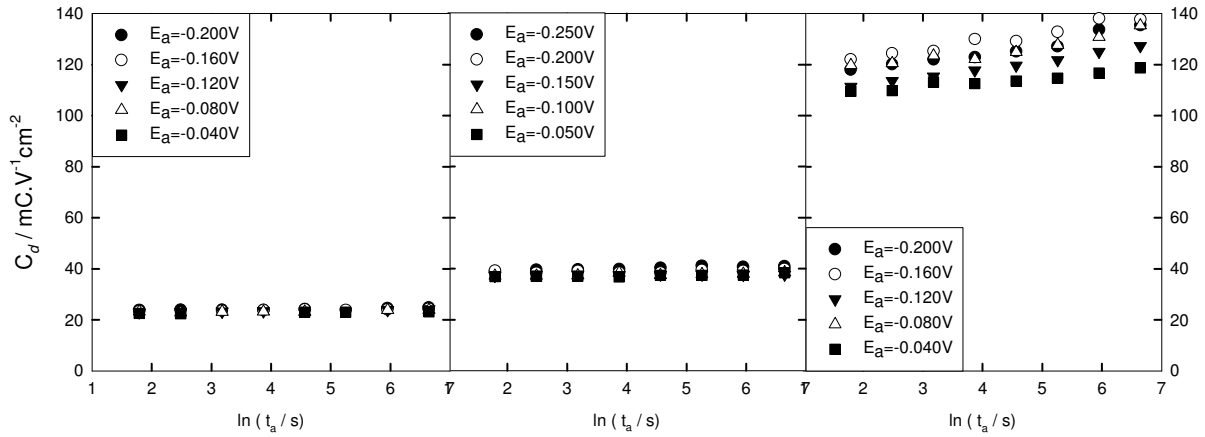


Fig. V.10. Variación de la capacidad C_d en función del logaritmo del tiempo de envejecimiento a distintos potenciales (E_a) para tres películas de Pani en H_2SO_4 3.7M: 21.5 $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ (izq.); 33.3 $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ (centro); 92.9 $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ (der.).

V.3. La Velocidad del Envejecimiento en términos de los parámetros del modelo

Tal como se ha comentado anteriormente (**Cap. II**), la linealidad de los gráficos semilogarítmicos ha llevado a la definición de un parámetro que caracteriza la respuesta temporal de distintas propiedades del material y que algunos autores llaman *velocidad de envejecimiento*. Con este fin, se definen las *velocidades de envejecimiento* en términos de los parámetros ξ_R , n_{ap} y $(\xi_R - \xi_{Ox})$.

$$r(\xi_R) = - \frac{\partial \xi_R}{\partial \ln(t_a)} \tag{V.1}$$

$$r(\xi_R - \xi_{Ox}) = \frac{\partial (\xi_R - \xi_{Ox})}{\partial \ln(t_a)} \tag{V.2}$$

$$r(n_{ap}) = \frac{\partial n_{ap}}{\partial \ln(t_a)} \tag{V.3}$$

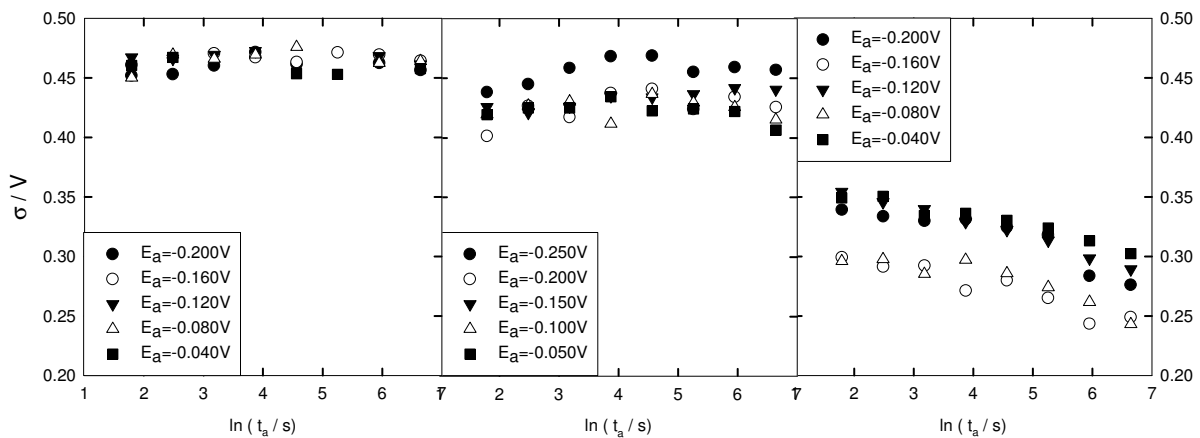


Fig. V.11. Variación del parámetro σ en función del logaritmo del tiempo de envejecimiento en distintos potenciales de espera (E_a) para tres películas de Pani en H_2SO_4 3.7M: 21.5 $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ (izq.); 33.3 $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ (centro); 92.9 $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ (der.).

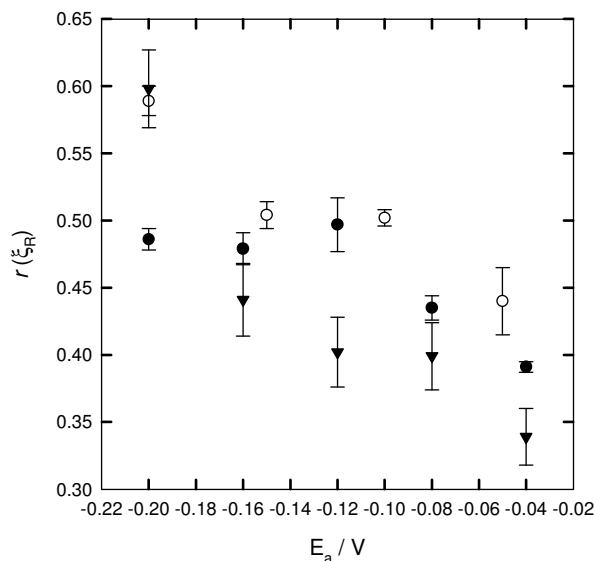


Fig. V.12. Velocidad de envejecimiento en términos del parámetro de interacción ξ_R en función del potencial de espera. (●) $21.5\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$; (○) $33.3\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$; (▼) $92.9\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$

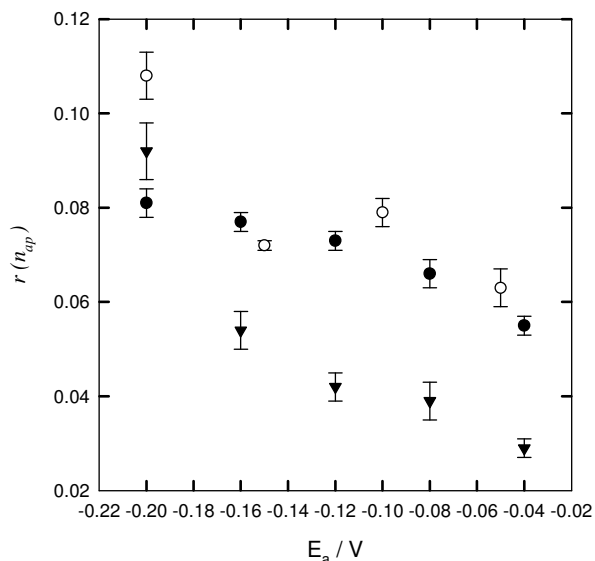


Fig. V.13. Velocidad de envejecimiento en términos del número aparente de electrones en función del potencial de espera. (●) $21.5\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$; (○) $33.3\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$; (▼) $92.9\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$

Estas velocidades corresponden a las pendientes de los gráficos anteriores. Dado que todos los parámetros son adimensionales, las velocidades también lo son. Las **Fig. V.12 a V.14** muestran estas velocidades para las tres películas. Las barras representan los errores en la pendiente determinada por regresión lineal.

Como puede verse, todas las velocidades aumentan a medida que el potencial de espera se hace más negativo y no presentan una variación marcada con el espesor de las películas de polímero.

Ya se ha advertido que n_{ap} y j_p presentan un comportamiento temporal muy similar para la película de $33.3\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante el envejecimiento en -0.2V . Este resultado también es válido para las demás películas y potenciales de espera. Por este motivo, resulta interesante comparar la velocidad $r(n_{ap})$

con aquella definida en términos de la corriente de pico en el **Cap. II**

$$r_a^j = \frac{1}{j_{p,0}} \frac{\partial j_p}{\partial \ln(t_a)} \tag{II.1}$$

Donde $j_{p,0}$ es la densidad de corriente de pico correspondiente al voltamperograma estacionario.

La **Fig. V. 15** muestra la correspondencia entre ambas velocidades, mostrando que existe una clara correlación entre ellas. Esto significa que el análisis del envejecimiento en términos de la corriente de pico refleja principalmente los cambios en la componente faradaica de la corriente y por lo tanto, da una idea de las modificaciones de las interacciones entre centros rédox y de la distribución de potenciales formales del polímero.

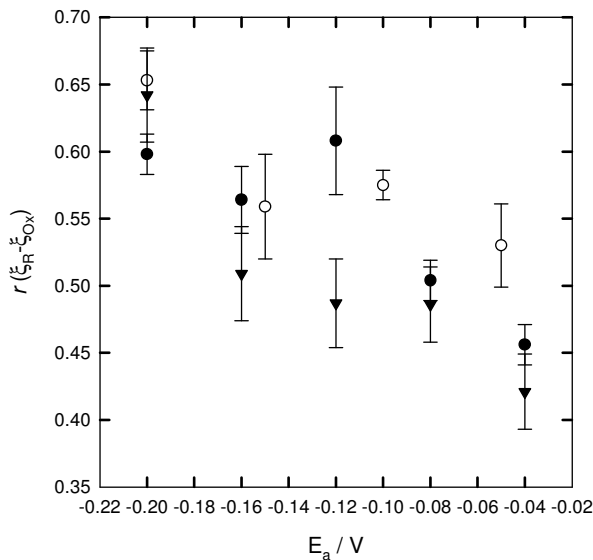


Fig. V.14. Velocidad de envejecimiento en términos de $r(\xi_R - \xi_{Ox})$ en función del potencial de espera. (●) 21.5mC.cm⁻²; (O) 33.3mC.cm⁻²; (▼) 92.9mC.cm⁻².

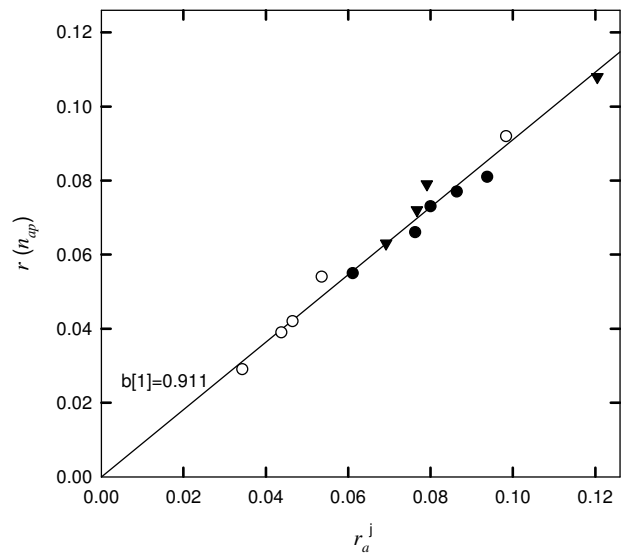


Fig. V.15. Correlación entre las velocidades de envejecimiento definidas en términos de n_{ap} y de j_p . (●) 21.5mC.cm⁻²; (O) 33.3mC.cm⁻²; (▼) 92.9mC.cm⁻².

Los resultados obtenidos a los distintos potenciales de espera permiten sacar algunas conclusiones adicionales sobre el proceso de envejecimiento seguido por voltamperometría cíclica.

- (i) El efecto del límite negativo del barrido de potencial encontrado al analizar la respuesta voltamperométrica estacionaria se amplifica a medida que transcurre el *EEI*.
- (ii) La variación de los parámetros que describen la respuesta faradaica es lineal con el logaritmo del tiempo, para todos los potenciales de espera y espesores de polímero estudiados. Esto permite definir una velocidad de envejecimiento para cada parámetro. Estas velocidades resultan mayores cuando más negativo en el potencial de envejecimiento.
- (iii) La velocidad de envejecimiento en términos del número aparente de electrones correlaciona de manera lineal con la velocidad definida en términos de la corriente de pico. Esto indicaría que ambos parámetros reflejan el mismo efecto: un cambio en las interacciones entre los sitios rédox en la forma reducida del polímero, y por lo tanto, en la energía libre del material.

V.4. El Envejecimiento en Términos de las Interacciones

Se retomarán algunas ideas del **Apéndice IV.4** para analizar los resultados de los cambios en los factores que tienen en cuenta las interacciones durante el envejecimiento. Se ha supuesto que las interacciones contribuyen de manera aditiva a la energía libre de Helmholtz, es decir,

$$A = A_0 + A_{int}, \tag{IV.4.22}$$

donde A_0 es la energía libre en ausencia de interacciones entre los centros

$$A_0 = U_0 - TS_{config} \quad (\text{IV.4.23})$$

Siendo U_0 la energía interna sin tener en cuenta la contribución de las energías de interacción entre sitios y S_{config} es la entropía del sistema en ausencia de interacciones. Como se ha supuesto una distribución aleatoria (Aprox. de Bragg-Williams), esta entropía es la misma que en presencia de las interacciones consideradas. Además, se ha definido

$$A_{int} = \bar{E}_{int} \cdot A \quad (\text{IV.4.24})$$

Donde A es el área del electrodo base y \bar{E}_{int} es la energía libre por unidad de área debida a la existencia de interacciones entre los centros, que viene dada por

$$\bar{E}_{int} = \frac{1}{2} \Gamma_T \left(N_{Av} c (\epsilon_{OO} x_{Ox}^2 + 2\epsilon_{OR} x_{Ox} x_R + x_R^2 \epsilon_{RR}) \right) \quad (\text{IV.4.21})$$

Por lo tanto, la energía libre del sistema resulta

$$A = U_0 - TS_{config} + \bar{E}_{int} \cdot A = U_0 - TS_{config} + \frac{1}{2} n_T \left(N_{Av} c (\epsilon_{OO} x_{Ox}^2 + 2\epsilon_{OR} x_{Ox} x_R + x_R^2 \epsilon_{RR}) \right) \quad (\text{V.4})$$

Así, la energía libre por mol de centros rédox será

$$A_m = U_{m,0} - TS_{m,config} + \frac{1}{2} \left(N_{Av} c (\epsilon_{OO} x_{Ox}^2 + 2\epsilon_{OR} x_{Ox} x_R + x_R^2 \epsilon_{RR}) \right) \quad (\text{V.5})$$

En el caso del polímero reducido, esto equivale a

$$A_{m,R} = U_{m,0,R} - TS_{m,config,R} + \frac{1}{2} N_{Av} c \epsilon_{RR} \quad (\text{V.6})$$

Además, como se ha definido

$$\epsilon_{RR}^* = \frac{1}{2} N_{Av} c \epsilon_{RR} \quad (\text{IV.4.32})$$

La ecuación (V.6) puede escribirse

$$A_{m,R} = U_{m,0,R} - TS_{m,config,R} + \epsilon_{RR}^* \quad (\text{V.7})$$

ϵ_{RR}^* puede escribirse en términos de los parámetros de interacción

$$\epsilon_{RR}^* = \frac{(\xi_{Ox} - \xi_R)}{2} RT + \epsilon_{OO}^* \quad (\text{V.8})$$

Donde se han utilizado las definiciones de los parámetros de interacción del **Cap. IV**

$$\xi_R = -\frac{c N_{Av} (\epsilon_{RR} - \epsilon_{OR})}{RT} \quad (\text{IV.4.53})$$

$$\xi_{Ox} = -\frac{c N_{Av} (\epsilon_{OO} - \epsilon_{OR})}{RT} \quad (\text{IV.4.54})$$

Por lo tanto,

$$A_{m,R} - U_{m,0,R} + TS_{m,config,R} = \frac{1}{2} RT (\xi_{Ox} - \xi_R) + \varepsilon_{OO}^* \quad (\text{V.9})$$

Considerando que la energía de interacción de los centros oxidados no cambia durante el envejecimiento, la diferencia $(\xi_{Ox} - \xi_R)$ es una medida de los cambios en la contribución de las interacciones a la energía libre de Helmholtz de la forma reducida.

Los resultados experimentales muestran que, independientemente del potencial de envejecimiento o del espesor del film, la diferencia $(\xi_R - \xi_{Ox})$ aumenta constantemente a medida que el polímero envejece (**Fig. V.10**). Esto indica que la contribución de las interacciones a la energía libre disminuye constantemente en el tiempo. Además, se ha encontrado que estas variaciones son lineales con el logaritmo del tiempo de espera.

Tal como se comentara en el **Cap. II**, los cambios lineales con el logaritmo del tiempo de espera pueden ser interpretados mediante una cinética del tipo de Elovich, que en este caso podría expresarse como,

$$\frac{\partial (\xi_R - \xi_{Ox})}{\partial t} = k_o \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{V.10})$$

$$\text{con } \Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \beta' (\xi_R - \xi_{Ox})$$

Pero, a partir de la ecuación (**V.8**), se tiene que $(\xi_R - \xi_{Ox}) = \frac{2(\varepsilon_{OO}^* - \varepsilon_{RR}^*)}{RT}$. Por lo tanto,

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \beta' \frac{2(\varepsilon_{OO}^* - \varepsilon_{RR}^*)}{RT} \quad (\text{V.11})$$

Esta ecuación indica que la energía de activación del proceso de envejecimiento es lineal con la contribución de las interacciones a la energía total del sistema. Esto significa que

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger - \frac{2\beta'}{RT} (A_{m,R} - U_{m,0,R} + TS_{m,config,R} - \varepsilon_{OO}^*) \quad (\text{V.12})$$

Ecuación que indica una relación lineal entre la energía de activación y la energía del sistema. Esta relación tiene especial sentido en los procesos de envejecimiento o relajación. La fuerza impulsora de estos procesos es el desequilibrio alcanzado por aplicación de una perturbación. El sistema adquiere entonces una energía libre mayor a la que le correspondería a la situación de equilibrio en las mismas condiciones experimentales. Cuanto mayor es el desequilibrio (es decir, cuanto mayor es la diferencia de energía libre con la forma de equilibrio), mayor es esta fuerza impulsora y menor resulta la energía de activación. Una vez perturbado, el sistema evoluciona en la dirección de disminución de su energía libre. Así, la fuerza impulsora disminuye, lo que se traduce en un aumento de la energía de activación.

V.5. Conclusiones Parciales

Si bien se han ido comentado algunas conclusiones a lo largo del capítulo, aquí pueden remarcarse algunas cuestiones referidas a los cambios que genera el *EEI* y que son reflejados a través de variaciones de la respuesta voltamperométrica del *primer ciclo*.

El parámetro ξ_{Ox} se mantiene prácticamente constante durante el *EEI*; mientras que el parámetro ξ_R aumenta a medida que transcurre el envejecimiento. Por otro lado, $\xi_{Ox} + \xi_R$ es negativo y disminuye en valor absoluto constantemente en el tiempo. A su vez, la disminución de $|\xi_{Ox} + \xi_R|$ se traduce en un aumento del n_{ap} , que se aproxima al valor de $\nu_e = 2$. Estos hechos ponen de manifiesto que durante el *EEI* se angosta la distribución de potenciales formales, resultando en picos faradaicos más altos.

Asimismo, puede observarse que el producto $a_f Q_f^0$ se mantiene constante durante el *EEI*. El aumento de la carga voltamperométrica es entonces atribuible, en el marco de este modelo, a una disminución del parámetro E_z .

Desde hace muchos años el estudio del *EEI* se ha realizado en términos de la corriente de pico, pero las variaciones en este parámetro (que, sin duda, son reflejo de los cambios que suceden durante el *EEI*) no han sido atribuidas a ninguna causa en particular y, en este sentido, carecen de significado físico. Los resultados mostrados en este capítulo permiten concluir que el aumento en la densidad de corriente de pico se debe fundamentalmente a un angostamiento de la distribución de potenciales formales como consecuencia de la disminución de energía libre del material en el estado reducido. Esta conclusión no depende del modelo utilizado para la componente faradaica y, por lo tanto, revaloriza el empleo de la corriente del pico voltamperométrico para seguir el *EEI* al aportarle un significado físico concreto.

Ahora bien, en el caso particular del modelo de interacciones, el angostamiento de la distribución de potenciales formales puede explicarse mediante cambios en las energías de interacción entre los centros rédox.

Finalmente, cabe mencionar que los cambios que sufre el material a lo largo del *EEI* son sin duda complejos y no se pretende en este trabajo reducirlos sólo a variaciones en las interacciones entre sitios rédox. Por el contrario, los cambios en los parámetros voltamperométricos son el reflejo del proceso como un todo y dan cuenta de la disminución de la energía libre del material a lo largo del *EEI*. Sin embargo, el análisis del proceso de envejecimiento a la luz de un modelo sencillo de interacciones permite relacionar los cambios voltamperométricos con la energía del sistema y evaluar el efecto de estos cambios en términos de parámetros de interacción.

Referencias

- [1] Genoud, F., Guglielmi, M., Nechtschein, M., Genies, E., Salmon, M., *Phys. Rev. Lett.*, 55, 118, **1985**.
- [2] Nechtschein, M., Devreux, F., Genoud, F., Vieil, E., Pernaut, J.M., Genies, E., *Synth. Met.*, 15, 59, **1986**.
- [3] Villeret, B., Nechtschein, M., *Phys. Rev. Lett.*, 63, 1285, **1989**.
- [4] Odin, C., Nechtschein, M., *Phys. Rev. Lett.*, 67, 1114, **1991**.
- [5] Odin, C., Nechtschein, M., Hapiot, V., *Synth. Met.*, 47, 329, **1992**.
- [6] Inzelt, G., *Electrochim. Acta*, 34, 83, **1989**.
- [7] Kalaji, M., Nyholm, L., Peter, L.M., *J. Electroanal. Chem.*, 313, 271, **1991**.
- [8] Tang, H., Kitani, A., Shiotani, M., *J. Electroanal. Chem.*, 396, 377, **1995**.
- [9] Fraoua, K., Delamar, M., Andrieux, C.P., *J. Electroanal. Chem.*, 418, 109, **1996**.
- [10] Rodríguez Presa, M.J., Florit, M.I., Posadas, D., *J. Electroanal. Chem.*, 482, 117, **2000**.

Parte 2

El Envejecimiento Estudiado por Otras Técnicas

Capítulo VI Envejecimiento y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

VI.1. La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

VI.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Polímeros Conductores

VI.3. Experimental

VI.3.1 Síntesis de las Películas de Polianilina

VI.3.2. Medidas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

VI.4. Resultados Experimentales

VI.4.1. La Impedancia del Estado Reducido

VI.4.2. La Naturaleza de la Impedancia del Estado Reducido

VI.4.2. 1. Dependencia con el Espesor de las Películas

VI.4.2. 2. Dependencia con la Concentración del Electrolito Soporte

VI.4.2. 3. Dependencia de la Respuesta de Impedancia con el Potencial

VI.4.2. 4. Ajuste de los resultados de Impedancia en función del Potencial

VI.4.3. Análisis de la respuesta de EIS del estado reducido

VI.5. El Envejecimiento en la Respuesta de Impedancia

VI.5.1. Resultados

VI.5.2. Interpretación de los Resultados

VI.6. Conclusiones Parciales

En los capítulos anteriores se ha estudiado la respuesta voltamperométrica de Pani y se la ha relacionado con el fenómeno de envejecimiento. En este capítulo, se utiliza otra técnica electroquímica para estudiar este fenómeno: la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Como una primera etapa del análisis, se estudia la respuesta de impedancia de películas de Pani en el estado reducido, con el fin de determinar qué tipo de información provee la técnica sobre el comportamiento de las películas en ese estado. Finalmente, las medidas de impedancia se utilizan para monitorizar los cambios ocurridos en el polímero a medida que envejece.

VI. 1. La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por su sigla en inglés) es una técnica que se basa en la aplicación de una perturbación sinusoidal de potencial (de baja amplitud y frecuencia variable) al electrodo de trabajo. La corriente que pasa por la celda como consecuencia de esta perturbación es también una sinusoidé¹, pero de diferente amplitud y en general, desfasada de la señal de perturbación. El análisis de la señal de salida (la corriente) permite obtener la impedancia del sistema, y de ella, información de los procesos que ocurren en el electrodo. Dado que suelen analizarse los resultados en todo un intervalo de frecuencias de perturbación, se habla de espectroscopia.

La utilización de una frecuencia variable permite obtener información sobre los *tiempos característicos* de los procesos que ocurren en el sistema. Este conocimiento permite formarse una idea del tipo de proceso molecular involucrado. Es así que, por ejemplo, el tiempo característico (tiempo de vida media) de una reacción química de primer orden es directamente la inversa de la constante de velocidad de la reacción, que es la frecuencia característica.

La Presentación de los Resultados

Suelen emplearse dos tipos de representaciones gráficas de los resultados de EIS: los diagramas de Nyquist (análogos a los de Cole-Cole utilizados para la representación de la permitividad dieléctrica de materiales, también llamados diagramas de Argand por ser una representación en el plano complejo) y los diagramas de Bode. Los primeros consisten en una representación de la componente imaginaria (en cuadratura) como una función de la componente real (en fase) de la impedancia para cada frecuencia; esto es, se representan puntos para cada frecuencia medida en el plano complejo (o de Nyquist). En el segundo caso, se representan el logaritmo del módulo de la impedancia, y la fase como funciones del logaritmo de la frecuencia de medida. Si bien ambas representaciones tienen información equivalente, dependiendo del aspecto que se quiera resaltar, suele emplearse una u otra. En este capítulo, se emplearán ambos tipos de representación de los resultados experimentales.

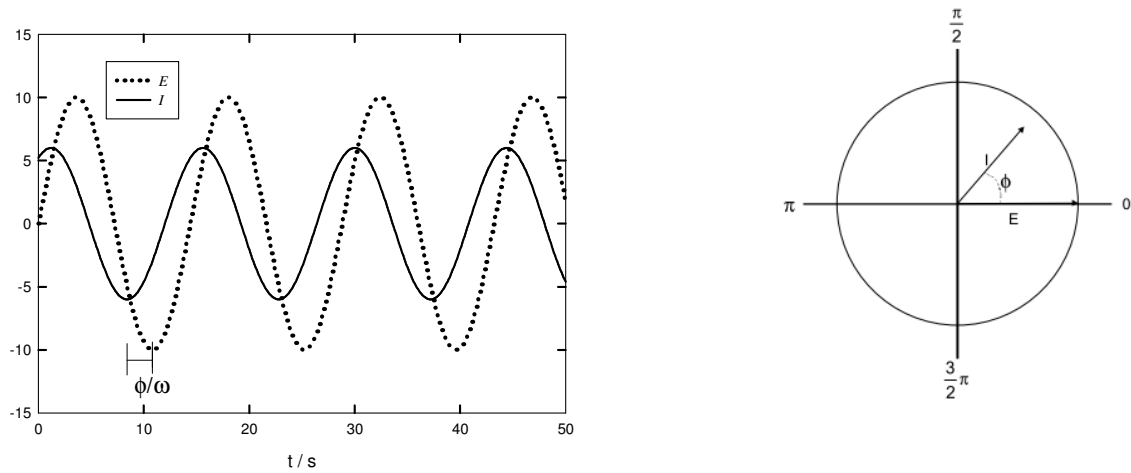
La Impedancia

En lo que sigue se presentará una breve explicación de los fundamentos de la medida de impedancia, haciendo referencia a los componentes de los circuitos equivalentes más utilizados en medidas electroquímicas.

Supóngase que la perturbación de potencial aplicada al sistema es una señal sinusoidal que puede escribirse como

$$E = E_0 \text{sen}(\omega t) \tag{VI.1}$$

¹ Siempre que la dependencia entre el potencial y la corriente sea lineal.



Esquema VI. 1. Funciones alternas para el potencial y la corriente (izq.). En este caso, $E_0 = 10$, $I_0 = 6$, $\omega = 25s^{-1}$, $\phi = \pi / 3$. Fasores de corriente y potencial separados un ángulo ϕ (der.).

Donde $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular. Si la relación entre la corriente y el potencial es lineal (es decir, la perturbación es lo suficientemente pequeña como para considerar lineal la relación corriente-potencial de la curva de polarización), entonces la corriente que pasa por el electrodo es también una función sinusoidal de la misma frecuencia, que puede representarse por

$$I = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \tag{VI.2}$$

Donde ϕ es la diferencia de fase entre el potencial y la corriente (**Esquema VI.1**).

Las funciones alternas pueden ser representadas a través de vectores (fasores) [1]. En el **Esquema VI.1** (der.) se han representado los fasores correspondientes a la corriente y el potencial.

Uno de los fasores, usualmente el potencial, se toma como referencia y el ángulo de fase se mide respecto de él. Dado que los fasores rotan a la misma frecuencia, la relación entre ambos se mantiene inalterada.

En circuitos simples de corriente continua, la resistencia puede definirse a través de la Ley de Ohm como una relación entre la corriente y el potencial,

$$E = IR \tag{VI.3}$$

La impedancia, Z , es un concepto más general que el de resistencia, que permite mantener la misma relación funcional, pero resulta aplicable también a circuitos de corriente alterna

$$E = IZ \tag{VI.4}$$

Dado que ambas funciones pueden ser representadas por vectores en el plano (fasores), la impedancia resulta ser también un vector. Tomando como referencia el fasor potencial (colocándolo sobre el eje de abscisas), el correspondiente a la corriente puede definirse a través del número complejo que representa el extremo del vector en el plano. Es decir, la corriente resulta un número complejo, cuya componente real, I_r , (en fase con el potencial) es la proyección del fasor en el eje de

abscisas y cuya componente imaginaria, I_i , (en cuadratura con el potencial) es la proyección en el eje de ordenadas.

Dada la relación anterior **(VI.4)**, la impedancia puede representarse con un número complejo que viene dado por

$$Z = \frac{E}{I_r + iI_i} \quad \text{(VI.5)}$$

Donde i es la unidad imaginaria ($i^2 = -1$).

$$Z = \frac{E}{I_r + iI_i} = E \frac{I_r - iI_i}{I_r^2 + I_i^2} = \frac{I_r E}{(I_0)^2} - \frac{EI_i}{(I_0)^2} i = Z_r + Z_i i \quad \text{(VI.6)}$$

Usualmente la componente real de la impedancia suele designarse Z_p (prima), y la componente imaginaria, Z_s (segunda). Aquí se empleará esta nomenclatura.

Circuito Equivalente

Comúnmente, la respuesta de un sistema real se modela en términos de elementos de un circuito eléctrico, el *circuito equivalente*. Así, los resultados experimentales de impedancia son ajustados para determinar los valores numéricos de los parámetros que caracterizan a los elementos del circuito. En la mayoría de los casos, es posible dar una explicación física de la existencia de cada elemento en el circuito y los valores determinados permiten calcular parámetros físicos del proceso de electrodo (constantes de velocidad, conductividades, parámetros geométricos, etc.).

En general los resultados de impedancia se explican a través del circuito más sencillo que permite ajustar los resultados experimentales; a menos que por observaciones independientes se tenga certeza de que deban incluirse otros elementos.

A continuación se analiza brevemente la respuesta de impedancia de elementos simples.

Resistencia

Considérese el circuito formado únicamente por una resistencia, R . En este caso, es válida la ley de Ohm y resulta

$$\frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{R} = I = I_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{(VI.7)}$$

Dado que no existe diferencia de fase, el fasor corriente es co lineal con el potencial. La impedancia puede representarse entonces por un número real, equivalente a la resistencia $Z = R$.

Capacidad

Si el elemento del circuito es una capacidad, se cumple que

$$I = C \frac{dE}{dt} \quad (\text{VI.8})$$

Por lo tanto

$$I = \omega CE_0 \cos(\omega t) = \omega CE_0 \text{sen}(\omega t + \pi/2) \quad (\text{VI.9})$$

El fasor corriente difiere del potencial en $\phi = \pi/2$; o sea, es ortogonal. La impedancia del sistema resulta entonces representada por un número imaginario puro, es decir,

$$Z = \frac{1}{\omega C} i \quad (\text{VI.10})$$

Suele definirse la reactancia capacitiva como $X_C = \frac{1}{\omega C}$.

Circuitos RC

Al igual que sucede con las resistencias, la impedancia resultante de la combinación de dos elementos en serie es la suma de las de cada uno de ellos, mientras que en la combinación en paralelo, deben sumarse las inversas. Muchas veces es conveniente trabajar con la admitancia, Y , que es la inversa de la impedancia. En este último caso para la combinación en paralelo, entonces, las admitancias resultan aditivas.

Considérese un circuito formado por una resistencia y una capacidad asociadas en serie. En este caso,

$$Z_{RC,serie} = R + \frac{1}{\omega C} i \quad (\text{VI.11})$$

Mientras que cuando se asocian en paralelo,

$$Z_{RC,par}^{-1} = R^{-1} + \left(\frac{1}{\omega C} i \right)^{-1}$$

$$Z_{RC,par} = \frac{RX_C^2}{X_C^2 + R^2} + \frac{X_C R^2}{X_C^2 + R^2} i \quad (\text{VI.12})$$

Los diagramas de Nyquist y Bode para un circuito RC se muestran en la **Fig. VI.1**.

Elemento de Fase Constante

Un elemento de fase constante (EFC) es un elemento del circuito equivalente no intuitivo, que ha sido introducido a partir de los resultados experimentales hallados en ciertos sistemas reales. En estos sistemas, los diagramas de Nyquist presentan semicírculos cuyo centro no se encuentra en el eje x , sino por debajo de él. Estos semicírculos han sido atribuidos a numerosos fenómenos, dependiendo de la naturaleza del sistema estudiado. Como se comentara en el **Cap. III**, la más común de las explicaciones es que alguna propiedad del sistema no es homogénea o existe una distribución o dispersión del valor de alguna propiedad física.

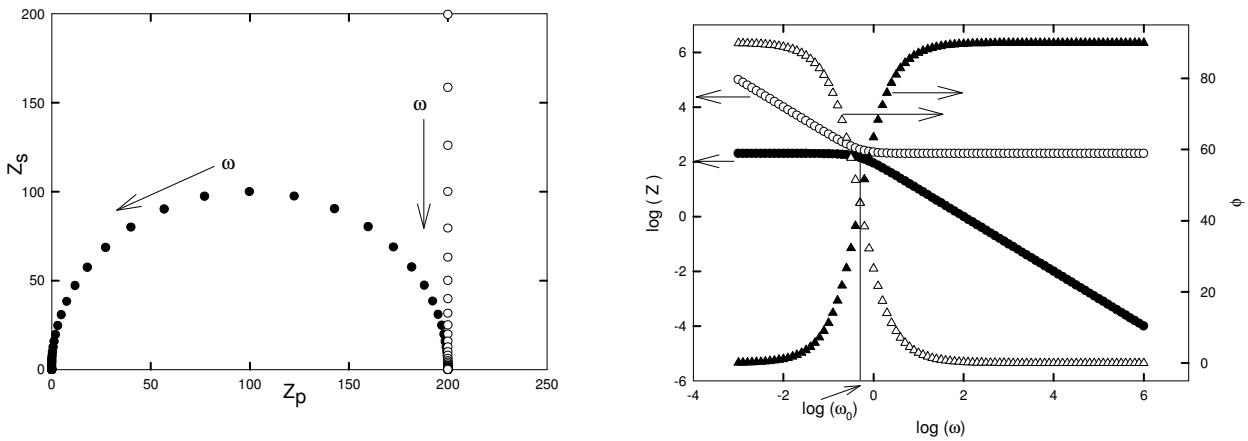


Fig. VI. 1. Diagramas de Nyquist (izq., las flechas indican el sentido de aumento de la frecuencia) y Bode (der.) para un circuito RC, $R = 200$, $C = 0.01$. Los símbolos blancos corresponden a la combinación en serie y los negros, en paralelo. Aquí, $\omega_0 = 1/RC$ es la frecuencia característica del sistema.

Matemáticamente, la impedancia de un EFC se expresa según

$$Z_{EFC} = \frac{1}{Y_0 \omega^n i^n} \tag{VI.13}$$

Donde Y_0 y n son constantes. Obsérvese que Y_0 corresponde a $(C_0)^n$ en la expresión presentada en el **Cap. III**. Una expresión equivalente es

$$Z_{EFC} = \frac{1}{Y_0 \omega^n [\cos(n\pi/2) + \text{sen}(n\pi/2)i]} = \frac{\cos(n\pi/2)}{Y_0 \omega^n} - \frac{\text{sen}(n\pi/2)}{Y_0 \omega^n} i \tag{VI.14}$$

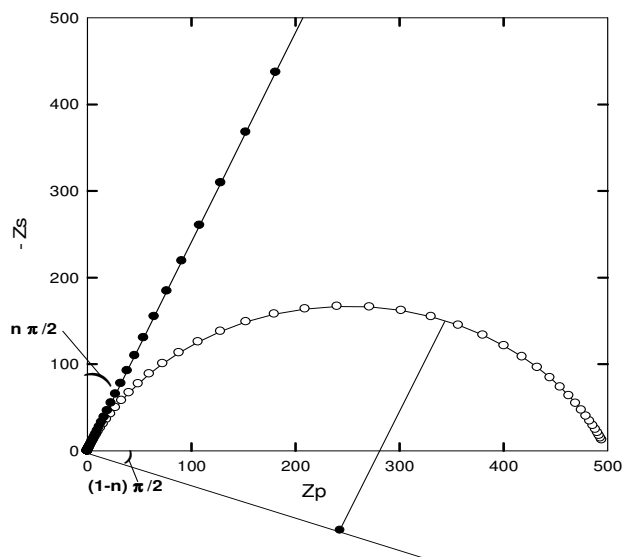


Fig. VI.2. Diagramas de Nyquist de un elemento de fase constante de $Y_0 = 0.01$, $n = 0.75$ (●) y del mismo EFC asociado en paralelo a una resistencia $R = 500$ (○).

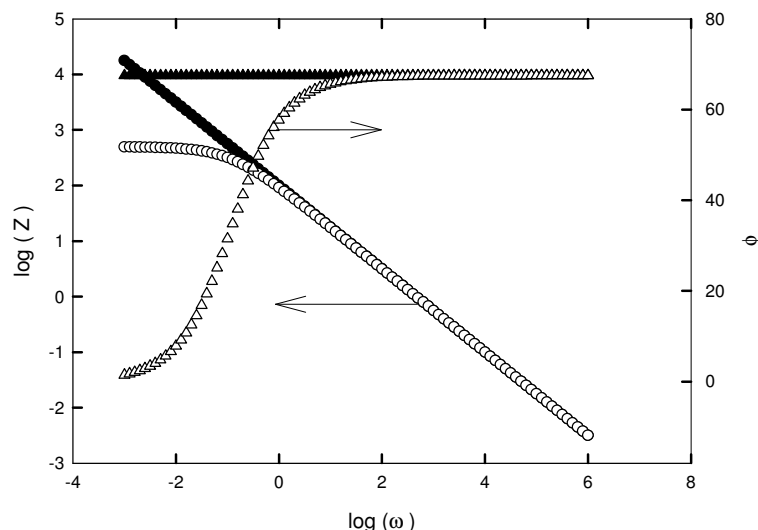


Fig. VI.3. Diagramas de Bode de los datos de la Fig. VI.2. Los símbolos negros corresponden a un circuito constituido sólo por un EFC y los blancos a un EFC asociado en paralelo a una resistencia. Los triángulos representan la fase y los círculos, el $\log(Z)$.

Una consecuencia directa de esta definición, es que la fase es independiente de la frecuencia (de allí su nombre) y se expresa como

$$\phi = \arctg\left(\frac{Z_s}{Z_p}\right) = -\frac{n\pi}{2} \tag{VI.15}$$

En la **Fig. VI. 2.** se representan los diagramas de Nyquist correspondientes a un EFC con $n = 0.75$ y a un EFC conectado en paralelo a una resistencia. En el segundo caso, el centro del semicírculo se encuentra sobre un eje que está por debajo del eje x , formando un ángulo $(1-n)\pi/2$ con éste. Los correspondientes diagramas de Bode se muestran en la **Fig. VI.3.** Una posible explicación física de la aparición de un elemento de fase constante en el circuito equivalente de un sistema electroquímico es la rugosidad del electrodo. Para una superficie rugosa fractal, la dimensión fractal, D , se encuentra entre 2 y 3. Se ha probado que para estos electrodos, la impedancia interfacial (resistencia de transferencia electrónica o capacidad de doble capa) se ve modificada por un exponente $n = 1/(D-1)$ [2]. Para una superficie plana ($n = 1$), esto se reduce a una capacidad.

Otra posible explicación es la existencia de una distribución de velocidades de reacción sobre la superficie. Esto es factible en electrodos policristalinos, en los que existe una distribución de sitios activos (con energías de activación variables). Así, por ejemplo, se ha demostrado que para un electrodo de carbón vítreo, el exponente del EFC correlaciona con la fracción de bordes de planos de orientación y no con la dimensión fractal de la superficie [3].

Una tercera posible explicación está relacionada con la variación del espesor o composición de un recubrimiento del electrodo. Por ejemplo, si la conductividad del seno (*bulk conductivity*) de un recubrimiento cambia con la distancia desde la superficie del electrodo, el espectro de impedancia resultante está relacionado con el de un EFC [4].

Finalmente, la presencia de exponentes fraccionarios también se relaciona con inhomogeneidades en la distribución de corrientes en el sistema de medida (poros, efectos de borde, etc.) [5].

VI.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Polímeros Conductores

La respuesta de impedancia de los polímeros conductores derivados de arilaminas sustituidas ha sido extensamente estudiada [6-24]. Sin embargo, la mayoría de los trabajos se refieren al estado de semioxidación (esmeraldina), en el cual el polímero es conductor y presenta muchas propiedades que lo hacen interesante desde el punto de vista de sus aplicaciones. La forma reducida, en cambio, ha recibido escasa atención [11,12,16].

Por otro lado, el fenómeno de *EEI*, propio del estado reducido, ha sido estudiado por numerosas técnicas entre las que se encuentran medidas electroquímicas [25-27], cambios de volumen [28], espectroelectroquímica UV-vis [29-32], XPS [33], espectroscopia de resonancia de espín electrónico (ERS) [34], etc. Si bien se han empleado técnicas de perturbaciones sinusoidales de potencial de manera dinámica [35], no se ha utilizado la espectroscopia de impedancia electroquímica convencional en estudios relacionados con el *EEI*.

Entonces, en este capítulo se tratará, en primer lugar, la impedancia películas de Pani en el estado reducido. Estos estudios no pretenden ser exhaustivos, sino que fueron realizados para contar con información sobre la cual pudieran ser analizados los cambios observados durante el envejecimiento del polímero, que se presentan posteriormente en este capítulo.

VI.3. Experimental

VI.3.1 Síntesis de las Películas de Polianilina

Como se comentara en el **Cap. II**, todas las películas fueron electrosintetizadas por voltamperometría cíclica, a partir de soluciones 0.5M de anilina en H_2SO_4 3.7M, empleando para ello una celda electroquímica de tres electrodos. Los electrodos sobre los que se sintetizaron los polímeros fueron alambres de Au de 0.5mm de diámetro (0.154cm^2 de área geométrica). Como contraelectrodo se utilizó un alambre de Pt de 5cm de longitud y como electrodo de referencia un ECS. En todos los casos la velocidad de barrido fue de 0.1Vs^{-1} y los límites de potencial fueron -0.2 V y +0.65/0.75V. Entre las diferentes síntesis, los electrodos de Au fueron tratados con mezcla sulfonítrica y eventualmente con agua regia, para eliminar los restos de polímero de experimentos anteriores.

VI.3.2. Medidas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Las medidas de EIS se realizaron empleando un equipo Zahner Elektrik acoplado a una PC mediante una interfase Thales IM6. Los espectros de impedancia se registraron entre 10^{-2} y 10^5 Hz.

Para estos estudios se utilizó una celda de tres electrodos diferente de la de síntesis, con un electrodo de lámina de Pt como electrodo auxiliar y un ECS como referencia. El electrolito soporte fue H_2SO_4 (Baker) en diferentes concentraciones y en algunos de los casos también Na_2SO_4 (Anedra). Antes de comenzar los experimentos las soluciones fueron desoxigenadas por burbujeo de N_2 y durante las medidas se mantuvo esta atmósfera inerte mediante una sobrepresión de N_2 en la celda. No se tomaron precauciones especiales en el diseño de la celda para minimizar los efectos geométricos que aparecen a altas frecuencias, por lo tanto las medidas por encima de 10^4 no se tuvieron en cuenta en el análisis cuantitativo.

VI.4. Resultados Experimentales

VI.4.1. La Impedancia del Estado Reducido

Los electrodos modificados con películas de Pani en el estado reducido presentan, entre 10^5 y 10^{-2} Hz, diagramas de Nyquist dominados por un semicírculo deformado (**Fig. VI.4**) [17]. Una respuesta de este tipo puede ser interpretada a través de un circuito equivalente como el mostrado en el **Esquema VI.2**. En este circuito, además de la resistencia de la solución, R_s , existe una resistencia (R) asociada en paralelo con un EFC de impedancia Z_{EFC} . La resistencia de la solución puede calcularse fácilmente a través de la extrapolación de Z_p a altas frecuencias, $\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_p = R_s$. En estos experimentos R_s resultó del orden de 0.5Ω .

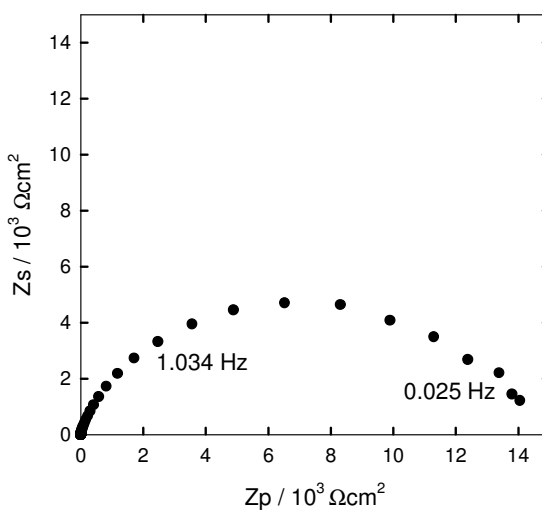


Fig. VI. 4. Diagrama de Nyquist correspondiente a una película de Pani de $2\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ en H_2SO_4 3.7 M. $E_a = -0.2\text{V}$.

La interpretación física asociada a cada uno de los elementos del circuito depende de los procesos electroquímicos que ocurren en el sistema y de sus velocidades relativas. Esto es, si las velocidades de los distintos procesos son muy disímiles, la respuesta observada a cada frecuencia corresponderá al proceso o etapa que, de todos los procesos que puedan ocurrir para esa frecuencia de perturbación, presente mayor impedancia.

En un sistema como el estudiado en este trabajo, el elemento resistivo encontrado en la respuesta de impedancia puede estar asociado, en principio, a alguno de los siguientes procesos² (**Esquema VI.3**):

VI.3):

- (1) Transferencia de carga en la interfase metal-polímero
- (2) Difusión y/o migración dentro del polímero (transporte de carga dentro del polímero)
- (3) Transferencia de carga en la interfase polímero-solución
- (4) Difusión en solución

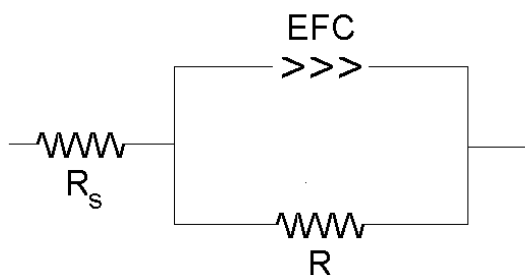
Los procesos anteriores están asociados en serie en el proceso global de electrodo, de manera que sería de esperar que la impedancia del sistema resulte

$$Z = R_s + Z_4 + Z_3 + Z_2 + Z_1, \quad (\text{VI.16})$$

independientemente de cómo sean las impedancias asociadas a cada uno de los procesos en particular.

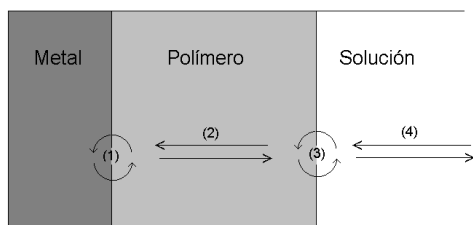
La ausencia de una respuesta de tipo Warburg en la región de bajas frecuencias de los diagramas de Nyquist pone en evidencia que la difusión de especies es solución no es determinante del proceso global y el posible arreglo se reduce al indicado en el **Esquema VI. 4**.

De manera que, según lo dicho anteriormente, la respuesta observada estaría vinculada con alguno/os de los procesos (1)-(3). Para conocer con más detalle la respuesta de impedancia en el estado reducido, se realizó una serie de experimentos modificando el espesor de las películas, el potencial y la concentración de electrolito, cuyos resultados se presentan a continuación.

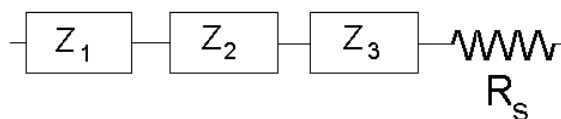


Esquema VI.2. Circuito Equivalente propuesto para el estado reducido.

² En realidad, la respuesta de impedancia a una frecuencia dada puede deberse a una combinación de todos los procesos que ocurren en el electrodo; sin embargo, por una cuestión de simplicidad, se presentarán en este punto como si cada uno de ellos actuase de manera independiente y apareciese en distintos dominios de frecuencia en la respuesta total.



Esquema VI.3. Representación de los procesos de electrodo.



Esquema VI.4.

VI.4.2. La Naturaleza de la Impedancia del Estado Reducido

VI.4.2. 1. Dependencia con el Espesor de las Películas

Para investigar la naturaleza de la respuesta de impedancia se sintetizaron películas de diferente espesor y se estudiaron en el mismo electrolito soporte (H_2SO_4 3.7M). Los espectros se tomaron en el intervalo 10^5 - 10^{-2} Hz, utilizando una amplitud de perturbación de 10mV y a un potencial de -0.2V vs. ECS. En todos los casos, los espectros fueron registrados luego de 60 minutos de potenciostatación en ese valor de potencial con el objeto de minimizar los efectos del envejecimiento durante el procedimiento de medida. Las **Fig. VI.5** y **VI.6** muestran los diagramas de Bode en módulo y en fase respectivamente correspondientes a estos experimentos.

Del análisis de estas figuras se colige que no parece existir una correlación entre el espesor de las películas (medido a través de la carga voltamperométrica integrada) y la respuesta de impedancia. En todos los casos, sin embargo, los espectros son cualitativamente similares, con las mismas características.

Con fines comparativos, en ambas figuras se han representado también los espectros correspondientes al estado de semioxidación (esmeraldina, $E=0.45\text{V}$) ya presentados en el **Cap. III**. Al observar este diagrama resulta claro que los procesos que son estudiados por esta técnica en el estado de semioxidación dependen del espesor de la película, mientras que en el estado reducido, sea cual fuere el proceso (o combinación de ellos) que responde a la perturbación de potencial, éste no depende del espesor del polímero.

Como fuera discutido en el **Cap. III**, la respuesta de impedancia en el estado semioxidado corresponde casi exclusivamente a un proceso capacitivo, que puede ser analizado cuantitativamente en términos de un elemento de fase constante con un exponente $n \approx 1$. Las variaciones marcadas que presentan los resultados para el estado semioxidado son muy similares a las reportadas en la referencia [24] para Pani y en [19] para Pma (poli-*o*-toluidina) y refuerzan la idea de que la respuesta de impedancia en el estado reducido es independiente del espesor.

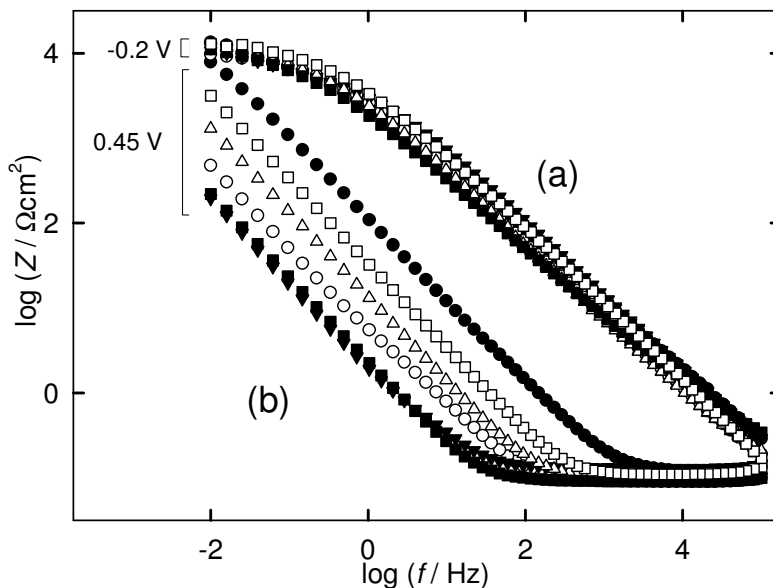


Fig. VI. 5. Representación de Bode de la respuesta de impedancia en módulo para películas de Pani de diferente espesor en H_2SO_4 3.7M **(a)** en el estado reducido ($E = -0.2$ V) y **(b)** en el estado semioxidado ($E = 0.45$ V). (●) 2.0mCcm⁻², (□) 6.0mCcm⁻², (△) 17mCcm⁻², (○) 39mCcm⁻², (■) 80mCcm⁻², (▼) 94mCcm⁻².

VI.4.2. 2. Dependencia con la Concentración del Electrolito Soporte

Con el objeto de estudiar cómo afecta la concentración del electrolito soporte a la respuesta de impedancia, se llevaron a cabo varios experimentos en los que se cambió la solución del electrolito soporte a lo largo de una serie de medidas de EIS para una película determinada.

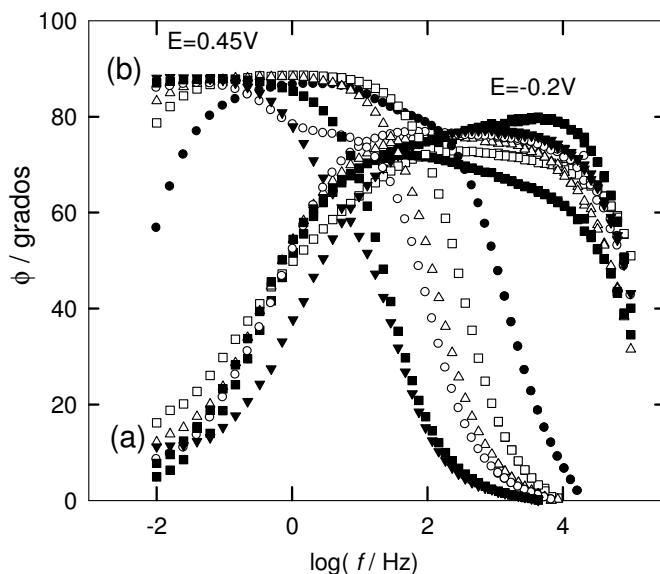


Fig. VI. 6. Representación de Bode de la respuesta de impedancia en fase para películas de Pani de diferente espesor en H_2SO_4 3.7M **(a)** en el estado reducido ($E = -0.2$ V) y **(b)** en el estado semioxidado ($E = 0.45$ V). (●) 2.0mCcm⁻², (□) 6.0mCcm⁻², (△) 17mCcm⁻², (○) 39mCcm⁻², (■) 80mCcm⁻², (▼) 94mCcm⁻².

Este tipo de experimentos de cambio de medio ha sido ampliamente estudiado por muchos investigadores [25,36,37] y se conoce que la respuesta del polímero, ante una perturbación dinámica de potencial, depende marcadamente del medio en el que se realiza. Así, por ejemplo, el perfil voltamperométrico en H_2SO_4 3.7M es diferente si el polímero fue reducido en presencia de otro ácido o incluso en una solución de H_2SO_4 de otra concentración. Estas variaciones pueden ser observadas también cuando se estudian cambios de volumen [36,37].

Estos experimentos se realizaron de la siguiente manera. En primer lugar, la película polimérica fue ciclada en H_2SO_4 3.7M (*Medio 1*), solución que se tomó como referencia, entre -0.2 a 0.45 V vs. ECS a 0.1 Vs^{-1} . Una vez que se obtuvo una respuesta estacionaria, se detuvo el potencial en -0.2 V y se registraron 3 espectros de impedancia entre $5 \cdot 10^{-2}$ y 10^5 Hz . Luego de estas medidas (aprox. 40 minutos), se desconectó el electrodo de trabajo y se cambió rápidamente la solución de la celda. El electrodo fue conectado nuevamente en -0.2 V y se continuaron las medidas de impedancia en este *Medio 2*. Cabe señalar, que dado el diseño de la celda, los cambios de medio pudieron realizarse de tal manera que el electrodo quedaba a circuito abierto tiempos inferiores a los 15 segundos. Después del registro de tres espectros en las mismas condiciones, el polímero fue sometido a ciclos de potencial en este nuevo medio, hasta alcanzar un nuevo estado estacionario. A continuación se detuvo el potencial en -0.2V y se tomaron otros tres espectros. Finalmente, se repitió la operación de cambio de medio, pero esta vez, se reemplazó el *Medio 2* por H_2SO_4 3.7M. Este proceso se llevó a cabo de la manera ya comentada. En estas condiciones se tomaron otros tres espectros.

De esta manera, se consiguieron espectros de las películas poliméricas en distintas condiciones. Los primeros corresponden a películas estabilizadas y envejecidas en H_2SO_4 3.7M (●), los segundos a películas que, envejecidas en H_2SO_4 3.7M, fueron medidas en el *Medio 2* (○). Los terceros, estabilizados y envejecidos en el *Medio 2* (▼) y finalmente, estos polímeros envejecidos, fueron estudiados en H_2SO_4 3.7M (*Medio 1*) (Δ).

Las figuras que siguen muestran los últimos espectros registrados en cada medio para una película de $Q_T = 29 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$. En todos los casos los símbolos corresponden a los mencionados en el párrafo anterior. Aquí se presentan las variaciones en los diagramas de Bode para dos medios diferentes (*Medio 2*), que corresponden a distintas concentraciones de H_2SO_4 .

Cabe mencionar en este punto que, dado que estos polímeros presentan un comportamiento electroquímico reversible (en el sentido de que no sufren degradación permanente al ser ciclados entre los límites de potencial estudiados en estos experimentos) sólo en medios ácidos fuertes, la concentración de H_2SO_4 no puede ser disminuida mucho más allá de 0.1M, sin observar degradación paulatina de la película. En estos ensayos se midió la carga voltamperométrica integrada para la película en H_2SO_4 3.7M luego de cada serie de ensayos y la constancia de su valor en torno a $29 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ comprobó la estabilidad del polímero frente a las perturbaciones de potencial aplicadas.

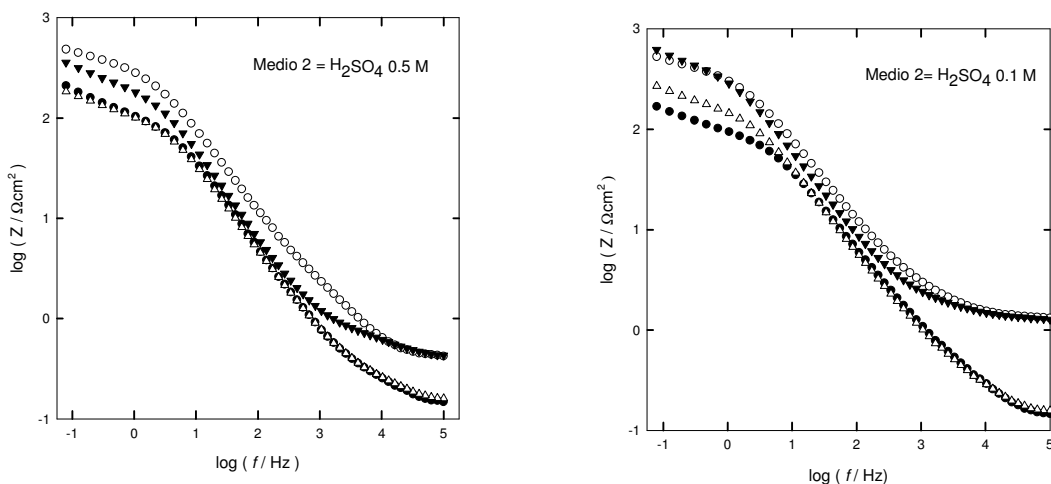


Fig. VI. 7. Diagramas de Bode correspondientes a los experimentos de cambio de medio (el *Medio 2* se indica en cada gráfico). Véase el texto para una explicación de los símbolos.

Como puede apreciarse al analizar los gráficos anteriores, la respuesta de impedancia depende del medio electrolítico en el que registra y no tanto del medio en el que fue envejecido. Este hecho también fue observado en estudios voltamperométricos [25] e indica que el estado final alcanzado luego del envejecimiento es independiente del medio (no así la velocidad de envejecimiento, **Cap. II**). Se observa que los electrodos se vuelven más resistivos cuando el medio externo tiene menor concentración de ácido. Las variaciones en los diagramas de Bode entre la respuesta en H_2SO_4 3.7M (referencia) y el *Medio 2* es tanto mayor cuanto menor es la concentración en el segundo medio.

VI.4.2. 3. Dependencia de la Respuesta de Impedancia con el Potencial

Para analizar la variación de los espectros de impedancia con el potencial de electrodo se procedió de la siguiente forma: la película fue sometida a ciclos de potencial (entre -0.225 y 0.45V a 0.1Vs^{-1}) en H_2SO_4 3.7M, y luego se detuvo el potencial en -0.2/-0.225V durante aproximadamente una hora, tiempo necesario para alcanzar un envejecimiento prácticamente completo. Una vez en esta condición, se tomaron espectros de impedancia en el intervalo de frecuencias entre $5 \cdot 10^{-2}$ y 10^5Hz , variando el potencial entre -0.2/-0.225 y 0V. Los potenciales fueron modificados desde el límite negativo en sentido creciente, esperando aproximadamente 10 minutos luego de cada cambio de potencial.

La **Fig. VI.8** muestra los espectros obtenidos para una película de Pani de $28\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. También se estudió la variación con el potencial de electrodo en diferentes medios. En estos casos la secuencia de pasos fue la misma, pero utilizando H_2SO_4 0.5 y 0.1M. Los diagramas de Nyquist correspondientes se muestran en la **Fig. VI.9 y 10**.

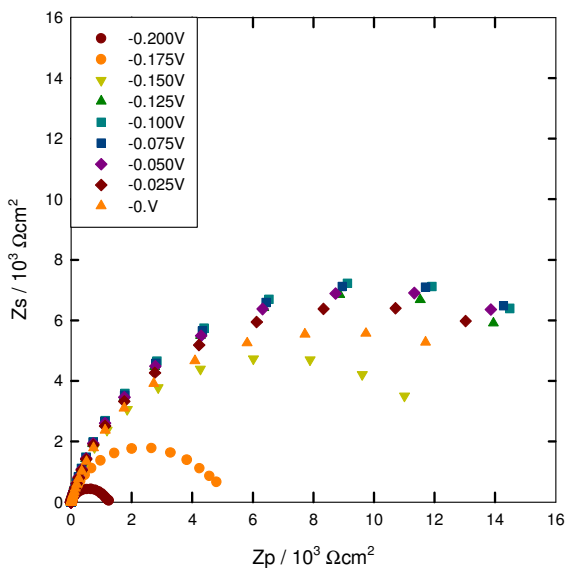


Fig. VI. 8. Diagramas de Nyquist en función del potencial aplicado (leyenda) para una película de Pani de 28mC.cm⁻² en H₂SO₄ 3.7M.

En todos los medios analizados se observa la misma tendencia. Los diagramas de Nyquist presentan semicírculos achatados con radios que aumentan al aumentar el potencial a partir de -0.225V y luego disminuyen.

Un análisis más detallado puede llevarse a cabo a partir de un tratamiento cuantitativo de los resultados anteriores. Para ello es necesario ajustar los datos de impedancia para determinar los valores de los elementos del circuito equivalente.

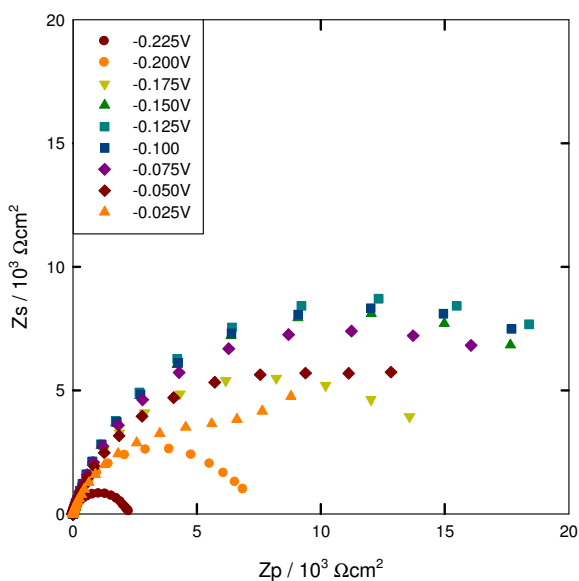


Fig. VI. 9. Diagramas de Nyquist en función del potencial aplicado (leyenda) para una película de Pani de 28mC.cm⁻² en H₂SO₄ 0.5M.

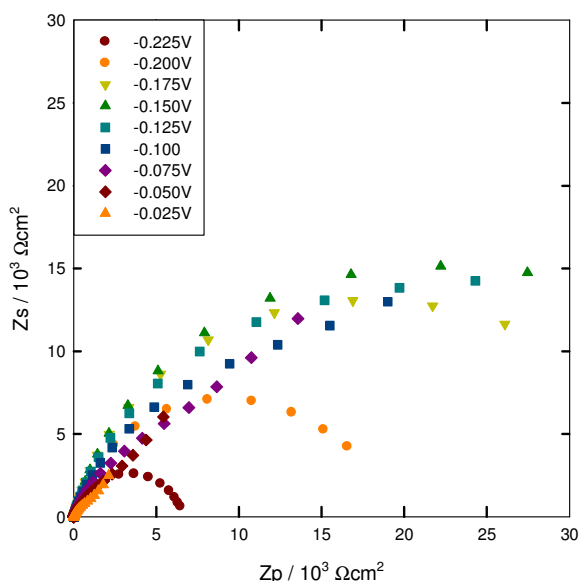


Fig. VI. 10. Diagramas de Nyquist en función del potencial aplicado (leyenda) para una película de Pani de 28mC.cm⁻² en H₂SO₄ 0.1M.

VI.4.2.4. Ajuste de los Resultados de Impedancia en función del Potencial

Como ya se ha dicho en este capítulo, un circuito equivalente sencillo para describir la respuesta de impedancia de Pani en el estado reducido es el representado en el **Esquema VI.2**. Es decir, la respuesta corresponde a un elemento de fase constante asociado en paralelo con una resistencia, además de la resistencia propia de la solución.

La impedancia de un elemento de fase constante viene dada por **(VI.13)**. Sustrayendo la resistencia de la solución, la impedancia de este circuito equivalente puede escribirse

$$Z^{-1} = \frac{1}{R} + Y_0(\omega i)^n \tag{VI.17}$$

Además, en términos de la admitancia,

$$Y = Z^{-1} = \frac{1}{R} + Y_0 \omega^n \cos\left(\frac{\pi}{2}n\right) + i(Y_0 \omega^n \operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{2}n\right)) \tag{VI.18}$$

De manera que podría determinarse R mediante la ordenada al origen de un ajuste lineal de la componente imaginaria de la admitancia, Y_s , en función de la componente real, Y_p , dado que

$$Y_s = \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2}n\right)\left(Y_p - \frac{1}{R}\right) \tag{VI.19}$$

Los valores de Y_0 y n podrían determinarse a partir de ajustes lineales de gráficos de $\ln(Y_s)$ y

$$\ln\left(Y_p - \frac{1}{R}\right) \text{ en función del } \ln(\omega).$$

Sin embargo, dado que este procedimiento tiene muy baja precisión en el valor de R , en este trabajo se determinaron estos parámetros a partir de los valores experimentales de Z mediante un programa de ajustes no lineales (SigmaPlot) basado en el método de Levenberg-Marquardt. Las **Fig. VI.11 a VI.13** muestran los parámetros determinados por el ajuste como una función del potencial de electrodo.

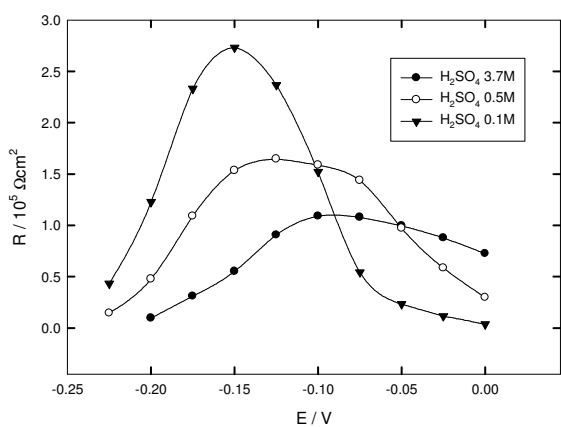


Fig. VI. 11. Valores del parámetro R en función del potencial para distintos medios (leyenda) para una película de Pani de 28mC.cm⁻².

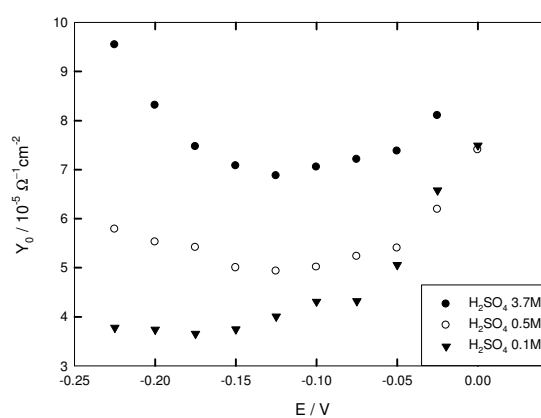


Fig. VI. 12. Valores del parámetro Y_0 en función del potencial para distintos medios (leyenda) para una película de Pani de 28mC.cm⁻².

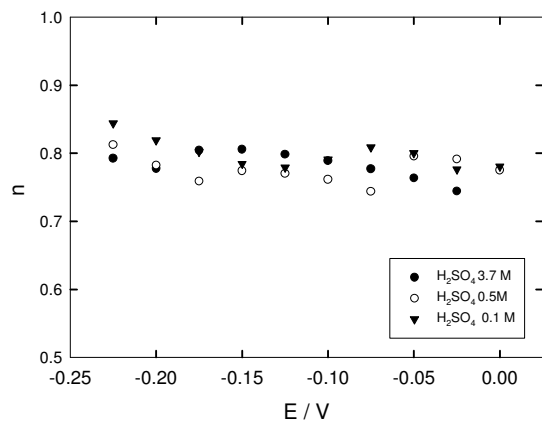


Fig. VI. 13. Valores del exponente n en función del potencial para distintos medios (leyenda) para una película de Pani de $28\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$.

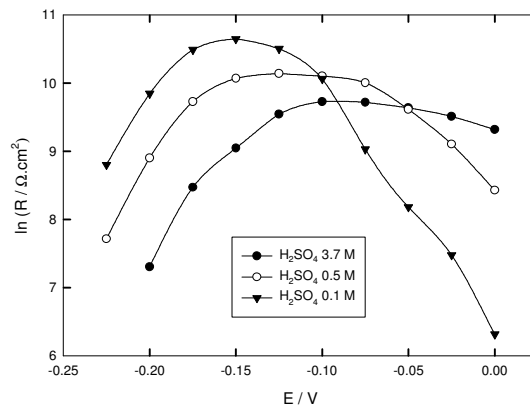


Fig. VI. 14. Representación semilogarítmica de los datos de la Fig. VI. 11.

Efectivamente, los resultados anteriores muestran que las películas se vuelven más resistivas a medida que la concentración de ácido en la solución disminuye, lo que conduce a un aumento de la resistencia R y una disminución del parámetro Y_0 . El exponente n , sin embargo, no presenta modificaciones notables con la concentración de ácido ni con el potencial de electrodo.

VI.4.3. Análisis de la respuesta de EIS del estado reducido

Del análisis de los resultados anteriores surgen las siguientes consideraciones:

- 1- Si la respuesta de impedancia se debiese al transporte de carga a través de la película, se esperaría una dependencia lineal de esta resistencia (R_p) con el espesor según [38]

$$R_p = \frac{l}{A\kappa_p} \tag{VI.20}$$

Donde l es el espesor de la película, A el área del electrodo y κ_p la conductividad del polímero. Esta resistencia estaría asociada en paralelo a una capacidad debida a la existencia de una película de material dieléctrico del tipo

$$C_p = \frac{\epsilon_p \epsilon_0 A}{l} \tag{VI.21}$$

Siendo ϵ_p la constante dieléctrica del polímero y ϵ_0 la permitividad del medio vacío.

Sin embargo, la respuesta de impedancia experimental en el estado reducido (a diferencia del estado semioxidado) no depende del espesor (la carga voltamperométrica integrada) de las películas. Esto indica que la impedancia medida no corresponde al transporte de carga a través de la película, ya que en este caso, películas más gruesas deberían tener mayor impedancia y en los experimentos

realizados aquí, no hay variación notable de la respuesta de impedancia aún cuando el espesor de las películas fue aumentado unas 50 veces.

2- La otra posibilidad, como se comentara más arriba, es que la respuesta de impedancia se deba a la transferencia de carga en alguna de las interfaces: metal/polímero y polímero/solución.

Los procesos que ocurren en estas películas son, sin duda, complejos. En primer lugar, la película de polímero no es totalmente compacta, ni siquiera en el estado reducido. Dado que se trata de un polielectrolito, dentro de la película existen (además del solvente) iones del electrolito. Particularmente, en los medios ácidos estudiados, los grupos amino de la leucoesmeraldina han de estar protonados en una extensión importante (véase el **Cap. X**), lo que implica, además, la presencia de contraiones (HSO_4^-) para compensar la carga.

Los experimentos en medios de distinta concentración de ácido sulfúrico muestran que las películas se vuelven más resistivas a medida que disminuye la concentración de ácido. Esto indica que el proceso responsable de la respuesta de impedancia depende de la concentración de electrolito en el medio. Se analizarán ahora los procesos que pueden ocurrir en cada interfase.

i) Interfase polímero/solución:

El pasaje de corriente por el electrodo debe involucrar la transferencia de carga entre el polímero y la solución y, dado que no existe una cupla electroactiva en la solución, ello sólo puede lograrse mediante la intervención de los iones del electrolito. Siendo no electroactivos, los iones sólo pueden transportar carga en la interfase por dos mecanismos: el primero consiste en un proceso de tipo capacitivo, al producirse la carga y descarga de la doble capa que rodea a la fase polimérica (que como se discutió en el **Cap. III**, es altamente porosa y tiene un área real muy elevada, por lo que es de esperar que esta capacidad interfacial tenga una respuesta correspondiente a un elemento de fase constante) mientras que el segundo involucra la intercalación de los iones dentro de la fase polimérica (sea cual fuese su estructura: fibrillas, aglomerados, etc.). En este último caso, la transferencia de carga sería análoga a la que ocurre por transferencia de iones entre dos fases (por ejemplo, en la interfase entre dos líquidos inmiscibles). Se han deducido expresiones del tipo de Butler-Volmer para un fenómeno de este tipo en polímeros conductores [17]. Así, la resistencia de transferencia de carga vendría dada por

$$R_{ct}^{-1} = R_{ct,A}^{-1} + R_{ct,H}^{-1} \quad (\text{VI.22})$$

Donde $R_{ct,A}$ y $R_{ct,H}$ son la resistencias de transferencia de carga de los aniones y protones respectivamente, cuyas expresiones tipo Butler-Volmer son

$$R_{ct,H}^{-1} = zFk_{0,H} \left[\frac{\alpha_{c,H} F}{RT} [H^+]_s \exp\left(-\frac{\alpha_{c,H} F}{RT} (\Phi_p - \Phi_{p,H}^0)\right) + \frac{\alpha_{a,H} F}{RT} [H^+]_p \exp\left(\frac{\alpha_{a,H} F}{RT} (\Phi_p - \Phi_{p,H}^0)\right) \right] \quad (\text{VI.23})$$

$$R_{ct,A}^{-1} = zFk_{0,A} \left[\frac{\alpha_{c,A} F}{RT} [A^-]_s \exp\left(-\frac{\alpha_{c,A} F}{RT} (\Phi_p - \Phi_{p,A}^0)\right) + \frac{\alpha_{a,A} F}{RT} [A^-]_p \exp\left(\frac{\alpha_{a,A} F}{RT} (\Phi_p - \Phi_{p,A}^0)\right) \right] \quad (\text{VI.24})$$

Aquí los subíndices c, a, p, s, H, A indican catódico, anódico, polímero, solución, protones y aniones respectivamente. Φ_p es el potencial del plano externo de Helmholtz del lado del polímero en la interfase polímero/solución. Se ha considerado el potencial de Galvani del seno de la solución (Φ_s) como nivel de referencia y se ha despreciado la caída de potencial desde el plano externo de Helmholtz del lado de la solución. $\Phi_{p,i}^0$ es el potencial de Galvani estándar para el i -ésimo ion. $k_{0,i}$ es la constante de velocidad estándar para la reacción de transferencia de la i -ésima especie y α es el coeficiente de transferencia correspondiente. En estas condiciones, la diferencia de potenciales de Galvani es una fracción del potencial aplicado, cuyo valor dependerá de cómo sean las caídas de potencial en las otras fases e interfases.

Según estas ecuaciones, la resistencia de transferencia de carga debería ser menor cuanto mayor es la concentración de iones, tal como se observa experimentalmente (**Fig. VI.11 y VI.14**).

ii) Interfase metal/polímero:

Dada la presencia de iones dentro de la matriz del polímero, en la interfase metal- polímero también ha de existir una doble capa, lo que da lugar a una capacitancia interfacial. Además, debe ocurrir la transferencia de carga en esta interfase entre el metal y los centros rédox del polímero. Este proceso está representado por una ecuación del tipo de Butler-Volmer **[39]**.

Los resultados presentados aquí no permiten discernir claramente si la respuesta de impedancia se debe a los procesos de una u otra interfase. Sin embargo, los elevados valores del parámetro Y_0 por unidad de área geométrica del electrodo ($10^4 - 10^5 \Omega^{-1} cm^{-2}$), asociado a una capacidad interfacial, sugerirían que se trata de un fenómeno que ocurre en una interfase de elevada rugosidad (elevada área real), como es el caso de la interfase polímero/solución. Además, el comportamiento de la resistencia con la concentración de electrolito, indica que podría tratarse de una resistencia de transferencia de carga en esta interfase. En lo que sigue se analizará la respuesta de impedancia durante el *EEI* sobre la base de esta hipótesis.

VI.5. El Envejecimiento en la Respuesta de Impedancia

VI.5.1. Resultados

Uno de los intereses que motivaron el empleo de la EIS, fue la cuestión de verificar si los cambios que se producen durante el envejecimiento de este tipo de polímeros modifican la respuesta de

impedancia del material. Experimentalmente se encontró que si los polímeros son sometidos a ciclos de potencial y luego se detiene el barrido en el límite inferior, propio del estado reducido, el espectro de impedancia se modifica a medida que transcurre el tiempo de espera. Más específicamente, los semicírculos deformados de los diagramas de Nyquist aumentan en tamaño (se incrementan tanto Z_p como Z_s) a medida que el polímero envejece. Esto puede observarse en la **Fig. VI.15** en la que se han representado los diagramas de Nyquist correspondientes a experimentos en los que, sin modificar el potencial, se registraron tres espectros sucesivos de una duración aproximada de 25 minutos cada uno. Cabe remarcar que la única diferencia entre los espectros indicados como primero, segundo y tercero fue el tiempo durante el cual el polímero fue mantenido en ese potencial (-0.2 V).

El siguiente paso consistió en determinar si el envejecimiento puede estudiarse a través de los cambios en los espectros de impedancia y qué tipo de información es la que se obtiene de estas medidas.

Si bien el análisis que se realiza sobre la respuesta de impedancia siempre supone que el sistema electroquímico se encuentra en un estado estacionario, puede aplicarse el mismo tratamiento a las medidas a lo largo del envejecimiento siempre que el tiempo de registro de cada espectro sea suficientemente menor que la escala de tiempo en la que se desarrolla el fenómeno de envejecimiento.

Teniendo en cuenta estas cuestiones, se han registrado los espectros entre $5 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}$ y $10^3\text{-}10^4 \text{ Hz}$, promediando dos ciclos por encima de 66 Hz y sólo uno a frecuencias menores, y tomando 3 puntos por década de frecuencia, de manera tal que la adquisición de un espectro completo requiriese un tiempo cercano a los 2 minutos. La reducción del tiempo de registro, claro está, implica inherentemente una pérdida de precisión en las medidas, que debe ser tomada en cuenta al analizar cuantitativamente los resultados. Sin embargo, la tendencia de los sucesivos espectros da cuenta de la validez de los resultados para cada espectro.

La **Fig.VI.16** muestra la evolución temporal de los diagramas de Nyquist para dos películas de Pani de diferente espesor.

Independientemente de los valores absolutos de impedancia y de la forma de los diagramas de Nyquist, en todos los casos la espera en el potencial de reducción se traduce en un incremento de la impedancia del sistema. Además, estas variaciones resultan más notables a frecuencias bajas. Asimismo, otra característica remarcable del cambio temporal de la respuesta de impedancia, que se observa en el plano complejo del diagrama de Nyquist, es la variación aproximadamente lineal de los puntos correspondientes a cada frecuencia. (**Fig. VI. 17**).

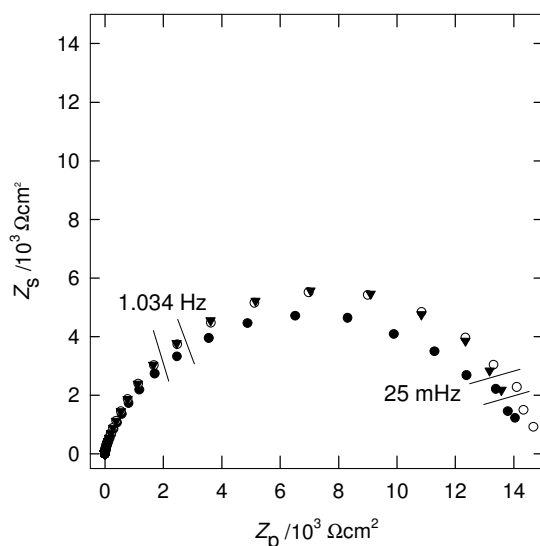


Fig. VI. 15. Espectros sucesivos de una película de Pani de $2\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ en H_2SO_4 3.7 M. $E_a = -0.2\text{V}$. (●) 1er espectro, (○) 2do espectro (▼) 3er espectro.

Esto podría expresarse como

$$Z_s(t) = a(\omega) + b(\omega) \cdot Z_p(t) \tag{VI.25}$$

donde $a(\omega)$ y $b(\omega)$ son parámetros propios de cada frecuencia de perturbación e invariables durante el envejecimiento.

Se analizará ahora el comportamiento de la respuesta de impedancia en el tiempo.

La linealidad del desplazamiento de los puntos de impedancia a frecuencia constante en el plano complejo sólo es posible si la dependencia temporal de Z_s y Z_p es aproximadamente del mismo tipo.

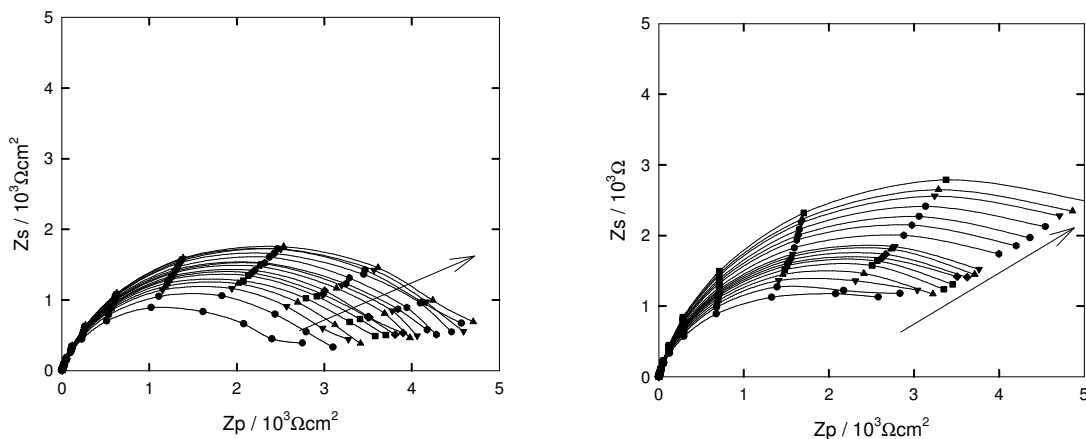


Figura VI.16. Espectros de impedancia durante el envejecimiento de películas de Pani en H_2SO_4 3.7 M en $E = -0.2\text{V}$. (izq.) $28\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ (der.) $159\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$

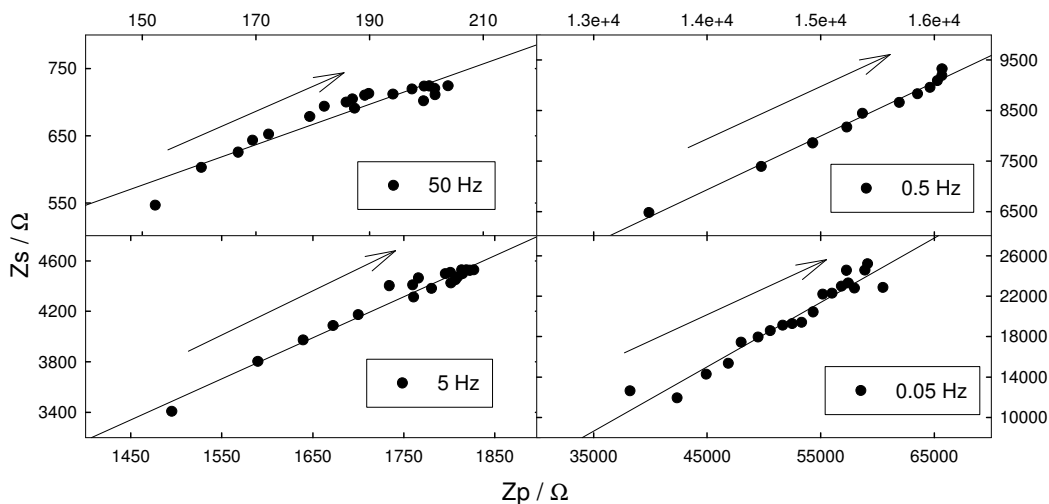


Fig. VI.17. Desplazamiento de los puntos correspondientes de impedancia en el plano complejo durante el envejecimiento para 4 frecuencias diferentes para una película de $17\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ en H_2SO_4 3.7 M. Las flechas indican la dirección de aumento del tiempo.

En las **Fig. VI. 18** y **19** se muestran los valores de Z_p y Z_s para varias frecuencias, como una función del logaritmo del tiempo de envejecimiento para una película dada ($17\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, H_2SO_4 3.7 M, $E=0.2\text{V}$). La **Fig. VI. 20** muestra las correspondientes variaciones en el módulo de la impedancia. Todos estos gráficos son aproximadamente lineales.

Como ya se ha comentado en el **Cap. II**, este tipo de dependencia temporal es el mismo que se presenta al estudiar otras propiedades durante el envejecimiento de polímeros derivados de arilaminas y, además, es característica del envejecimiento físico de materiales amorfos.

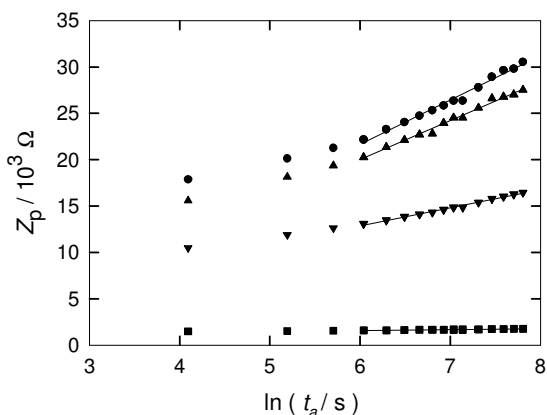


Fig. VI.18. Dependencia de los valores de Z_p con el logaritmo del tiempo de espera a diferentes frecuencias (\bullet) 0.05 Hz, (\blacktriangle) 0.01 Hz, (\blacktriangledown) 0.5 Hz, (\blacksquare) 5Hz.

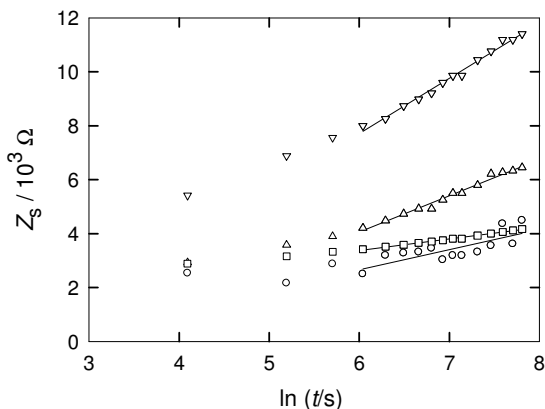


Fig. VI.19. Dependencia de los valores de Z_s con el logaritmo del tiempo de espera a diferentes frecuencias (\circ) 0.05 Hz, (\triangle) 0.01 Hz, (\triangledown) 0.5 Hz, (\square) 5Hz.

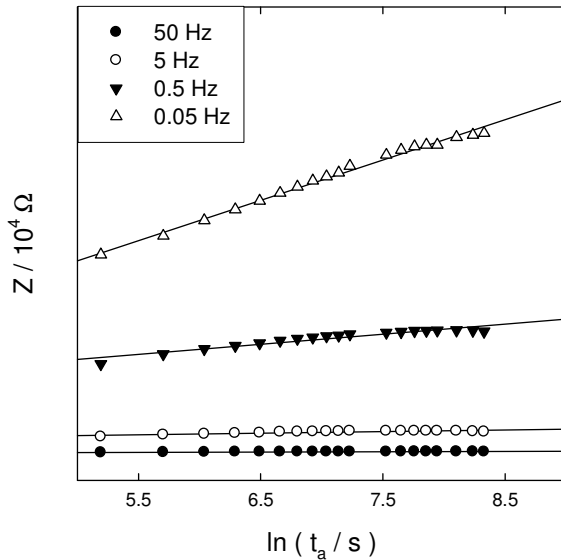


Fig.VI. 20. Variación temporal de la impedancia a distintas frecuencias durante el envejecimiento de una película de Pani de $17\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ en H_2SO_4 3.7 M.

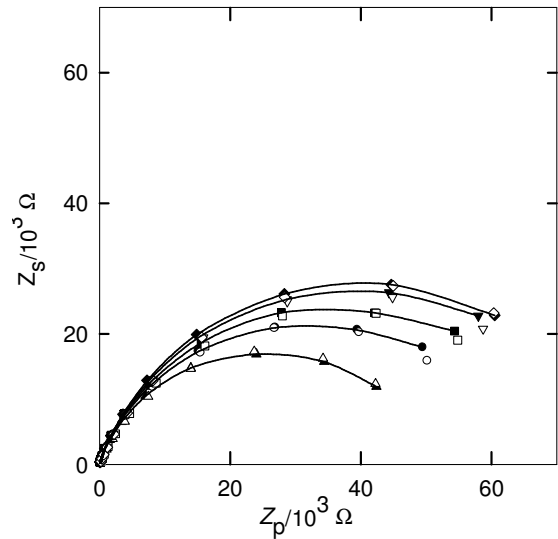


Fig. VI.21. Comparación de los valores experimentales (negros) y los predichos por el ajuste (blanco) para los espectros medidos a los tiempos $t_a=180, 660, 1260, 2460, 3660\text{s}$. $Q_T = 17\text{mCcm}^{-2}$ en H_2SO_4 3.7M.

En lugar de considerar la variación temporal de Z_p y Z_s resulta más significativo analizar las variaciones temporales en los elementos del circuito equivalente. Como se comentara anteriormente en este capítulo, la respuesta de impedancia a los distintos tiempos, puede ser ajustada a un circuito equivalente como el presentado en el **Esquema VI.2**. Los espectros tomados a cada tiempo de envejecimiento fueron ajustados para determinar los parámetros n , Y_0 y R a partir de los valores experimentales de Z_p y Z_s , utilizando el software SigmaPlot. En la **Fig.VI.21**, se muestran los ajustes correspondientes a distintos tiempos de envejecimiento de una película en particular. Como puede verse para este caso, el ajuste es satisfactorio, situación que se repite para todos los ajustes realizados (no mostrados).

Las **Fig. VI.22 a 24** muestran las variaciones de los parámetros R , Y_0 y n como una función del logaritmo del tiempo. Dado que la impedancia aumenta con el tiempo, se ha representado la inversa del parámetro Y_0 , que es el que es proporcional a la impedancia.

Los resultados muestran que el exponente n se mantiene esencialmente constante, mientras que R y Y_0^{-1} aumentan de manera lineal con el logaritmo del tiempo de envejecimiento, lo que indica, como ya se ha comentado en el **Cap. II**, un comportamiento cinético propio de un proceso auto-inhibitorio. Se estudiaron las variaciones en la respuesta de impedancia para polímeros de distinto espesor (distinta carga integrada). Las respuestas encontradas presentan las características de las mostradas anteriormente y aquí sólo se presentarán los resultados de los ajustes al circuito equivalente propuesto.

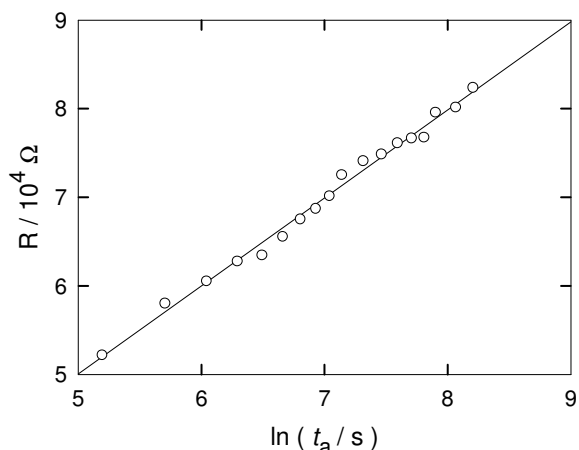


Fig. VI.22. Gráfico semilogarítmico de la variación temporal de la resistencia durante el envejecimiento de una película de Pani de 17mCcm⁻² en H₂SO₄ 3.7M, E_a =-0.2V.

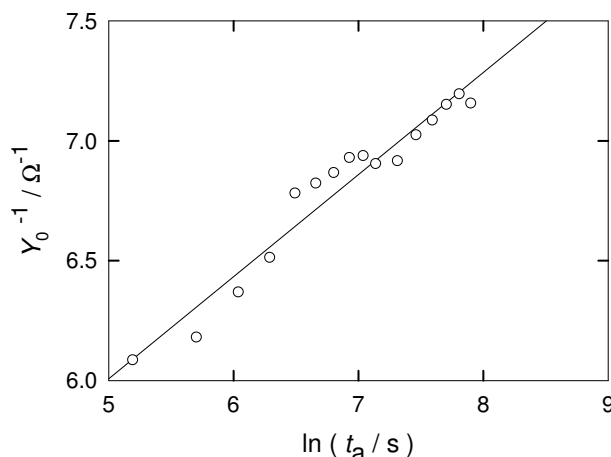


Fig. VI.23. Gráfico semilogarítmico de la variación temporal de Y₀⁻¹ durante el envejecimiento de una película de Pani de 17mCcm⁻² en H₂SO₄ 3.7M, E_a =-0.2V.

Las **Fig. VI.25** y **26** muestran las variaciones de los parámetros R y Y_0^{-1} para películas de distinta carga. Como puede observarse, no existe una correlación entre los valores de los parámetros y el espesor de la película de polímero, tal como se ha comentado anteriormente. Además, en todos los casos los cambios son lineales con el logaritmo del tiempo de espera. Los valores del exponente n (no mostrados) se encuentran en todos los casos entre 0.75 y 0.85.

Se estudiaron también las variaciones en el espectro de impedancia durante el envejecimiento para una misma película de Pani de 29mC.cm⁻² en medios de diferente concentración de ácido sulfúrico. En este caso, también se muestran directamente los resultados de los ajustes (**Fig. VI.27** y **28**).

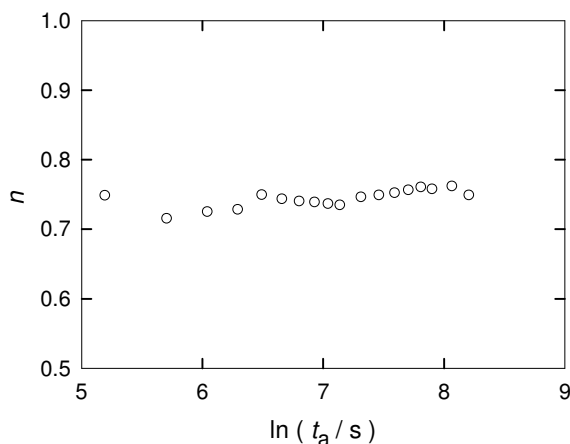


Fig. VI.24. Gráfico semilogarítmico de la variación temporal del exponente n durante el envejecimiento de una película de Pani de $Q_T = 17mCcm^{-2}$ en H₂SO₄ 3.7M, E_a =-0.2V.

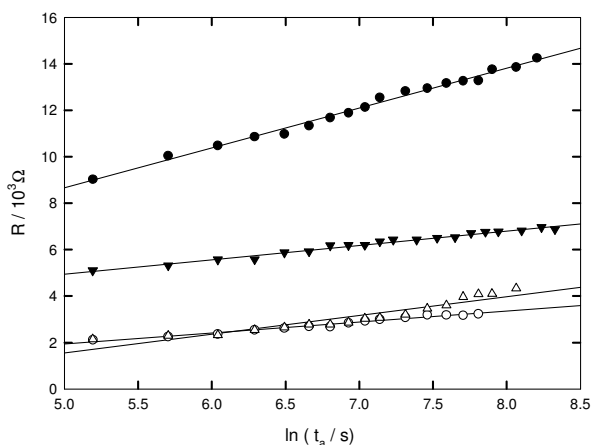


Fig. VI.25. Gráfico semilogarítmico de la variación temporal del parámetro R . Pani en H_2SO_4 3.7M, $E_a = -0.2V$. $Q_T / mC.cm^{-2} = (\bullet) 17; (\circ) 28; (\blacktriangledown) 80; (\Delta) 159$.

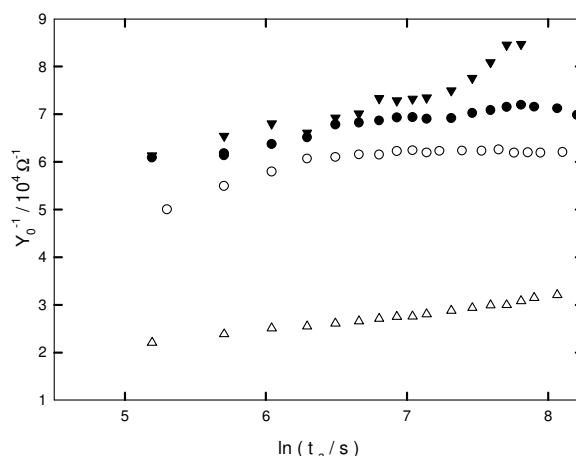


Fig. VI.26. Gráfico semilogarítmico de la variación temporal del parámetro Y_0^{-1} . Pani en H_2SO_4 3.7M, $E_a = -0.2V$. $Q_T / mC.cm^{-2} = (\bullet) 17; (\circ) 28; (\blacktriangledown) 80; (\Delta) 159$.

El análisis de estas figuras muestra que tanto los valores de R como los de Y_0^{-1} presentan una variación lineal en el logaritmo del tiempo de espera. Además, ambos parámetros son mayores en los medios de menor concentración de electrolito.

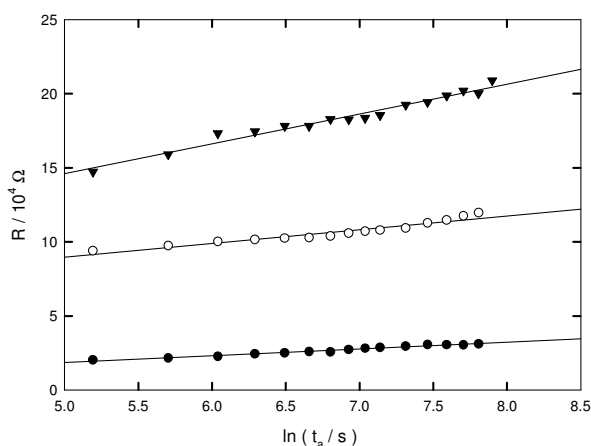


Fig. VI.27. Gráfico semilogarítmico de la variación temporal del parámetro R . Pani ($29 mC.cm^{-2}$) en distinto medio: $(\bullet) 3.7M; (\circ) H_2SO_4 0.5M; (\blacktriangledown) H_2SO_4 0.1M, E_a = -0.2V$.

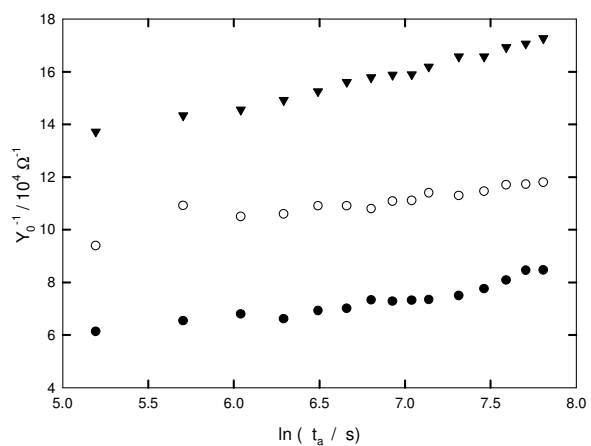


Fig. VI.28. Gráfico semilogarítmico de la variación temporal del parámetro Y_0^{-1} . Pani ($29 mC.cm^{-2}$) en distinto medio: $(\bullet) 3.7M; (\circ) H_2SO_4 0.5M; (\blacktriangledown) H_2SO_4 0.1M, E_a = -0.2V$.

V.5.2. Interpretación de los Resultados

A partir de los resultados anteriores, puede afirmarse que durante el envejecimiento se produce un aumento de los valores de R y Y_0^{-1} , siendo ambos funciones aproximadamente lineales del logaritmo del tiempo.

Para analizar una posible explicación de estos resultados, es necesario recordar que, siendo la respuesta de impedancia debida a un fenómeno interfacial, los valores de los parámetros hallados dependen de la extensión de la interfase. Aún cuando estos valores se informen por unidad de área geométrica del electrodo, la extensión de la interfase en cuestión puede ser mucho mayor que el área del electrodo sustrato.

Considérese que A es el *área real de la interfase en cuestión*, entonces los valores de los componentes de la impedancia correspondiente pueden escribirse como

$$Z_p = \frac{z_p}{A} \quad (\text{VI.26})$$

y

$$Z_s = \frac{z_s}{A} \quad (\text{VI.27})$$

Donde z_p y z_s son los valores correspondientes a una interfase de área superficial real unitaria, cuyas expresiones para un circuito equivalente como el del **Esquema VI.2** (descontando la resistencia de la solución) resultan

$$z_p = \frac{r^{-1} + y_0 \omega^n \cos(n\pi/2)}{\left[r^{-2} + 2y_0 r^{-1} \omega^n \cos(n\pi/2) + y_0^2 \omega^{2n} \right]} \quad (\text{VI.28})$$

$$z_s = \frac{y_0 \omega^n \sin(n\pi/2)}{\left[r^{-2} + 2y_0 r^{-1} \omega^n \cos(n\pi/2) + y_0^2 \omega^{2n} \right]} \quad (\text{VI.29})$$

Donde r e y_0 son los valores de R y Y_0 correspondientes a una interfase de área superficial real unitaria.

En particular el cociente entre las componentes imaginaria y real de la impedancia resulta

$$\frac{Z_s}{Z_p} = \frac{z_s}{z_p} = \frac{y_0 \omega^n \cos(n\pi/2)}{r^{-1} + y_0 \omega^n \cos(n\pi/2)} \quad (\text{VI.30})$$

Es decir, este valor depende de la frecuencia, pero resulta constante para una frecuencia dada siempre que n , r e y_0 se mantengan constantes. Los resultados experimentales muestran que este cociente es aproximadamente constante durante el envejecimiento (**Fig. VI.29**).

Obsérvese que los parámetros determinados por las medidas de impedancia corresponden a

$$R = r / A \quad (\text{VI.31})$$

$$Y_0^{-1} = y_0^{-1} / A \quad (\text{VI.32})$$

Es decir, son el producto de un parámetro propio de la interfase (intensivo) por la extensión de la misma. Las modificaciones durante el envejecimiento podrían deberse entonces a cambios en el área interfacial real. Más precisamente, los resultados indicarían que el área interfacial se reduce durante el *EEI*.

Algunos trabajos han mostrado que durante el envejecimiento de Pani, el volumen de la película disminuye [26, 36]. Esto indica que durante el envejecimiento se produce un “de-swelling” de la película (salen iones y solvente) junto con una transición de la película hacia un estado más compacto. En este sentido, una disminución del volumen contribuye a una disminución del área de la interfase película/solución. Otro posible factor que conlleve a un cambio del área podría ser una modificación de la rugosidad de la película. Si se considera que el exponente del elemento de fase constante está relacionado con la rugosidad de la interfase (aunque bien podría deberse a otros factores comentados más arriba, tales como la existencia de algún parámetro con una distribución de valores, no dependiente de la rugosidad física de la interfase), su constancia a lo largo del envejecimiento estaría indicando que la rugosidad de la interfase en cuestión se mantiene inalterada. Esta situación podría alcanzarse si el fenómeno capacitivo se produce en el nivel de las fibrillas y entonces, es la interfase fibrilla/solución la que debería considerarse. Con la información disponible no es posible distinguir entre ambas situaciones. Es importante aclarar, sin embargo, que el discernimiento entre ambas situaciones escapa a los objetivos de este trabajo.

En la **Fig. VI. 30** se muestran las variaciones temporales calculadas de los puntos correspondientes a la impedancia a distintas frecuencias suponiendo que ambos parámetros son funciones lineales del logaritmo del tiempo, como se indica en cada caso. Para los cálculos se han empleado las ecuaciones (VI.17) y (VI.18) y los parámetros que se indican en cada gráfico.

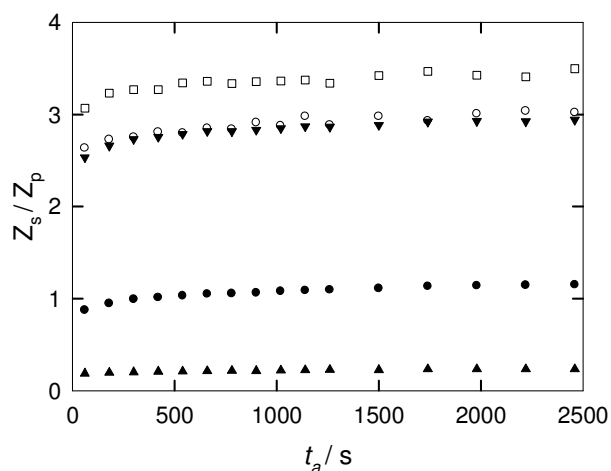


Fig. VI. 29. Dependencia temporal del cociente Z_s / Z_p para varias frecuencias diferentes (○) 475.1 Hz, (□) 107.5 Hz, (▼) 10.77 Hz, (●) 2.321 Hz, (▲) 0.1077 Hz. H_2SO_4 3.7 M. $Q_T = 28mC.cm^{-2}$.

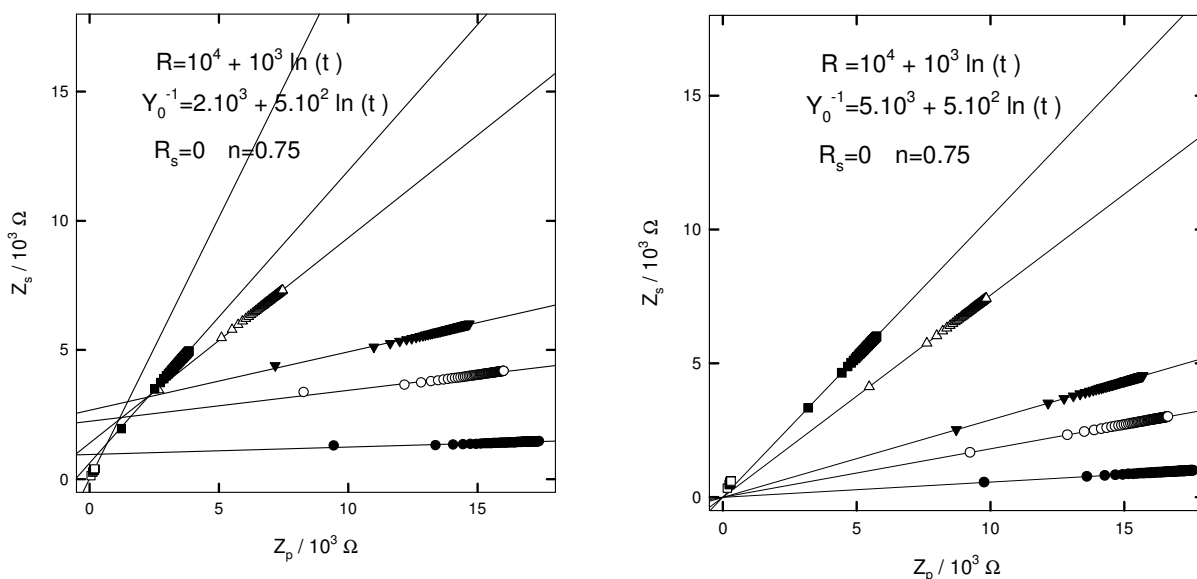


Fig. VI. 30. Variación temporal de la impedancia en el plano de Nyquist calculada para distintas frecuencias empleando los parámetros que se indican en cada gráfico (●) 0.01Hz; (○) 0.05Hz; (▼) 0.1Hz; (Δ) 0.5 H; (■) 1Hz; (□) 10Hz. El caso de la derecha corresponde a R/Y_0^{-1} constante.

La similitud entre estos gráficos y los resultados experimentales refuerzan la conclusión anterior. Además, en el caso de la derecha, se ha impuesto la restricción R/Y_0^{-1} constante. Esto conduce a que las rectas, que describen la trayectoria de los puntos correspondientes a una frecuencia dada, se corten en un único punto (el origen de coordenadas). En el caso de la izquierda no se ha impuesto esta restricción y si bien las trayectorias siguen siendo rectas, ya no se cortan en un único punto.

En la **Fig. VI.31** se muestran los resultados experimentales correspondientes al envejecimiento de una película de Pani. Si bien las rectas no se cortan en un único punto, la situación parece ser intermedia entre las mostradas en los gráficos de la **Fig. VI.30**. En el caso la resistencia de la interfase, es indudable que su valor es inversamente proporcional al área de la misma; sin embargo, dado que la naturaleza del EFC no está completamente clara, es posible que el parámetro Y_0 no escale con el área como se propone en las ecuaciones anteriores. De hecho, la ecuación **(VI.32)** podría escribirse en términos de la capacidad interfacial,

$$Y_0^{-1} = C_0^{-n} = c_0^{-n} / A^n \tag{VI.33}$$

De esta manera, la disminución del área real interfacial no afecta de la misma forma a los parámetros Y_0^{-1} y R .

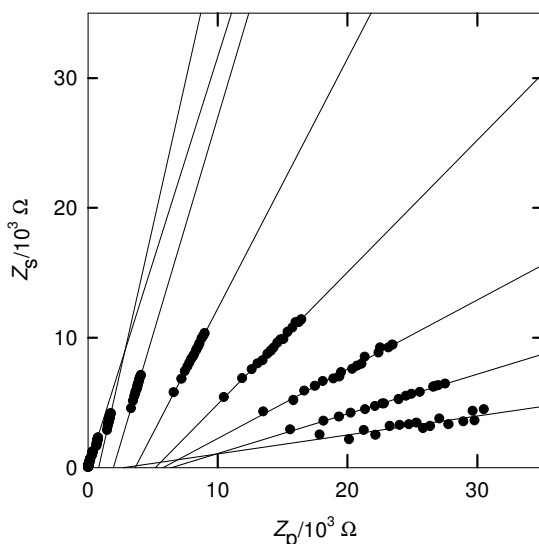


Fig. VI. 31. Diagrama de Nyquist mostrando la extrapolación de las rectas correspondientes al desplazamiento de la impedancia durante el envejecimiento de una película de Pani de $28\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$.

En la **Fig. VI. 32** se muestra la variación de los diagramas de Nyquist calculada teniendo en cuenta una variación temporal del parámetro Y_0^{-1} del tipo $Y_0^{-1} = (a + b \ln t)^n$. Como puede observarse, en esta caso el desplazamiento de los puntos correspondientes a cada frecuencia también es una recta, pero estas rectas no se cortan en un único punto, al igual que en el caso de los resultados experimentales. Los parámetros empleados en los cálculos son los mismos de la **Fig. VI.30**. Por otro lado, si el efecto del área real sobre el EFC viene dado por **(VI.33)**, entonces el cociente entre la componente imaginaria y la real de la impedancia ya no es exactamente constante.

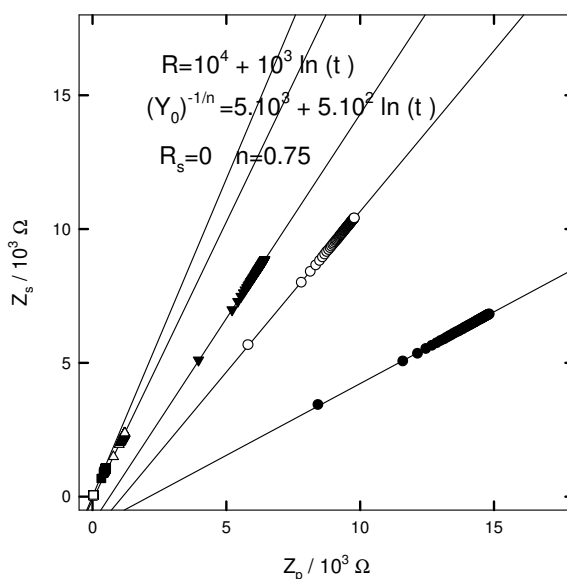


Fig. VI. 32. Variación temporal de la impedancia en el plano de Nyquist calculada para distintas frecuencias empleando los parámetros que se indican en cada gráfico (●) 0.01Hz; (○) 0.05Hz; (▼) 0.1Hz; (Δ) 0.5 Hz; (■) 1Hz; (□) 10Hz.

VI.6. Conclusiones Parciales

En este capítulo se analiza la respuesta de impedancia de EIS de Pani en el estado reducido. Los estudios en función del espesor de las películas, el potencial y la concentración de ácido sulfúrico han permitido asignar la respuesta de impedancia en este estado a la transferencia de carga en la interfase polímero/solución.

Además, se describe el estudio de la respuesta de impedancia durante el envejecimiento, encontrando que las películas se vuelven más resistivas a medida que envejecen y las variaciones de impedancia (Z , Z_p y Z_s) resultan aproximadamente lineales con el logaritmo del tiempo. Este tipo de cinética es propia de los procesos de envejecimiento físico y como se dijo en capítulos anteriores, también aparece al estudiar el *EEI* de este tipo de materiales con otras técnicas.

La respuesta de impedancia se ajustó a un circuito simple, compuesto por una resistencia y un EFC. Del análisis cuantitativo de los espectros registrados en función del tiempo surge que:

- (a) Dos de los parámetros del ajuste, R y Y_0^{-1} , varían notablemente a lo largo del envejecimiento, siendo su variación también una función lineal del logaritmo del tiempo.
- (b) El parámetro n no presenta variaciones importantes durante el envejecimiento.
- (c) Los cambios relativos de R y Y_0^{-1} durante el envejecimiento parecen no depender del espesor de la película de polímero, al menos en el rango $17\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2} < Q_T < 160\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Dado que, de ser cierto el mecanismo propuesto, la respuesta de la EIS correspondería a un proceso que ocurre en la interfase polímero/solución, es razonable que los resultados no presenten variaciones notables con el cambio en el espesor de las películas. Además, la transferencia de carga en esta interfase sólo puede deberse al intercambio de iones entre el polímero y el medio. Las corrientes iónicas son menores en las soluciones más diluidas, haciendo que la impedancia se incremente. Por otro lado, como se comentó en capítulos anteriores, el polímero se halla en una situación de no equilibrio cuando alcanza el potencial de reducción. Los resultados de impedancia permiten aseverar esta afirmación. Una posible explicación es una disminución del área interfacial a lo largo del envejecimiento como consecuencia de la disminución de volumen de la película que involucra tanto el *de-swelling* como cambios conformacionales de las cadenas. Esta disminución del área real de la interfase afectaría a los parámetros R y Y_0 de manera diferente, debido a que el exponente no entero del elemento de fase constante hace que el segundo parámetro no sea directamente proporcional al área.

Referencias

- [1] Bard, A.J., Faulkner, L., *Electrochemical Methods*, 2nd Ed., J. Wiley and Sons, NY, **2001**.
- [2] Mulder, W.H., Sluyters, J.H., Pajkossy, T., Nyikos, I., *J. Electroanal. Chem.*, 285, 103, **1990**.
- [3] Kim, C.-H., Pyun, S.-I., Kim, J.-H., *Electrochim. Acta*, 48, 3455, **2003**.
- [4] Schiller, C.A., Strunz, W., *Electrochim. Acta*, 46, 3619, **2001**.
- [5] Jorcin, J.-B., Orazem, M.E., Pebere, N., Tribollet, B., *Electrochim. Acta*, 51, 1473, **2006**.
- [6] Glarum, S.H., Marshall, J.H., *J. Electrochem. Soc.*, 134, 142, **1987**.
- [7] Tanguy, J., Mermilliod, N., Hoclet, M., *J. Electrochem. Soc.*, 134, 795, **1987**.
- [8] Rubinstein, I., Sabatani, E., Rishpon, J., *J. Electrochem. Soc.*, 134, 3078, **1987**.
- [9] Cattarin, S., Mengoli, G., Musiani, M.M., Schreck, B., *J. Electroanal. Chem.*, 246, 87, **1988**.
- [10] Jow, T.R., Shacklette, L. W., *J. Electrochem. Soc.*, 135, 541, **1988**.
- [11] Fiordiponti, P., Pistoia, G., *Electrochim. Acta*, 34, 215, **1989**.
- [12] Grzeszczuk, M., Zabinska-Olszak, G., *J. Electroanal. Chem.*, 359, 161, **1993**.
- [13] Sandi, G., Vanysek, P., *Synth. Met.*, 63, 133, **1994**.
- [14] Inzelt, G., Lang, G., Kertesz, V., Bacskai, J., *Electrochim. Acta*, 38, 2503, **1993**.
- [15] Kanamura, K., Kawai, Y., Yonzawa, S., Takehara, Z., *J. Electrochem. Soc.*, 142, 2894, **1995**.
- [16] Roßberg, K., Paasch, G., Dunsch, L., Ludwig, S., *J. Electroanal. Chem.*, 443, 49, **1998**.
- [17] Rodríguez Presa, M.J., Bandey, H.L., Tucceri, R.I., Florit, M.I., Posadas, D., Hillman, A.R., *J. Electroanal. Chem.*, 455, 49, **1998**.
- [18] Florit, M.I., Posadas, D., Andrade, E.M., Molina, F.V., *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2592, **1999**.
- [19] Rodríguez Presa, M.J., Bandey, H.L., Tucceri, R.I., Florit, M.I., Posadas, D., Hillman, A.R., *Electrochim. Acta*, 44, 2073, **1999**.
- [20] Gabrielli, C., Keddam, M., Nadi, N., Perrot, H., *J. Electroanal. Chem.*, 485, 101, **2000**.
- [21] Hu, Ch.-Ch., Chu, Ch.-H., *J. Electroanal. Chem.*, 503, 105, **2001**.
- [22] Darowicki, K., Kawula, J., *Electrochim. Acta*, 49, 4829, **2004**.
- [23] Mondal, S.K., Prasad, K.R., Munichandraiah, N., *Synth. Met.*, 148, 275, **2005**.
- [24] Žic, M., *J. Electroanal. Chem.*, 610, 57, **2007**.
- [25] Rodríguez Presa, M.J., Florit, M.I., Posadas, D., *J. Electroanal. Chem.*, 482, 117, **2000**.
- [26] Ybarra, G., Moina, C., Florit, M.I., Posadas, D., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 330, **2000**.
- [27] Andrade, E.M., Molina, F.V., Posadas, D., Florit, M.I., *J. Electrochem. Soc.*, 152, E75, **2005**.
- [28] Andrade, E.M., Molina, F.V., Florit, M.I., Posadas, D., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 504, **2000**.
- [29] Heinze, J., Bilger, R., Meerholtz, K., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 92, 1266, **1988**.
- [30] Malinauskas, A., Holze, R., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 101, 1851, **1997**.
- [31] Malinauskas, A., Holze, R., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 101, 1859, **1997**.
- [32] Koziel, K., Lapkowski, M., Lefrant, S., *Synth. Met.*, 69, 217, **1995**.

- [33] Fraoua, K., Delamar, M., Andrieux, C.P., *J. Electroanal.Chem.*, 418, 109, **1996**.
- [34] Odin, C., Nechtschein, M., *Synth. Met.*, 41-43, 2943, **1991**.
- [35] Semenikhin, O.A., Ovsyannikovba, E.V., Alpatova, N.M., Rotenberg, Z.A., *J. Electroanal. Chem.*, 408, 67, **1996**.
- [36] Lizarraga, L., Andrade, E.M., Molina, F.V., *J. Electroanal. Chem.*, 561, 127, **2004**.
- [37] Lizarraga, L., Andrade, E.M., Molina, F.V., *Electrochim. Acta*, 53, 538, **2007**.
- [38] Johnson, B.W., Read, D.C., Christensen, P., Hammett, A., Armstrong, R.D., *J. Electroanal. Chem.* 364, 103, **1994**.
- [39] Rodríguez Presa, M.J., Tucceri, R.I., Florit, M.I., Posadas, D., *J. Electroanal. Chem.*, 502, 82, **2001**.

Capítulo VII Envejecimiento y Espectroelectroquímica UV-vis

VII.1. Transiciones Electrónicas en Polianilina

VII.2. Experimental

VII.2.1. Síntesis de las Películas de Polímero

VII.2.2. Celda de Medidas Espectrofotométricas con Potencial Aplicado

VII.3. Resultados

VII.3.1. Espectros de los Polímeros en H₂SO₄ 3.7M

VII.3.2. Dependencia de la Absorbancia con el Potencial Aplicado

VII.3.3. Estudios Potenciodinámicos de la Espectroscopia UV-visible.

VII.3.3.1. Espectrovoltamperometría de Pani

VII.3.3.2. Análisis de los Parámetros de Pico Espectrovoltamperométrico

VII.3.3.3. Estudio Potenciodinámico de los Distintos Polímeros

VII.3.3.4. Análisis del Efecto de la Sustitución

VII.3.4. Estudios de Envejecimiento

VII.3.4.1. Cambios Espectrales durante el Envejecimiento de Pani

VII.3.4.2. Envejecimiento seguido por Espectrovoltamperometría

VII.4. Conclusiones Parciales

Una de las características más interesantes de los polímeros conductores es el electrocromismo. Dada la particular estructura electrónica de estos materiales, el espectro de absorción en la región UV-visible muestra notables cambios con el estado de oxidación. Estas características junto con las particulares propiedades eléctricas han hecho que estos materiales sean ampliamente utilizados en dispositivos ópticos entre los que pueden citarse LEDs orgánicos [1-3], ventanas inteligentes [4], sensores ópticos de gases [5,6], de pH [7], de amoníaco [8], biosensores [9], dispositivos para la conversión de energía solar [10], etc. En este capítulo se estudian comparativamente las variaciones en el espectro UV-vis de la Pani y algunos de sus derivados por sustitución en el anillo, con el potencial aplicado. Además, se analizan las variaciones en el espectro de Pani durante el *EEI*, así como también los cambios surgidos en la respuesta potenciodinámica del *primer ciclo*.

VII.1. Transiciones Electrónicas en Polianilina

Desde mediados de los años 80, se han publicados numerosos trabajos que describen las transiciones electrónicas observadas en polianilina y sus derivados y realizan asignaciones sobre la naturaleza de las mismas. Como se puntualizara en el **Cap. I**, en algunos casos suelen emplearse conceptos provenientes de la física del estado sólido para la descripción de las transiciones electrónicas; mientras que en otros, se habla de saltos entre orbitales localizados, asignados a un grupo en particular. Así, por ejemplo, el concepto de *band-gap* aparece en discusiones en las que también se recurre al concepto de excitón, que es un estado de carga localizado. Estas aparentes incoherencias son sin duda reflejo de la complejidad de la estructura electrónica de estos materiales, cuyas características no pueden explicarse de manera completamente satisfactoria recurriendo sólo a conceptos desarrollados en un único campo.

En lo que sigue se describen las principales transiciones electrónicas de Pani en sus diferentes estados así como la asignación reportada en la literatura. La descripción presentada sobre los rasgos característicos de los espectros UV-visible de estos materiales es una continuación del punto *1.2. Estructura Electrónica de los Polímeros Conductores*. No se pretende realizar una revisión crítica de los mismos sino simplemente un resumen de las contribuciones realizadas por otros investigadores.

En el estado reducido de la Pani sólo se observan transiciones electrónicas importantes por debajo de los 350nm. Las bandas en $\lambda < 300$ y aproximadamente en 325nm se deben a las transiciones $\pi \longrightarrow \pi^*$ (banda B, [11]) de los anillos bencénicos, distorsionados por la presencia de los grupos amino (grupo auxocrómico) con diferente grado de protonación [12-16]. Esta transición está asociada al *band-gap* del material en el estado reducido [17,18]. La protonación disminuye el efecto del grupo auxocrómico [11] provocando que esta transición se corra a longitudes de onda menores como consecuencia de un aumento del *band-gap* [18, 19]. La localización del máximo de esta banda también depende del grado de polimerización [20].

La forma esmeraldina base (EB) presenta la banda de leucoesmeraldina base (LB) en 320nm, pero aparece otra banda en aproximadamente 600nm atribuida al estado excitón de los anillos quinónicos. La transición excitónica resulta de una absorción intracadena que conduce a la formación de un estado separado de cargas (excitón molecular): una carga positiva o *hole* sobre la unidad bencénica y una negativa centrada en el anillo quinoide [16-18].

Un excitón es un cuanto fundamental de excitación electrónica en materia condensada, consistente en un electrón y un hueco unidos mutuamente por interacción electrostática. Los excitones pueden originarse en cualquier material en el que un electrón pueda ser excitado desde un nivel de energía lleno hacia uno vacío, dejando un hueco o agujero. A diferencia de una excitación en un átomo o molécula aislada, un excitón puede en general moverse a lo largo del sólido como una partícula,

transportando energía, pero sin transportar carga o masa. Típicamente el excitón se crea cuando un sólido absorbe un fotón. Finalmente el electrón y el hueco se recombinan, pudiendo emitir otro fotón, que puede tener energía diferente.

Dado que esta transición ocurre desde el HOMO del anillo bencénico al LUMO del anillo quinónico, muchas veces se la llama $\pi_B \longrightarrow \pi_Q$, indicando los orbitales moleculares involucrados (obsérvese que se trata de orbitales moleculares localizados) [21]. Esta transición excitónica presenta un marcado solvatocromismo, que sugiere que se trata de una transición de electrones desde el anillo bencénico al quinónico. Este efecto ha sido encontrado en Pani [22, 23], pero también en derivados como poli-*o*-toluidina [21], y polianilinas sulfonadas [24].

La forma pernigranilina base (PB) presenta una banda en 350nm asociada al *band-gap* del material (transiciones $\pi \longrightarrow \pi^*$ del anillo quinoide) [23,25] y una banda en 540nm debida a la transición excitónica ($\pi_B \longrightarrow \pi_Q$). Por protonación (PS), la primera banda se corre a aproximadamente 300nm, mientras que aparece una banda intensa en 620nm.

Albuquerque *et al.* han deconvolucionado la banda en 630nm como dos gaussianas: una asociada al excitón molecular y otra al *Peierls gap*. La primera contribución es la única en EB y LB, la segunda aparece en PB [16,26].

Los estudios del efecto de la temperatura sobre la energía de estas transiciones en estos materiales (termocromismo) muestran que las transiciones $\pi \longrightarrow \pi^*$ (*band-gap*) se corren reversiblemente a mayor energía cuando la temperatura aumenta. Este corrimiento ha sido asociado a un mayor desorden conformacional de las cadenas, lo que disminuye la longitud de conjugación y, correspondientemente, aumenta el *band-gap* [15,26]. Esto se observa experimentalmente en todas las transiciones de este tipo en LB, EB, y PB. El efecto de la temperatura es el mismo sobre la transición de EB alrededor de los 600nm atribuida al excitón molecular [15]. En cambio, la transición asociada al *Peierls gap* en PB sufre una disminución de energía a medida que la temperatura aumenta. Este hecho ha sido explicado a partir del pasaje de una forma ovillada a una estructura más expandida y rígida en PB (a diferencia de EB y LB), a medida que aumenta la temperatura [26].

Cuando EB se protona en gran extensión, la banda en 600nm se corre a 800nm. Este cambio es consistente con la transformación de la unidad quinónica en una unidad semiquinónica (polarón) extendida a la largo de la cadena [18]. Esta banda se ha asignado como ($\pi_B \longrightarrow \pi_R$) indicando la excitación del catión radical (polarón) a la banda polarónica formada en el *gap*. Entonces, la banda de valencia pierde electrones de los anillos bencénicos y se mueve más arriba dentro del *gap* y forma la banda polarónica. Este fenómeno es consistente con la distorsión de la estructura orbital debida a un cambio conformacional que conduce a una nueva transición en 400-450nm. Esta transición también resulta de una excitación a la banda polarónica, que aumenta en magnitud al aumentar la cantidad de estructuras semiquinónicas (polarones) [17,27], aunque también ha sido asignada a la banda de

los cationes radicales [13, 28-31]. La contribución de esta banda al espectro total alcanza un máximo al aumentar el potencial (a medida que el polímero se oxida), que coincide con el máximo de la concentración de espines [29], pero no es simultáneo con el máximo de conductividad, que se alcanza a potenciales mayores. A medida que aumenta el potencial, los cationes radicales forman polarones localizados o *trapped polarons*, cuya banda se centra en los 750nm [17,32,33]. En realidad, la posición de esta banda depende fuertemente de las condiciones experimentales y la estructura del film y el máximo varían entre 750nm y el IR cercano [20]. Nekrasov *et al.* consideran que esta banda, que comúnmente se designa como debida a la absorción de los polarones, es en realidad una superposición de varias transiciones [20,34]. Una de ellas (750nm) se debería a la formación de dímeros de cationes radicales intercadena; de esta manera, el aumento de la conductividad, aún cuando la concentración de espines disminuye, estaría asociado a la formación de dímeros (con espín nulo) de cationes radicales que favorecerían el intercambio de electrones intercadena. Una segunda banda en 800nm se debería a otra transición del dímero cuya diferencia de energía con la primera estaría relacionada con una orientación diferente de los dipolos de los cationes radicales. Existen además otras transiciones a longitudes de onda menores que 850nm asignadas a transiciones dentro de la banda polarónica. Algunos autores también usan los niveles antienlazantes de polarones o bipolarones para asignar algunas otras bandas en esta región [35,36]. La forma ES también presenta una banda a $\lambda > 900\text{nm}$ que se asocia a los portadores libres y cuya intensidad aumenta con el aumento de la conductividad de la película [32-34].

A medida que el polímero base (EB) se sigue oxidando, las bandas asociadas a los polarones localizados disminuyen en intensidad y aumenta la banda en 600nm relacionada con el excitón molecular. La posición de esta banda varía entre 600 y 750nm dependiendo de las condiciones de preparación del film. Nekrasov ha mostrado que la estructura y posición de esta banda también depende del anión del ácido empleado, sugiriendo que al menos alguna de las transiciones dentro de la banda se debería a la interacción donador-aceptor entre el anión y la unidad quinónica, las cuales se asociarían formando una especie de complejo [20].

Así, durante la protonación de un film de EB se observa una variación en el estado de oxidación (se corre el potencial de circuito abierto). El cambio en el estado de oxidación se debe a la reacción de desproporción en el polímero en el que una unidad quinónica (asociada a un bipolarón) genera dos unidades semiquinónicas (cationes radicales). El dopaje por la protonación genera una disminución de la población de la banda de valencia π del polímero sin cambio en el número de electrones [18]. Esto va acompañado de un aumento de la densidad de los estados polarónicos a longitud de onda por encima de 750nm.

Como las energías del *band-gap* de los estados polarónicos y bipolarónicos son muy similares, es difícil usar la transición asociada para discutir el nivel de Fermi del material [18].

Si bien se han descrito las transiciones electrónicas en Pani, las mismas características son encontradas al analizar los espectros UV-visible de otros polímeros conductores derivados de arilaminas, como poli-bencidinas [37], poli-toluidinas [38,39], poli-N-alquilanilinas [40], polianilinas sulfonadas [41-43], poli-*o*-anisidina [44], Pani copolimerizada con *o*-aminofenol (OAP) [45], con *o*-toluidina [46], con *o*-anisidina [46], con anilinas N-sustituidas [47], etc.

VII. 2. Experimental

Los estudios de espectroscopía UV-vis se realizaron empleando placas de vidrio cubiertas con FTO (Fluorine-doped Tin Oxide, FlexiTec, 21-25 Ω / cm). Este material resultó adecuado por tener una conductividad aceptable y permitir trabajar hasta aproximadamente 300nm en la región UV del espectro.

La **Fig. VII.1** muestra los espectros de una placa de FTO tomados en H_2SO_4 3.7M (blanco) para distintos potenciales aplicados (véase el diseño experimental más adelante). Puede observarse que el FTO no presenta absorbancia importante hasta cerca de 300nm y los espectros no presentan cambios significativos con el potencial aplicado.

Además, el FTO no sólo es estable en medio ácido fuerte sino que presenta una ventana de potencial lo suficientemente amplia para permitir la síntesis de los polímeros empleados en este trabajo. La **Fig.VII.2** muestra un voltamperograma de un electrodo de FTO en H_2SO_4 3.7M a 0.1 Vs^{-1} entre -0.2 y 0.65V vs ECS.

Para poder emplear las placas como electrodos, se las pegó a una chapa de bronce (contacto) con epoxiplata (Silberleitkleber, Polytec) y luego se recubrió la unión con esmalte, como se indica en el **Esquema VII.1**. El área activa de los electrodos resultó de entre 1 y 1.5 cm^2 .

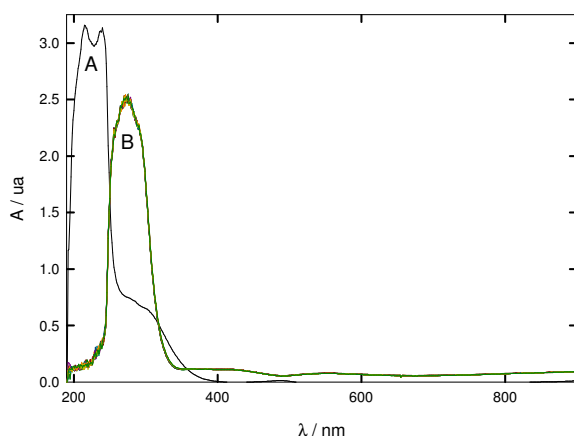


Fig. VII.1. (A) H_2SO_4 3.7M (B) Espectros de FTO en H_2SO_4 3.7M en el intervalo de potenciales comprendido entre -0.225 y 0.6V.

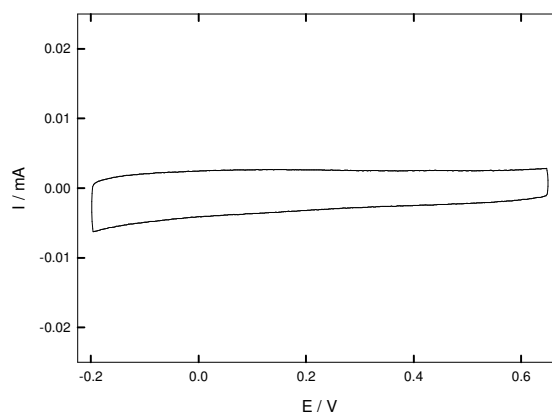
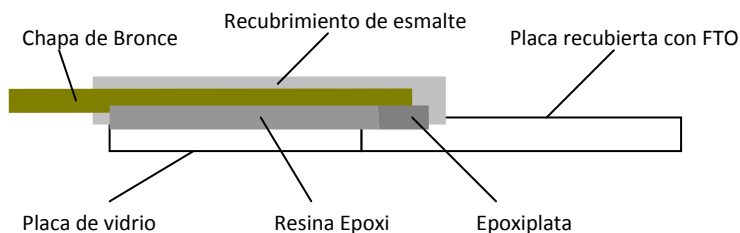


Fig. VII.2. Voltamperograma de FTO en H_2SO_4 3.7M



Esquema VII.1. Construcción del electrodo de trabajo de FTO.

VII.2.1 Síntesis de las Películas de Polímero

Las películas se sintetizaron electroquímicamente a partir de soluciones 0.5M de monómero en H₂SO₄ 3.7M en una celda de tres electrodos empleando las placas de FTO como electrodo de trabajo, un ECS como electrodo de referencia y una chapa de Pt como contraelectrodo.

Todas las soluciones electrolíticas fueron preparadas a partir de H₂SO₄ (97.9%) (Backer, p.a.). Los monómeros utilizados fueron de calidad p.a. o mejores (**Tabla VII.1**). Se empleó agua destilada de calidad Milli-Q de Milli-Rho. Los reactivos se utilizaron tales como se recibieron, sin realizar purificaciones posteriores; excepto la anilina, que fue destilada a presión reducida.

Para la síntesis, se realizó voltamperometría cíclica a 0.1Vs⁻¹ entre -0.2V y un límite positivo correspondiente al inicio de la oxidación del monómero (entre 0.7 y 0.9V). Se utilizó un potenciostato TEQ_03. En general, para lograr películas homogéneas y de buena adherencia, se disminuyó el límite positivo luego de unos pocos ciclos (lo que implica también una disminución de la velocidad de síntesis). La **Fig. VII.3** muestra los voltamperogramas en dos momentos de la síntesis de una película de polianilina. Luego de la síntesis, las películas fueron enjuagadas con agua destilada y cicladas durante algunos minutos en H₂SO₄ 3.7M entre -0.2 y 0.45V con el fin de eliminar posibles restos de monómero. Finalmente, se las introdujo en la celda de medida.

Tabla VII.1. Reactivos utilizados.

Reactivo	Fórmula	PM (g/mol)	Dens. (g/cm ³)	Marca	Pureza
Anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	93.13	1.021	Fluka	>99 % (puriss. p.a.)
o-toluidina	C ₆ H ₄ (CH ₃)NH ₂	107.16	0.998	Fluka	>99.5 % (purum, p.a)
o-etilanilina	C ₆ H ₄ (CH ₃ CH ₂)NH ₂	121.18	0.983	Aldrich	98 % (GC,T)
o-propilanilina	C ₆ H ₄ (CH ₃ CH ₂ CH ₂)NH ₂	135.21	0.960	Aldrich	>97%
o-anisidina	C ₆ H ₄ (CH ₃ O)NH ₂	123.16	1.092	Fluka	>98%

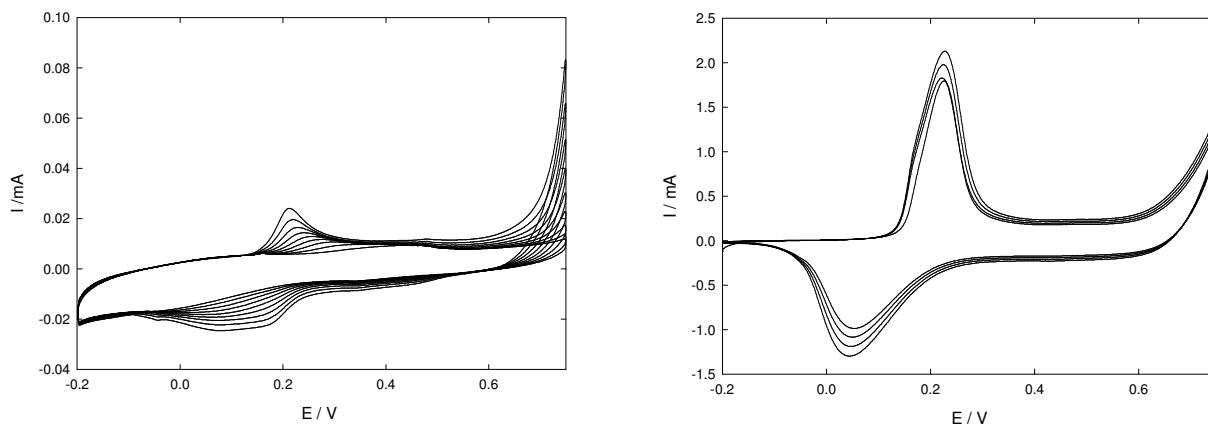
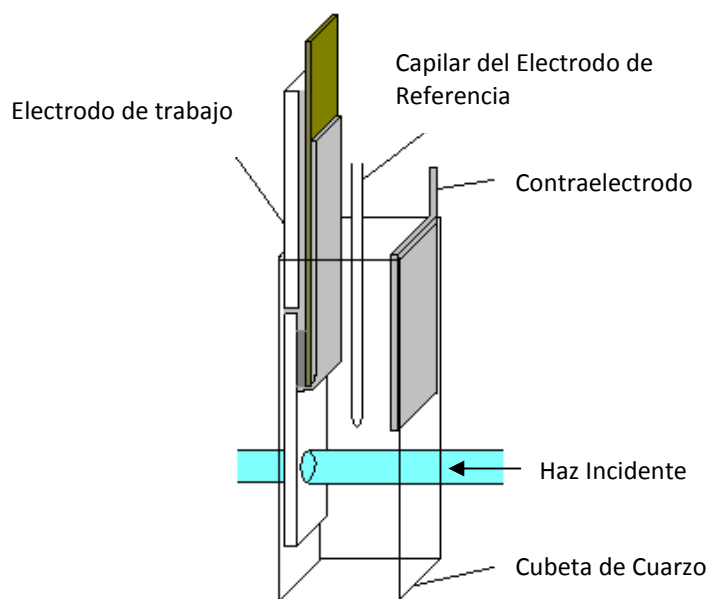


Fig. VII.3. Síntesis de polianilina sobre un electrodo de FTO. Primeros ciclos (izq.) Últimos ciclos (der.).

VII.2.2. Celda de Medidas Espectrofotométricas con Potencial Aplicado

Para las medidas espectrofotométricas se empleó un espectrofotómetro Agilent 8453E con arreglo de diodos. Como celda electroquímica se empleó una cubeta de cuarzo de espectrofotometría de 1cm de camino óptico (Spectrocell) en la que se colocó el electrodo de FTO sobre una de las caras atravesadas por el haz, una chapa de Pt como contraelectrodo y el capilar de la vaina del electrodo de referencia (ECS). La vaina de este electrodo se llenó con la misma solución que llenaría la cubeta. En el **Esquema VII.2** se muestra el arreglo experimental.

Dada la geometría del diseño experimental, el área y la resistencia del electrodo de trabajo, los voltamperogramas obtenidos en esta celda tienen una gran componente resistiva y en algunos casos presentaron distorsiones (pico más anchos e inclinados) respecto de los registrados sobre electrodos de alambre de oro. La **Fig. VII.4** muestra el voltamperograma registrado para una película de polianilina en esta celda.



Esquema VII.2. Arreglo experimental para las medidas espectrofotométricas con potencial aplicado.

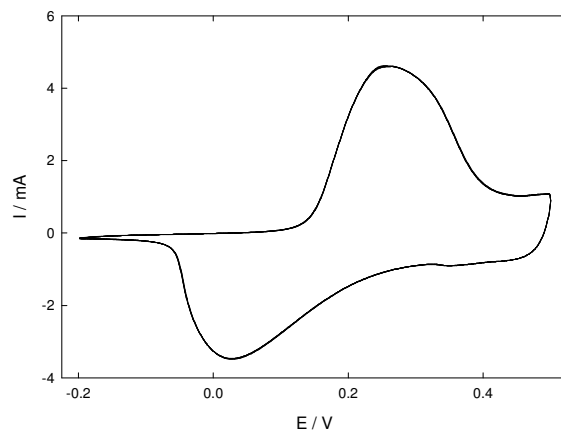


Fig. VII.4 Voltamperogramas estacionarios de una película de Pani depositada sobre un electrodo de FTO tomada en la celda del Esquema VII.2. H_2SO_4 3.7M, $v=0.1\text{Vs}^{-1}$.

VII.3. Resultados

En este trabajo de Tesis se estudian aspectos de equilibrio así como también la respuesta dinámica de estos polímeros, tales como la respuesta voltamperométrica y el envejecimiento. Por este motivo las medidas espectroscópicas fueron realizadas, en primer lugar, de manera potencioestática para estudiar las modificaciones de las bandas en un estado de equilibrio a cada valor de potencial. Luego se realizaron estudios con barrido simultáneo de potencial para estudiar los aspectos dinámicos. Asimismo, y dado que en un trabajo previo se estudió el efecto de los sustituyentes sobre el envejecimiento de la Pani [48], se consideró conveniente estudiar los espectros de absorción en presencia de distintos sustituyentes en el anillo en posición *orto*.

VII.3.1. Espectros de los Polímeros en H_2SO_4 3.7M

Se tomaron espectros en función del potencial aplicado, entre -0.225 y 0.575V, en el intervalo 300-900nm. Para ello, los electrodos fueron polarizados unos 20 minutos al potencial más negativo para minimizar los efectos del envejecimiento (véase más adelante). Luego, se fue cambiando el potencial dando saltos de unos 10-25mV, esperando 3 minutos a cada potencial antes de registrar el espectro, para permitir que se haya alcanzado el equilibrio. La **Fig. VII.5** muestra los espectros registrados para una película de Pani.

A medida que aumenta el potencial, se incrementa la absorción en las bandas en torno de 400 y 750nm y disminuye la cercana a los 300nm. Además, hay un desplazamiento notable del máximo de la banda cerca de 750nm hacia menores longitudes de onda a medida que el polímero es oxidado. Resulta más conveniente analizar los espectros diferencia, tomando como referencia el correspondiente al límite más negativo de potencial. La **Fig.VII. 6** muestra estos espectros diferencia.

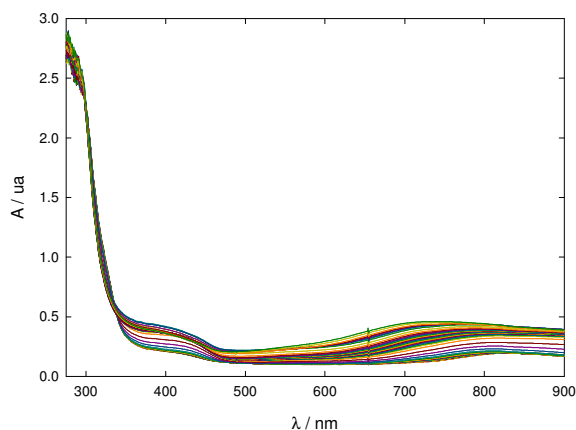


Fig. VII.5. Espectros de una película de Pani depositada sobre FTO a distintos potenciales aplicados entre -0.225 y 0.575V vs ECS en H₂SO₄ 3.7M (blanco: H₂SO₄ 3.7M).

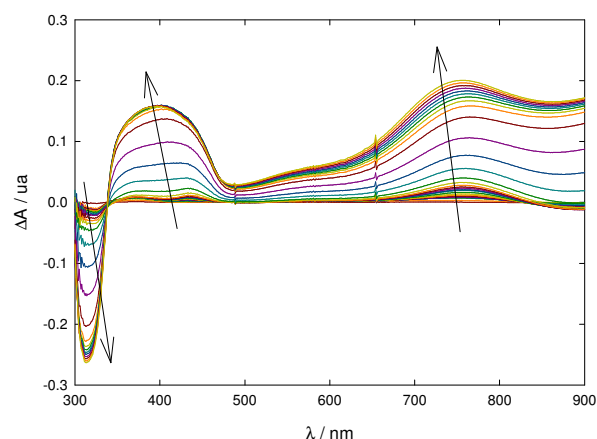


Fig. VII.6. Espectros diferencia restando el correspondiente a E=-0.225V para la película de la Fig. VII. 5. Las flechas indican la dirección de aumento del potencial.

Es de destacar la presencia de dos puntos isobésticos en los espectros, que pueden advertirse mejor al observar los espectros diferencia. El primero corresponde a 337nm y se presenta para potenciales entre 0.14 y 0.22V, mientras que el segundo, a 470nm, aparece recién a 0.22 V y mantiene hasta aproximadamente 0.4V.

Un comportamiento similar al anterior fue encontrado para los demás polímeros estudiados: (poli-*o*-metilanilina) (Pma), poli-*o*-etilnilina (Pea), poli-*o*-propilanilina (Ppa) y poli-*o*-anisidina (poli-*o*-metoxianilina) (Pmoa), cuyas estructuras químicas se muestran en el **Esquema VII.3**. Las **Fig. VII. 7 a 10** muestran los espectros diferencia para cada uno de ellos. En todos los casos, aparecen dos puntos isobésticos al pasar de -0.2 a 0.45V, pero los intervalos de potencial en los que aparecen, son diferentes para cada uno. La banda cerca de 750nm muestra también un corrimiento hipsocrómico (hacia mayores energías) a medida que aumenta el potencial.

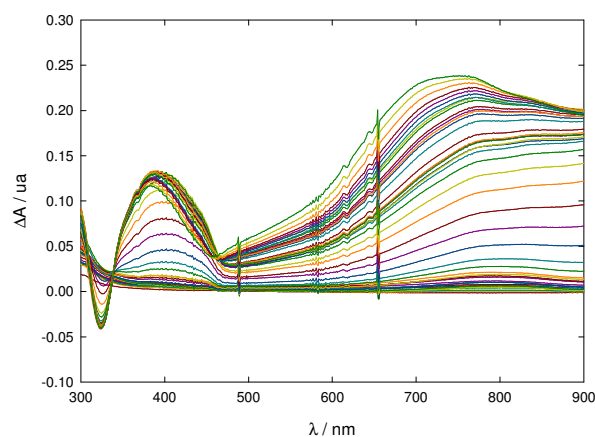


Fig. VII.7. Espectros diferencia con el correspondiente a E=-0.225V para una película de Pma en medio de H₂SO₄ 3.7M. E= -0.225 a 0.475V.

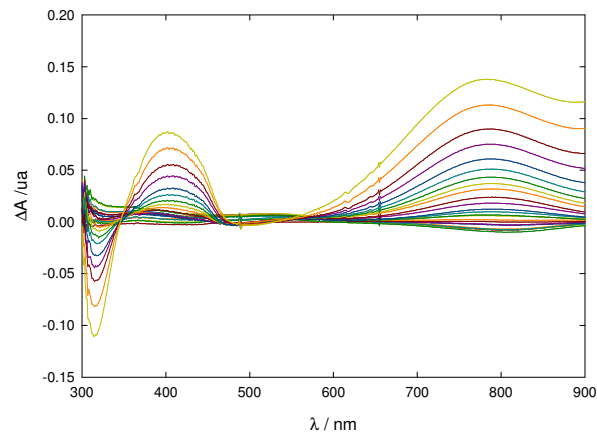


Fig. VII.8. Espectros diferencia con el correspondiente a E=-0.2V para una película de Pea en medio de H₂SO₄ 3.7M. E= -0.2 a 0.475V.

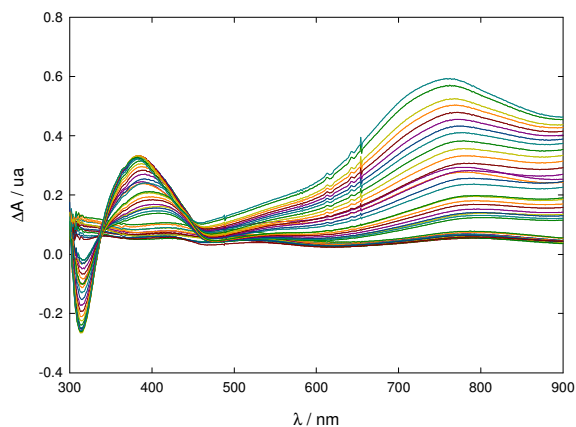


Fig. VII.9. Espectros diferenciales con el correspondiente a $E = -0.2V$ para una película de Ppa en medio de H_2SO_4 3.7M. $E = -0.2$ a $0.5V$.

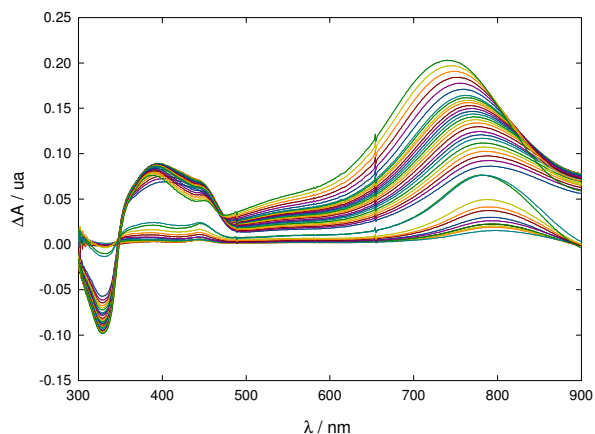
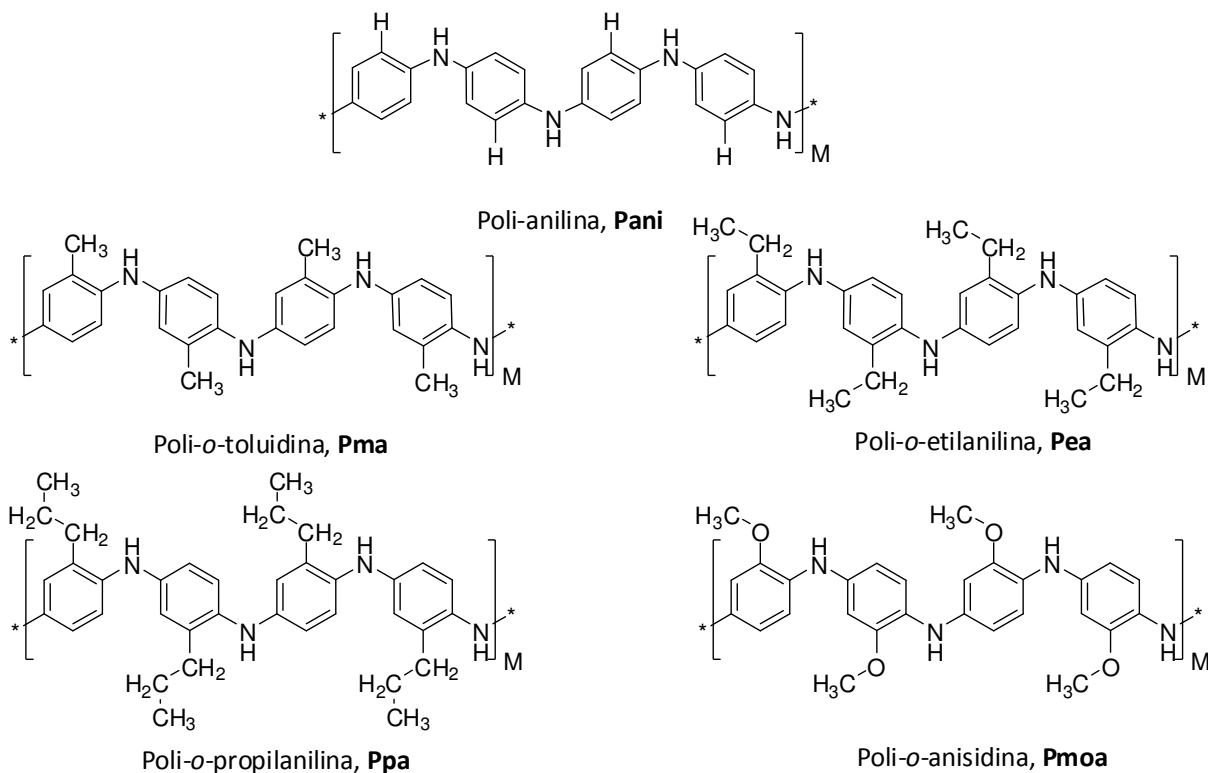


Fig. VII.10. Espectros diferenciales con el correspondiente a $E = -0.225V$ para una película de Pmoa en medio de H_2SO_4 3.7M. $E = -0.225$ a $0.45V$.

Cuando se comparan los espectros de los estados oxidados, se observa que la presencia de los sustituyentes genera un corrimiento batocrómico de la banda en la zona de 750nm (la llamada banda polarónica) a potencial aplicado constante. La **Fig. VII.11** muestra los espectros diferenciales para los 5 polímeros a $E = 0.4V$.



Esquema VII.3. Estructura química de los diferentes polímeros estudiados. En todos los casos se representan las formas leucoesmeraldina base (LB).

VII.3.2. Dependencia de la Absorbancia con el Potencial Aplicado

Si bien el comportamiento de los polímeros anteriores parece ser el mismo, las diferencias surgen cuando se analiza la variación de la intensidad de las bandas mencionadas antes como una función del potencial aplicado. Las Fig. VII.12 a 14 muestran el comportamiento de la absorbancia a 320, 400 y 750nm respectivamente.

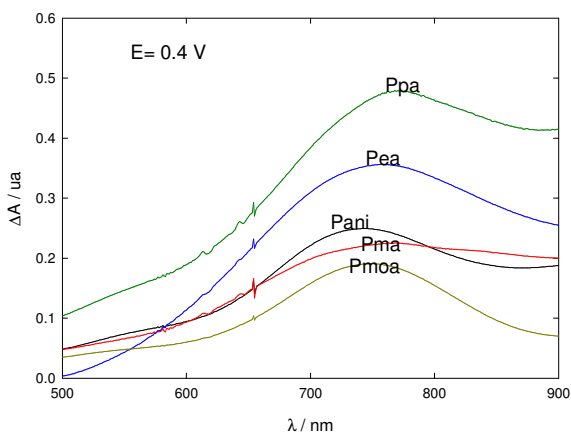


Fig. VII.11. Espectros diferencia a 0.4 V para las películas de las Fig. VII. 6 a 10.

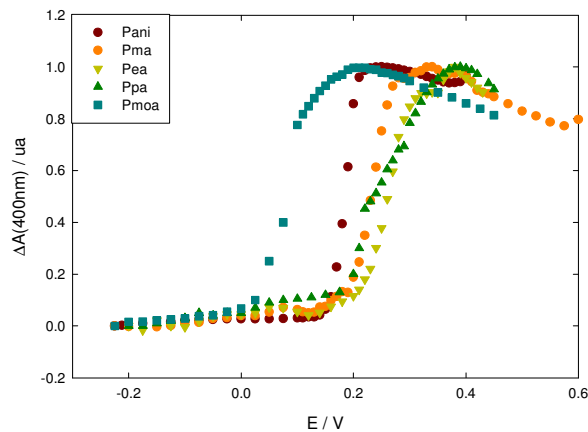


Fig. VII.13. Cambios de absorbancia a 400nm en función del potencial aplicado. Los cambios han sido normalizados dividiendo por variación total.

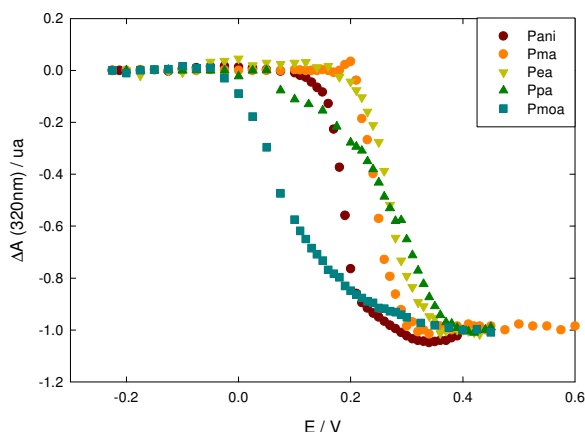


Fig. VII.12. Cambios de absorbancia a 320nm en función del potencial aplicado. Los cambios han sido normalizados dividiendo por variación total.

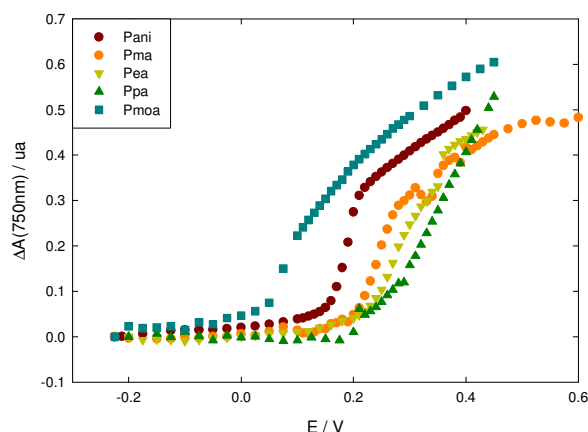


Fig. VII.14. Cambios de absorbancia a 750nm en función del potencial aplicado.

VII. 3.3. Estudios Potenciodinámicos de la Espectroscopia UV-visible.

Para estos estudios el potencial del electrodo fue ciclado de manera continua entre -0.2 y 0.45V a distintas velocidades de barrido. El registro de la absorbancia se realizó a longitud de onda fija, adquiriendo 1 punto por segundo (la máxima velocidad de adquisición que permite el espectrofotómetro). Los datos fueron luego procesados para generar los espectrovoltamperogramas

$$\left(\frac{dA}{dt} \text{ vs. } E \right).$$

El electrocromismo está relacionado con la inyección o eyección de portadores de carga a o desde la película del material electroactivo. Es por ello que el análisis de la respuesta espectrovoltamperométrica ha probado ser muy útil para estudiar las transformaciones rédox tanto en películas orgánicas [49,50] como inorgánicas [51]. Así, la absorbancia, A_λ , puede escribirse de acuerdo con la ley de Lambert-Beer como

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l C + A_\lambda^o \quad (\text{VII.1})$$

Donde en este caso l es el espesor de la película de polímero, ε_λ es el coeficiente de extinción molar de la especie absorbente a la longitud de onda λ y C su concentración por unidad de volumen en la película. A_λ^o es una absorbancia de base que puede deberse al electrodo sustrato. Derivando respecto del tiempo,

$$\frac{\partial A_\lambda}{\partial t} = \varepsilon_\lambda l \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{VII.2})$$

Si la concentración de la especie absorbente cambia por la reacción electroquímica, entonces

$$l \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{j}{\nu_e F} \quad (\text{VII.3})$$

Con lo cual

$$\frac{\partial A_\lambda}{\partial t} = \frac{\varepsilon_\lambda}{\nu_e F} j \quad (\text{VII.4})$$

Esto significa que la velocidad de cambio de absorbancia se ha de comportar como la densidad de corriente. Estas ecuaciones son válidas sólo cuando las especies absorbentes son las responsables de la respuesta de corriente. Es decir, cuando la corriente es exclusivamente faradaica.

Supóngase que la reacción rédox involucra la transformación



Si ambas especies absorben a la longitud de onda considerada, entonces

$$\frac{\partial A_\lambda}{\partial t} = \varepsilon_{\lambda, Ox} l \frac{\partial C_{Ox}}{\partial t} + \varepsilon_{\lambda, R} l \frac{\partial C_R}{\partial t} = \frac{(\varepsilon_{\lambda, Ox} - \varepsilon_{\lambda, R})}{\nu_e F} j \quad (\text{VII.6})$$

Donde se han considerado las corrientes de oxidación como positivas. Así, si $\varepsilon_{\lambda, Ox} > \varepsilon_{\lambda, R}$, entonces la absorbancia aumentará con la oxidación y $\partial A_\lambda / \partial t$ será positivo. Lo opuesto es válido cuando $\varepsilon_{\lambda, Ox} < \varepsilon_{\lambda, R}$.

En el caso de la absorbancia de los polímeros en la banda alrededor de los 320nm, se cumplen las condiciones anteriores y por lo tanto, los espectrovoltamperogramas son un reflejo del proceso faradaico (en este caso con $\varepsilon_{\lambda, Ox} < \varepsilon_{\lambda, R}$) [52]. Las otras bandas son más complejas y tanto la intensidad como la posición de los máximos dependen del potencial.

VII.3.3.1. Espectrovoltamperometría de Pani

Se estudió el efecto de la velocidad de barrido sobre los espectrovoltamperogramas de películas de Pani en medio de H₂SO₄ 3.7M. Las longitudes de onda registradas corresponden a las de mayor variación con el potencial aplicado: 320, 400 y 750nm. Se trabajó a bajas velocidades de barrido de potencial: 0.001, 0.002, 0.005 0.01 y 0.025Vs⁻¹. Dado que el espectrofotómetro puede adquirir valores de absorbancia con un mínimo de 1 segundo entre puntos sucesivos, no es posible trabajar a velocidades de barrido de potencial muy elevadas. La **Fig. VII.15** muestra los espectrovoltamperogramas obtenidos.

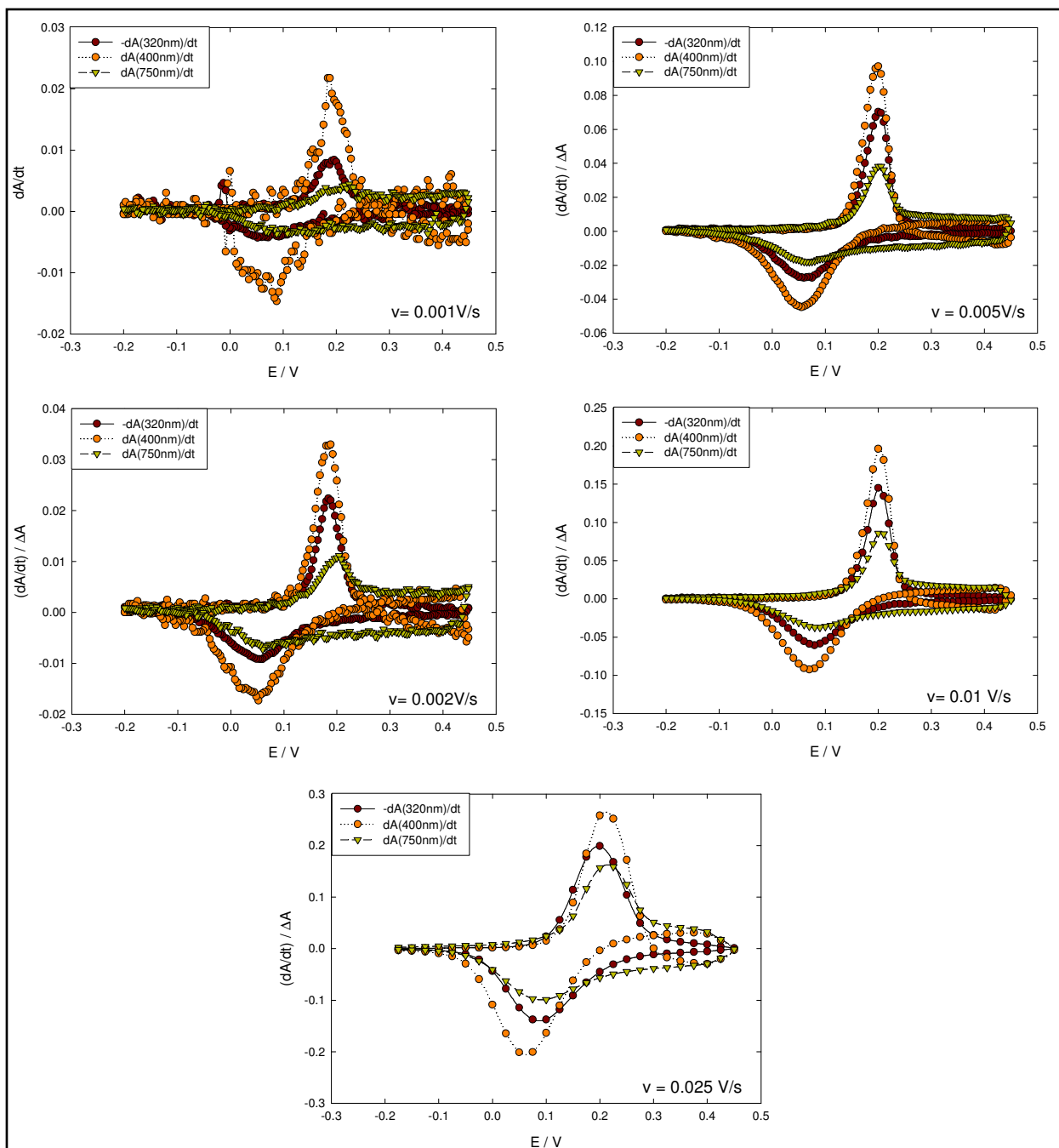


Fig. VII.15. Espectrovoltamperogramas de películas de Pani en H₂SO₄ 3.7M a diferentes velocidades de barrido, indicadas en cada gráfico.

VII. 3.3.2. Análisis de los parámetros de Pico Espectrovoltamperométrico

La **Fig. VII.16** muestra los potenciales de los picos espectrovoltamperométricos a las distintas velocidades de barrido. Dada la velocidad de adquisición, a las velocidades de barrido de potencial más elevadas, los valores de potencial de pico determinados son poco precisos.

Los espectrovoltamperogramas tienen un comportamiento muy similar a los que se observa en los voltamperogramas. La altura en el máximo de los espectrovoltamperogramas (análoga a la densidad de corriente de pico) es aproximadamente lineal con la velocidad de barrido a las tres longitudes de onda analizadas, como puede observarse en la **Fig. VII.17**. Las pendientes de los gráficos semilogarítmicos (**Fig. VII.18**) son similares para las tres longitudes de onda y cercanas a 1. El análisis a las tres longitudes de onda muestra que los procesos que dan lugar a los cambios de absorbancia se producen en forma prácticamente simultánea. El máximo de los espectrovoltamperogramas a 750nm ocurre a potenciales ligeramente mayores que los otros dos, pero dada la precisión en la medida de los potenciales, no puede realizarse un análisis sobre la base de estas diferencias.

Las características de las respuestas, sin embargo, son distintas en cada caso. La absorbancia a 320nm muestra un comportamiento similar al de una cupla reversible, aunque los picos anódico y catódico se presentan en distintos valores de potencial (**Fig. VII.19**), lo que está relacionado con el fenómeno de histéresis [53-55]. El espectrovoltamperograma a 320nm, correspondiente a la desaparición y aparición de la especie reducida, no muestra efectos capacitivos, que son propios de la forma oxidada. Cuando se analiza la banda a 750nm, la absorbancia no mantiene un valor constante luego del proceso redox sino que crece linealmente con el potencial aplicado, con una pendiente proporcional a la velocidad de barrido. Esto indica que la banda en esta región está relacionada con el proceso capacitivo que se encuentra en la respuesta voltamperométrica [56] y sugiere que en realidad se trata de un proceso más complejo que un mero reacomodamiento de cargas en la interfase.

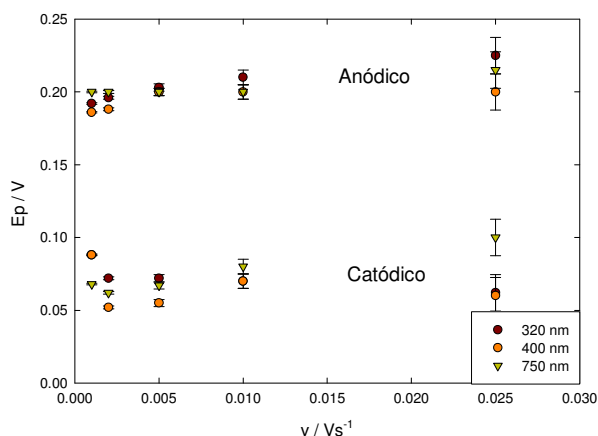


Fig. VII.16. Potenciales de los picos espectrovoltamperométricos en función de la velocidad de barrido para una película de Pani.

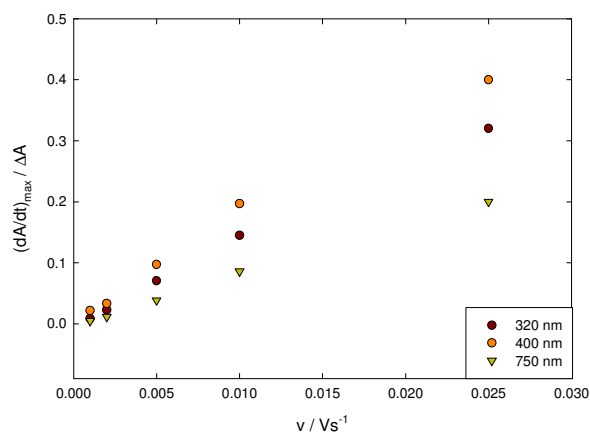


Fig. VII.17. Valores de los picos de los espectrovoltamperogramas en función de la velocidad de barrido para una película de Pani.

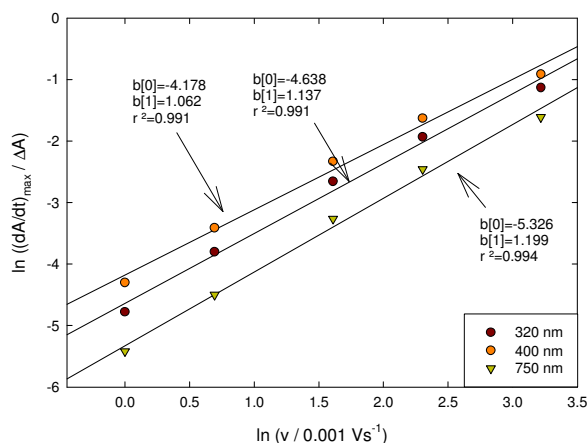


Fig. VII.18. Representación doble logarítmica de los datos de la Fig. VII.17.

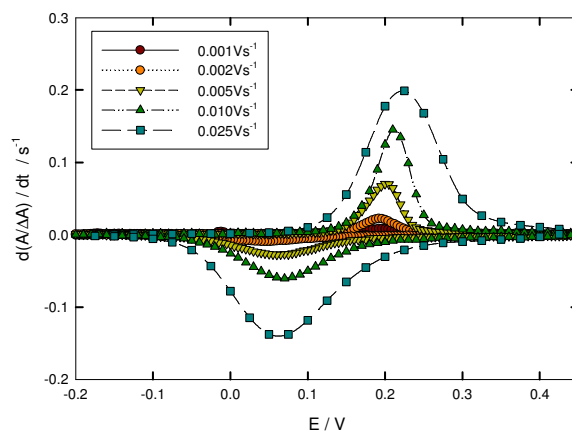


Fig. VII.19. Espectrovoltamperogramas a 320nm registrados a diferente velocidad de barrido.

Los espectrovoltamperogramas a 400nm presentan un pico coincidente con el de 320nm pero luego la absorbancia disminuye a medida que aumenta el potencial, dando valores de dA/dt negativos. Estas características también se han encontrado en Pma [38] y Pea [52]. Estos cambios de absorbancia a 400nm son aproximadamente lineales con el potencial y parecen ser opuestos a los que se producen en la banda polarónica/bipolarónica a 750nm. El proceso capacitivo causa entonces un aumento de la banda en 750nm y una disminución de la banda en 400nm.

Esto puede entenderse a través de una conversión de las especies absorbentes a 400nm en aquellas absorbentes a 750nm a medida que se carga la capacidad del polímero. Dado que esto es coincidente con una disminución del espín del polímero, podría pensarse que se debe a una transformación de las especies polarónicas en bipolarones [30].

VII.3.3.3. Estudio Potenciodinámico de los Distintos Polímeros

Se registraron los espectrovoltamperogramas para películas de los diferentes polímeros en medio de H_2SO_4 3.7M barriendo el potencial a $0.002 V.s^{-1}$. Las Fig. VII. 20 a 22 muestran los voltamperogramas a tres longitudes de onda diferentes. En todos los casos, los espectrovoltamperogramas han sido normalizados de manera de que el pico anódico tuviese altura unitaria.

VII.3.3.4. Análisis del Efecto de la Sustitución

En la Fig. VII.23 se muestran los voltamperogramas correspondientes a películas de los mismos polímeros, pero sintetizados sobre electrodos de Au y registrados a $0.1V.s^{-1}$ en el mismo medio. En este caso, los perfiles voltamperométricos han sido normalizados dividiendo por la corriente de pico anódico para fines comparativos, dado que no corresponden a películas del mismo espesor. Los espectrovoltamperogramas anteriores muestran la misma tendencia que se observa en estos voltamperogramas. Los potenciales de pico siguen la tendencia: $E_p(Pmoa) < E_p(Pani) < E_p(Pma) < E_p(Pea) < E_p(Ppa)$, que en término de los sustituyentes podría escribirse como

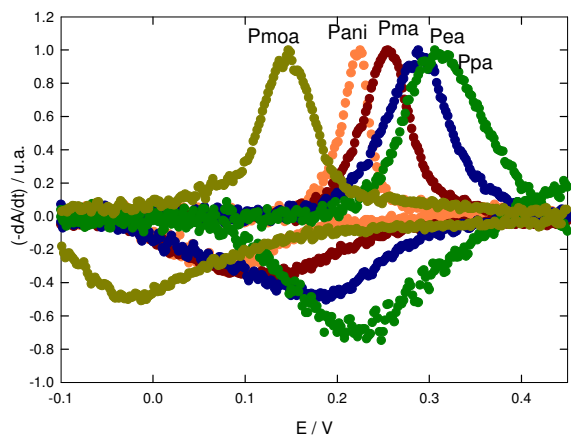


Fig. VII.20. Espectrovoltamperogramas a 320nm a $0.002V.s^{-1}$ para los distintos polímeros indicados en el gráfico.

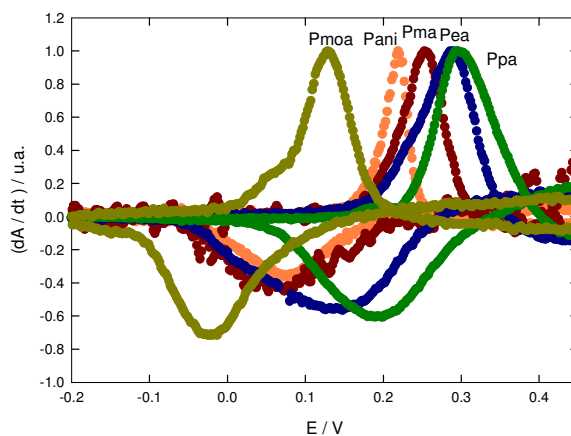


Fig. VII.21. Espectrovoltamperogramas a 400nm a $0.002V.s^{-1}$ para los distintos polímeros indicados en el gráfico.



Para entender esta secuencia, debe analizarse en cierto detalle el proceso de oxidación. Estos polímeros conductores presentan una estructura electrónica característica, que les confiere sus propiedades ópticas y eléctricas tan particulares: presentan enlaces deslocalizados que se extienden ampliamente a lo largo del esqueleto de la molécula (grandes longitudes de conjugación). Los orbitales involucran un gran número de centros y pueden ser considerados como bandas de densidad electrónica que abarcan gran parte de la cadena. Por ser los orbitales de mayor energía, o de valencia, son los que están involucrados en las transiciones electrónicas que generan las bandas de sus espectros UV- Visible. En este contexto, la oxidación se presenta como el retiro de electrones de este sistema deslocalizado. Los sustituyentes que aporten densidad electrónica al sistema π deslocalizado favorecerán, entonces, la oxidación de las cadenas, haciendo que la energía necesaria para retirar los electrones sea menor y, por lo tanto, conducirán a una disminución de los potenciales de pico anódico.

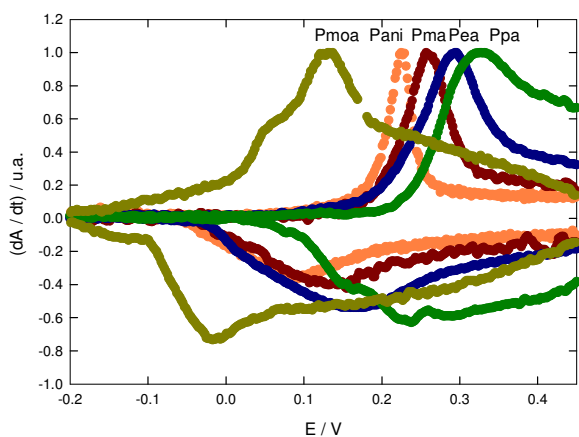


Fig. VII.22. Espectrovoltamperogramas a 750nm a $0.002V.s^{-1}$ para los distintos polímeros indicados en el gráfico.

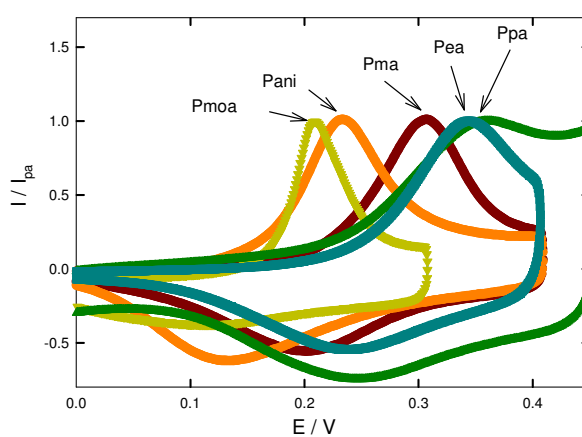


Fig. VII.23. Voltamperogramas estacionarios a $0.1V.s^{-1}$ para los diferentes polímeros en H_2SO_4 3.7M.

Todos los sustituyentes utilizados aquí son donores de densidad electrónica. En consecuencia, deberían desplazar los potenciales de pico anódico a valores menos positivos que el correspondiente a Pani. Sin embargo, los resultados experimentales indican otro ordenamiento.

La explicación puede encontrarse analizando el efecto estérico. Considérense inicialmente los grupos alquilo. La presencia de grupos voluminosos en posición *orto* produce una tensión estérica que induce conformaciones no planas de las cadenas (por interacción del grupo sustituyente con el H del anillo siguiente). Así, la introducción de un grupo metilo aumenta el ángulo de torsión disminuyendo el solapamiento orbital entre los orbitales π del anillo y los orbitales p de los electrones libres del nitrógeno, esto aumenta la energía del catión radical hemiquinona generado y disminuye la longitud de conjugación. Esto hace que sean más difíciles de generar por oxidación y los potenciales de pico se corren a valores más positivos. Los efectos electrónicos resultan menos importantes que los efectos estéricos [38,40,57-60]. Al aumentar el ángulo de torsión entre los anillos bencénicos adyacentes, se genera un aumento del *band-gap* al desfavorecer la deslocalización y disminuir la longitud de conjugación [61], tal como se observa en el corrimiento hipsocrómico de la banda relacionada al *band-gap* ($\pi - \pi^*$) en polianilinas sustituidas con grupos alquílicos [58]. Este efecto también se encuentra con otros sustituyentes [21,41,46,62]. La conductividad de los polímeros también disminuye con la sustitución, en parte por el aumento del *band-gap*, pero también por un aumento en la distancia entre las cadenas y del desorden en el polímero [52,58,63].

Al aumentar el tamaño de la cadena de los grupos alquílicos, el efecto estérico es mayor y es por eso que los potenciales se desplazan sucesivamente hacia valores más positivos [58,60]. Este efecto ha sido encontrado también en polianilinas N-sustituidas con grupos alquílicos [59].

Los efectos electrónicos no parecen tener tanto peso en el caso de los sustituyentes alquílicos. Sin embargo, la presencia del grupo CH_3O^- produce un potencial de pico anódico menor aún que el de Pani [64]. En el caso de este sustituyente, los efectos electrónicos (que son más intensos que en el caso de los grupos alquílicos) no son superados por los estéricos. Éstos últimos resultan ser menores que en el caso de los grupos alquilo y las cadenas adoptan conformaciones más planas. Esto conduce a un corrimiento batocrómico de la banda correspondiente a la transición $\pi - \pi^*$ respecto de Pani [63,65]. La conductividad de este polímero, sin embargo, es inferior a la de Pani, lo que estaría relacionado con el mayor desorden de la estructura y la mayor distancia intercadena. Leclerc *et al.* sugieren que el efecto depende del tamaño del grupo directamente unido al anillo, y en el caso del grupo CH_3O^- el radio de van der Waals del oxígeno es menor que el de los grupos metilo o metileno de los sustituyentes alquílicos [63,65]. Este efecto también es encontrado en derivados del politiofeno [66].

Si bien la sustitución alquílica en posición *orto* conduce a un corrimiento hipsocrómico de la transición asociada al *band-gap*, las transiciones alrededor de 800nm (banda polarónica/bipolarónica) sufren un corrimiento batocrómico a medida que aumenta el tamaño del

sustituyente (como se ha visto en la **Fig. VII.11**). En la **Fig. VII. 24** se muestra la energía de máximo de la banda correspondiente (E_{trans}) para cada uno de los polímeros como una función del potencial aplicado. Como puede verse, la energía de la transición aumenta a medida que el polímero es oxidado. El efecto del potencial es similar en todos los casos. Algunos autores atribuyen este corrimiento a una transformación de los polarones en bipolarones [30].

En el caso de la transición alrededor de los 400nm, las diferencias no son tan claras, pero la tendencia parece ser la misma; con la excepción de Pmoa, que presenta un corrimiento hipsocrómico respecto de Pani (**Fig. VII.25**). Esta transición está relacionada con excitaciones de los cationes radicales o de la red de polarones, según diferentes autores (véase **VII.1**).

VII.3.4. Estudios de Envejecimiento

VII.3.4.1. Cambios Espectrales durante el Envejecimiento de Pani

Se estudiaron las modificaciones en el espectro UV-vis de películas de Pani durante el envejecimiento en medio ácido. Para ello, las películas se colocaron en la celda para las medidas espectrofotométricas y se sometieron a ciclos de potencial entre -0.2 y 0.45V a $0.1V.s^{-1}$ hasta alcanzar un voltamperograma estacionario. Luego el potencial se detuvo en el límite negativo de potencial y se registraron espectros en la región de 300-900nm a lo largo del tiempo.

En la **Fig. VII.26** se muestran los espectros sucesivos registrados durante el envejecimiento de una película de Pani en H_2SO_4 3.7M. Dado que los cambios relativos no son muy notorios, las variaciones pueden apreciarse mejor si se realizan los espectros diferencia, restando a cada uno el espectro al menor tiempo (aprox. 0 segundos). Estos espectros se muestran en la **Fig. VII.27**.

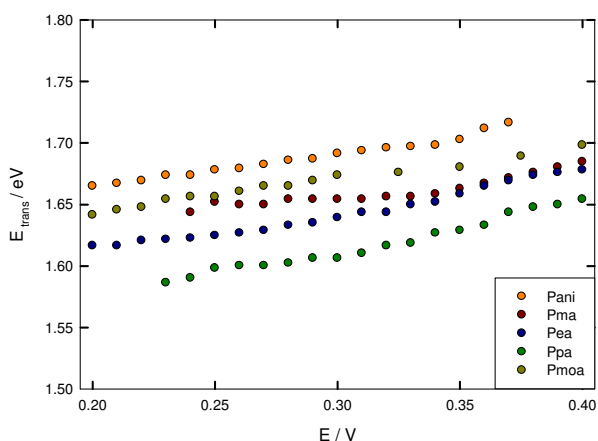


Fig. VII.24. Energía del máximo de los espectros diferencia alrededor de 800nm como una función del potencial aplicado para los polímeros estudiados.

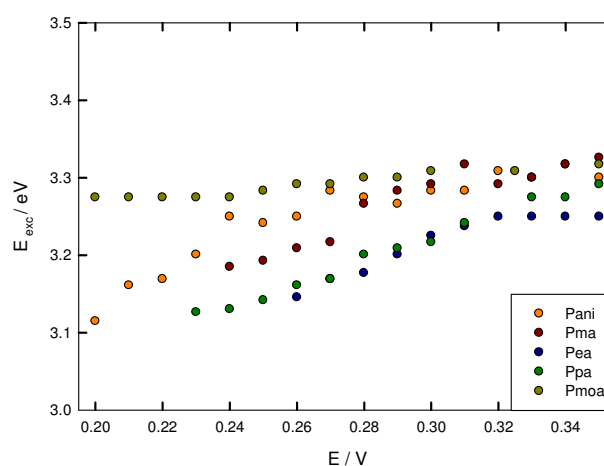


Fig. VII.25. Energía del máximo de los espectros diferencia alrededor de 400nm como una función del potencial aplicado para los polímeros estudiados.

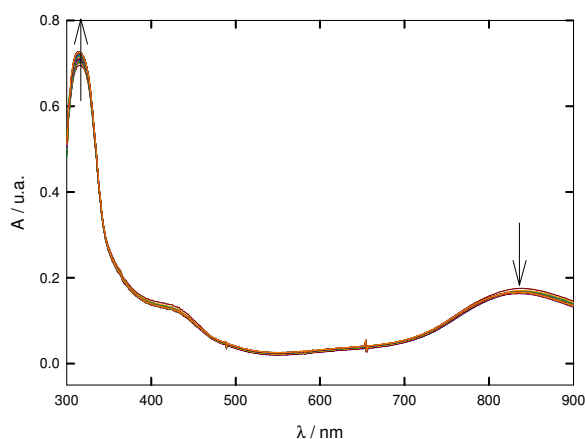


Fig. VII.26. Espectros sucesivos registrados durante el envejecimiento de una película de Pani en H_2SO_4 3.7M. Las flechas indican tiempos crecientes.

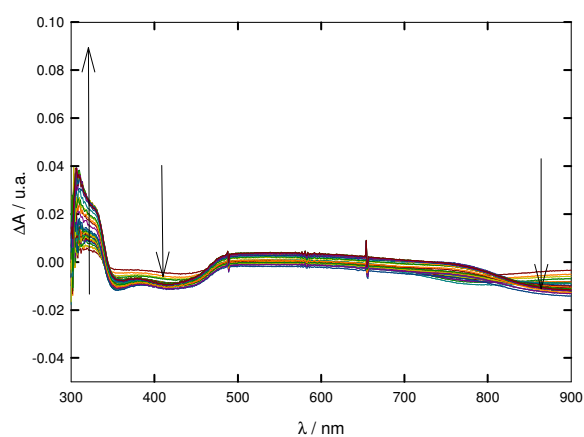


Fig. VII.27. Espectros diferencia correspondientes a la Fig. VII.26.

Como puede apreciarse, durante el envejecimiento se produce una disminución de las bandas en 400 y 800nm y un incremento de la banda alrededor de los 320nm. La disminución de las primeras bandas es consistente con una disminución de la cantidad de unidades quinónicas y el aumento de la otra es consistente con la creación de nuevas unidades bencénicas por reducción de las unidades quinónicas. Esto significa que aún a potenciales propios de la forma reducida, cuando se detiene el barrido el polímero todavía presenta grupos propios de la forma oxidada, que van desapareciendo a lo largo del envejecimiento (**Fig. VII.28**).

Es decir, durante el envejecimiento ocurre reducción adicional de la película; sin embargo, esta reducción adicional no es la única causa de los cambios observados, tal como se encuentra al analizar la respuesta voltamperométrica del primer ciclo y en los estudios potenciodinámicos siguientes.

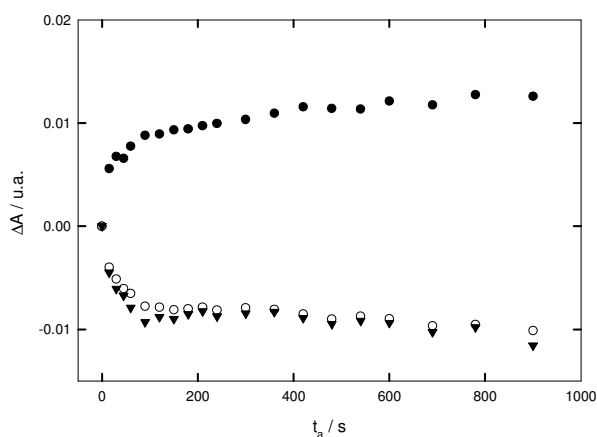


Fig. VII.28. Variación de la absorbancia a varias longitudes de onda durante el envejecimiento (●) 320nm; (○) 400nm; (▼) 850nm.

VII.3.4.2. Envejecimiento seguido por Espectrovoltagrametría

Se realizaron estudios potenciodinámicos del envejecimiento. Para ello, los electrodos modificados con películas de Pani fueron ciclados entre -0.2 y 0.45V a $0.1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. Después el potencial se detuvo en -0.2V durante un cierto tiempo luego del cual el barrido fue reiniciado a una velocidad de $0.01\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, registrándose la absorbancia a una longitud de onda fija. Se emplearon las longitudes de onda correspondientes a los máximos de las bandas anteriores: 320 , 400 y 750nm . Las Fig. VII. 29 a 31 muestran los espectrovoltagramas registrados a estas longitudes de onda. Nuevamente, para 320nm se ha representado $-(dA/dt)$, ya que la absorbancia disminuye a medida que aumenta el potencial.

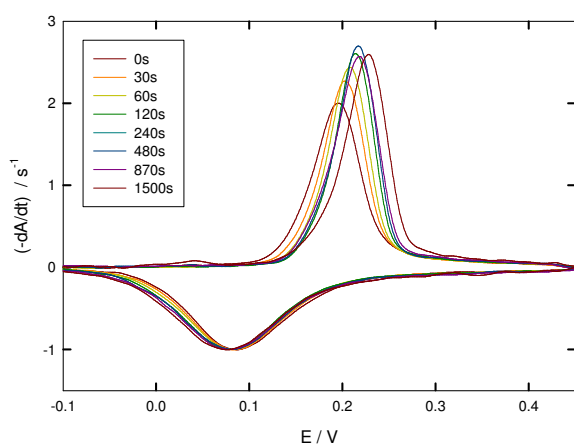


Fig. VII. 29. Espectrovoltagramas a 320nm correspondientes al primer ciclo luego de diferentes tiempos de espera (recuadro) para una película de Pani en H_2SO_4 3.7M .

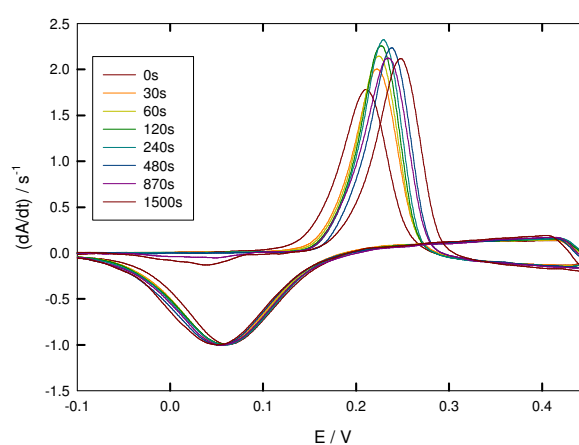


Fig. VII. 30. Espectrovoltagramas a 400nm correspondientes al primer ciclo luego de diferentes tiempos de espera (recuadro) para una película de Pani en H_2SO_4 3.7M .

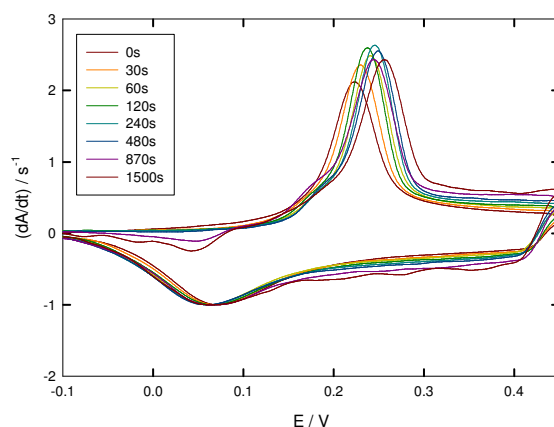


Fig. VII. 31. Espectrovoltagramas a 750nm correspondientes al primer ciclo luego de diferentes tiempos de espera (recuadro) para una película de Pani en H_2SO_4 3.7M .

Como puede observarse en las figuras anteriores, el envejecimiento se traduce en un corrimiento del potencial del pico anódico y un aumento de su altura (aunque el aumento no es uniforme), mientras que el pico catódico se mantiene prácticamente constante. Esta tendencia es la misma que se observa en la voltamperometría (**Cap. II**). Estos resultados coinciden con los presentados por Koziel *et al.* para 420nm[67] e indican que además de la reducción adicional del material, ocurren otros fenómenos que son responsables del corrimiento en los potenciales de pico de los espectrovoltamperogramas. En el **Cap. V** estos fenómenos fueron interpretados como modificaciones en las energías de interacción entre los centros rédox.

VII.4. Conclusiones Parciales

En este capítulo se estudiaron los espectros UV-vis de varios polímeros diferentes derivados de Pani por sustitución y sus cambios con el potencial en la región correspondiente a la primera cupla rédox, tanto de manera potencioestática como potenciodinámica. Los espectros de todos los polímeros son muy similares, al igual que los cambios que sufren con la oxidación. Sin embargo, la presencia de los grupos sustituyentes genera un corrimiento de los potenciales rédox que puede explicarse sobre la base de una competencia entre los efectos electrónicos y estéricos. Las principales bandas en los espectros de estos polímeros en los medios estudiados se presentan en 320nm ($\pi-\pi^*$, asociada al *band-gap*), 400nm (relacionada con los polarones o con los cationes radicales) y 750-850nm (vinculada con los polarones o bipolarones). Los espectrovoltamperogramas medidos en estas regiones presentan características diferentes en cuanto a la conmutación rédox. Mientras que los cambios en la primera banda estaría relacionada exclusivamente con el proceso rédox (por este motivo, los cambios en esta banda serán empleados para determinar el grado de oxidación del polímero en el **Cap.X**), el comportamiento de las otras dos indica que sus cambios están relacionados con el proceso que da lugar a la respuesta capacitiva de los voltamperogramas.

Finalmente se estudiaron los cambios en la respuesta espectrofotométrica durante el *EEI* de Pani. Los cambios en las bandas espectrales indican que durante el ciclado estacionario, el polímero no es reducido completamente. Sin embargo, la reducción adicional por sí sola no puede explicar el corrimiento de los potenciales de pico en los espectrovoltamperogramas. Este corrimiento se presenta independientemente de la longitud de onda de análisis, lo que indica que se debe a modificaciones en el proceso de conmutación rédox del *primer ciclo*, que resultan de los cambios que experimenta el polímero reducido durante el *EEI*.

Referencias

- [1] Nemzer, L.R., Epstein, A.J., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 150, 376, **2010**.
- [2] Airoudj, A., Dbarnot, D., Beche, B., Poncin-Epaillard, F., *Anal. Chem.*, 80, 9188, **2008**.
- [3] Airoudj, A., Dbarnot, D., Beche, B., Poncin-Epaillard, F., *Talanta*, 77, 1590, **2009**.
- [4] Ayad, M.M., Salahuddin, N.A., Alghasysh, M.O., Issa, R.M., *Curr. Appl. Phys.*, 10, 235, **2010**.
- [5] Castellon-Urbe, J., Nicho, M.E., Reyes-Merino, G., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 141, 40, **2009**.
- [6] Jang, J., Ha, J., Kim, K., *Thin Solid Films*, 516, 3152, **2008**.
- [7] Baetens, R., Jelle, B.P., Gustavsen, A., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94, 87, **2010**.
- [8] Gustafsson, G., Cao, Y., Treacy, G.M., Klavetter, F., Colaneri, N., Heeger, A.J., *Nature*, 357, 27, **1992**.
- [9] Yu, G., Heeger, A.J., *Synth. Met.*, 85, 1183, **1997**.
- [10] Lin, T.-H., Ho, K.-C., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90, 506, **2006**.
- [11] Silverstein, R.M., Clayton Bassler, G., Morrill, T.C., *"Spectrometric Identification of Organic Compounds"*, 5ta Ed., John Wiley and Sons Inc., **1991**.
- [12] Kim, Y.H., Foster, C., Chaing, J., Heeger, A.J., *Synth. Met.*, 26, 49, **1988**.
- [13] Stilwell, D.E., Park, S.-M., *J. Electrochem. Soc.*, 136, 427, **1989**.
- [14] Ginder, J.M., Epstein, A.J., *Phys. Rev. B*, 41, 10674, **1990**.
- [15] Masters, J.G., Ginder, J.M., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., *J. Chem. Phys.*, 96, 4768, **1992**.
- [16] Albuquerque, J.E., Mattoso, L.H.C., Balogh, D.T., Faria, R.M., Masters, J.G., MacDiarmid, A.G., *Synth. Met.*, 113, 19, **2000**.
- [17] McCall, R.P., Ginder, J.M., Leng, J.M., Ye, H.J., Manohar, S.K., Masters, J.G., Asturias, G.E., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 41, 5202, **1990**.
- [18] Chinn, D., DuBow, J., Li, J., Janata, J., Josowicz, M., *Chem. Mater.*, 7, 1510, **1995**.
- [19] Huang, W.S., MacDiarmid, A.G., *Polymer*, 34, 1833, **1993**.
- [20] Nekrasov, A.A., Ivanov, V.F., Vannikov, A.V., *J. Electroanal. Chem.*, 482, 11, **2000**.
- [21] Kumar, D., *Eur. Polym. J.*, 35, 1919, **1999**.
- [22] Kim, Y.H., Foster, C., Chiang, J., Heeger, A.J., *Synth. Met.*, 29, 285, **1989**.
- [23] Leng, J.M., McCall, R.P., Cromack, K.R., Sun, Y., Manohar, S.K., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 48, 15719, **1993**.
- [24] Yue, J., Wang, Z.H., Cronak, K.R., Epstein, A.J., MacDiarmid, A.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2665, **1991**.
- [25] Sariciftci, N.S., Smilowitz, L., Cao, Y., Heeger, A.J., *J. Chem. Phys.*, 98, 2664, **1993**.
- [26] de Oliveira Jr., Z.T., dos Santos, M.C., *J. Chem. Phys.*, 260, 95, **2000**.
- [27] Lee, K., Heeger, A.J., Cao, Y., *Synth. Met.*, 72, 25, **1995**.

- [28] Dimitriev, O.P., Lavrik, N.V., *Synth. Met.*, 90, 1, **1997**.
- [29] Genies, E.M., Lapkowski, M., Tsintavis, C., *New J. Chem.*, 12, 181, **1988**.
- [30] Neudeck, A., Petr, A., Dunsch, L., *Synth. Met.*, 107, 143, **1999**.
- [31] Neudeck, A., Petr, A., Dunsch, L., *J. Phys. Chem. B*, 103, 912, **1999**.
- [32] Min, Y., Xia, Y., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., *Synth. Met.*, 69, 159, **1995**.
- [33] Zheng, W., Min, Y., MacDiarmid, A.G., Angelopoulos, M., Laio, Y.H., Epstein, A.J., *Synth. Met.*, 84, 63, **1997**.
- [34] Nekrasov, A.A., Ivanov, V.F., Vannikov, A.V., *Electrochim. Acta*, 46, 4051, **2001**.
- [35] Genies, E.M., Lapkowski, M., *J. Electroanal. Chem.*, 220, 67, **1987**.
- [36] Ohsawa, T., Kabata, T., Kimura, O., Yoshino, K., *Synth. Met.*, 29, 203, **1989**.
- [37] Chandrasekhar, P., Gumbs, R.W., *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1337, **1991**.
- [38] Fujita, I., Ishiguchi, M., Shiota, H., Danjo, T., Kosai, K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 987, **1992**.
- [39] Leclerc, M., Guay, J., Dao, L.H., *J. Electroanal. Chem.*, 251, 21, **1989**.
- [40] Lindfors, T., Ivaska, A., *J. Electroanal. Chem.*, 535, 65, **2002**.
- [41] Sivakumar, C., Vasudevan, T., Gopalan, A., Wen, T.-C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 40, **2001**.
- [42] Mello, R.M.Q., Torresi, R.M., Córdoba de Torresi, S.I., Ticianelli, E.A., *Langmuir*, 16, 7835, **2000**.
- [43] Mu, S., Li, C., *Synth. Met.*, 144, 143, **2004**.
- [44] Gonçalves, D., Matvienko, B., Bolhões, L.O.S., *J. Electroanal. Chem.*, 371, 267, **1994**.
- [45] Shah, A.-u.-H.A., Holze, R., *Electrochim. Acta*, 52, 1374, **2006**.
- [46] Ram, M.K., Maccioni, E., Nicolini, C., *Thin Solid Films*, 303, 27, **1997**.
- [47] Nguyen, M.T., Kasal, P., Miller, J.L., Diaz, A.F., *Macromolecules*, 27, 3625, **1994**.
- [48] Marmisollé, W.A., Posadas, D., Florit, M.I., *J. Phys. Chem. B*, 112, 10800, **2008**.
- [49] Schemid, A.L., Lira, L.M., Córdoba de Torresi, S.I., *Electrochim. Acta*, 47, 2005, **2002**.
- [50] Pfaffen, V., Ortiz, P.I., Córdoba de Torresi, S.I., Torresi, R.M., *Electrochim. Acta*, 55, 1766, **2010**.
- [51] Córdoba de Torresi, S.I., *Electrochim. Acta*, 40, 1101, **1995**.
- [52] Schemid, A.L., Córdoba de Torresi, S. I., Bassetto, A.N., Carlos, I.A., *J. Braz. Chem. Soc.*, 11, 317, **2000**.
- [53] Matencio, T., Vieil, E., *Synth. Met.*, 41, 3001, **1991**.
- [54] Vorotyntsev, M.A., Daikhin, L.I., Levi, M.D., *J. Electroanal. Chem.*, 332, 213, **1992**.
- [55] Grzeszczuk, M., Szostak, R., *Solid State Ionics*, 157, 257, **2003**.
- [56] Kobayashi, T., Yoneyama, H., Tamura, H., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 177, 281, **1984**.
- [57] Leclerc, M., Guay, J., Dao, L. H., *Macromolecules*, 22, 649, **1989**.
- [58] Wei, Y., Focke, W. W., Wnek, G. E., Ray, A., MacDiarmid, A. G., *J. Phys. Chem.*, 93, 495, **1989**.
- [59] Probst, M., Holze, R., *Macromol. Chem. Phys.*, 198, 1499, **1997**.
- [60] Lindfors, T., Ivaska, A., *J. Electroanal. Chem.*, 531, 43, **2002**.

- [61] Brédas, J. L., Street, G. B., Thémans, B., André, J. M., *J. Chem. Phys.*, 83, 1323, **1985**.
- [62] Kumar, D., *Eur. Polym. J.*, 37, 1721, **2001**.
- [63] D'Aprano, G., Leclerc, M.J., Zotti, G., *J. Electroanal. Chem.*, 351, 145, **1993**.
- [64] Penneau, J.F., Lapkowski, M., Genies, E. M., *New J. Chem.*, 13, 449, **1989**.
- [65] Leclerc, M., D'Aprano, G., Zotti, G., *Synth. Met.*, 55, 1527, **1993**.
- [66] Daoust, G., Leclerc, M., *Macromolecules*, 24, 455, **1991**.
- [67] Koziel, K., Lapkowski, M., Lefrant, S., *Synth. Met.*, 69, 217, **1995**.

Capítulo VIII Envejecimiento y Espectroelectroquímica de Fluorescencia

VIII.1. El Fenómeno de Emisión de Fluorescencia.

VIII.1.1 Fluorescencia Molecular

VIII.1.2. Fluorescencia de Sólidos

VIII.1.3. Fluorescencia de Polímeros Conductores

VIII.2. Experimental

VIII.2.1. Síntesis de las Películas de Pma

VIII.2.2. Voltamperometría

VIII.2.3. Medidas de Fluorescencia con Potencial Aplicado

VIII.3. Resultados

VIII.3.1. Voltamperometría de las Películas de Pma

VIII.3.2. Fluorescencia de las Películas de Pma

VIII.3.3. Estudios Potenciodinámicos de la Emisión de Fluorescencia

VIII.3.4. Envejecimiento en términos de la Intensidad de Fluorescencia

VIII.3.5. Envejecimiento en términos de la Corriente del Pico Anódico

VIII.3.6. Envejecimiento en H₂SO₄ 1M

VIII.4. Conclusiones Parciales

En este capítulo se investiga el comportamiento electroquímico y espectrofluorimétrico de un polímero conductor derivado de la Pani: poli-*o*-metilanilina, Pma. Los estudios espectrofluorimétricos se realizan durante la conversión entre dos de sus estados de oxidación, así como también durante el *EEI*.

Se estudia la cinética del proceso de envejecimiento mediante voltamperometría cíclica y espectroscopia de fluorescencia, analizando y comparando cuantitativamente ambas respuestas para películas de Pma de distinto espesor.

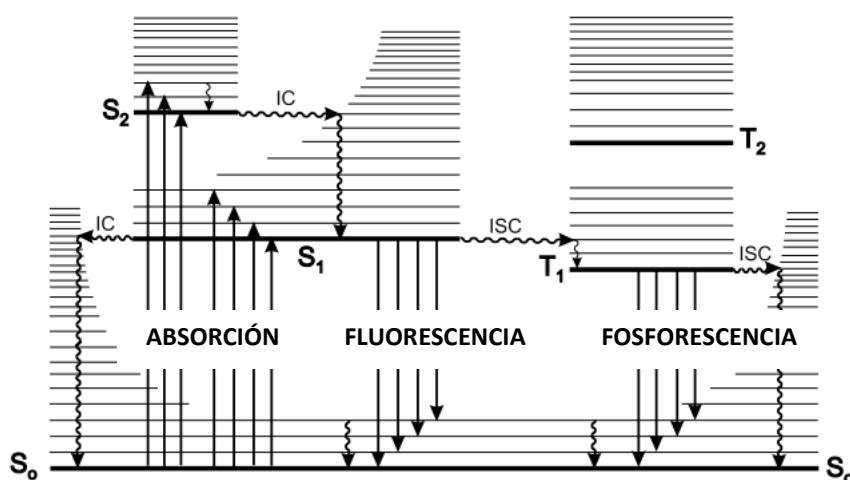
VIII.1. El Fenómeno de Emisión de Fluorescencia.

VIII.1.1 Fluorescencia Molecular

En 1888 E. Wiedemann introdujo el término luminiscencia para referirse a los fenómenos de emisión que, a diferencia de la incandescencia, no eran provocados por un aumento de temperatura [1]. Los fenómenos luminiscentes suelen clasificarse de acuerdo con el modo de excitación. Así, tanto la fluorescencia como la fosforescencia son provocadas por la absorción de radiación, mientras que en la quimiluminiscencia el estado excitado se consigue como consecuencia de una reacción química (o bioquímica, en el caso de la bioluminiscencia), en la electroluminiscencia la fuente de excitación es un campo eléctrico, etc.

La fotoluminiscencia es sólo una de las consecuencias que puede tener la absorción de radiación por la materia. Una molécula excitada por la absorción de un fotón puede volver al estado fundamental con emisión de fluorescencia, pero existen otros mecanismos de desexcitación como conversión interna (sin emisión), cruce entre sistemas (con posibilidad de fosforescencia posterior), transferencia de carga intramolecular y cambios conformacionales. Las moléculas excitadas también pueden interactuar con otras especies químicas dando lugar a transferencia electrónica, transferencia de energía, formación de excímeros o exciplejos, etc.

Los diagramas de Perrin-Jablonski (**Esquema VIII.1**) son útiles para describir los procesos fotofísicos anteriores. La absorción (tiempo medio $\sim 10^{-15} s$) de un fotón de energía adecuada puede llevar al sistema desde el estado electrónico fundamental (en general singlete, S_0) hasta algunos de los estados singlete excitados S_1 , S_2 , etc (a temperatura ambiente la mayoría de las moléculas se encuentran en el estado electrónico fundamental). Cada uno de los estados electrónicos tiene asociados varios estados vibracionales.



Esquema VIII.1. Diagrama de Perrin-Jablonski [1].

Los estados excitados pueden sufrir *conversión interna (IC)*, que es una transición entre estados de la misma multiplicidad de espín, seguida de relajación vibracional hasta el estado vibracional fundamental de este estado electrónico ($10^{-11} - 10^{-13} s$). En solución la energía es transferida al solvente mediante colisiones. La conversión interna desde S_1 a S_0 es más lenta que las demás, permitiendo otros tipos de desexcitación. Cuando esta transición (de S_1 a S_0) se produce con emisión de un fotón, se habla de fluorescencia. Con unas pocas excepciones, la fluorescencia ocurre desde S_1 y, por lo tanto, sus características (excepto la polarización) no dependen de la longitud de onda de excitación.

Alternativamente puede ocurrir el *cruce entre sistemas (ISC)*, que es la transición entre dos estados vibracionales isoenergéticos de estados electrónicos de distinta multiplicidad, por ejemplo, de S_1 a T_n ($10^{-7} - 10^{-9} s$). Esta transición es prohibida, pero puede ocurrir por el acoplamiento espín-órbita. Luego ocurre la desexcitación no radiativa hasta T_1 . En solución y a temperatura ambiente, la desexcitación no radiativa ($T_1 \longrightarrow S_0$, prohibida por espín) es más efectiva que la emisión de radiación (fosforescencia, $10^{-6} - 10^0 s$). En general, el espectro de fosforescencia aparece a mayores longitudes de onda que el de fluorescencia, porque el estado T_1 tiene menor energía que S_1 .

Cuando la diferencia de energía entre T_1 y S_1 es pequeña, y si el tiempo de vida media de T_1 es lo suficientemente grande, puede ocurrir la transición inversa del *ISC*, seguida de emisión de fluorescencia (llamada *fluorescencia demorada*, ya que el tiempo de vida media del estado excitado es mayor que el de la fluorescencia directa).

La interacción de dos moléculas en estado triplete también puede conducir a una transición a S_1 (*aniquilación triplete-triplete*) con posterior emisión de fluorescencia.

VIII.1.2. Fluorescencia de Sólidos

En los sólidos, la absorción de un cuanto de luz puede conducir a la formación de un excitón, o sea una separación de cargas (un electrón y un hueco). Dependiendo del grado de deslocalización, los excitones pueden ser de Frenkel o de Mott-Wannier. Los primeros se generan en moléculas orgánicas simples y la separación de cargas es del orden del tamaño molecular. En el caso de los excitones de Mott-Wannier, que se generan típicamente en sólidos inorgánicos, la distancia de separación de las cargas es grande comparada con el parámetro de red. Mientras que los primeros tienen una energía de ligadura (coulómbica) del orden de $1eV$, en el segundo caso la energía involucrada es unas 10 veces menor debido al apantallamiento de cargas. La recombinación del electrón y el hueco en cualquiera de los casos puede generar la emisión de radiación (fluorescencia). Este es el mecanismo principal de desactivación en semiconductores a bajas temperaturas.

VIII.1.3. Fluorescencia de Polímeros Conductores

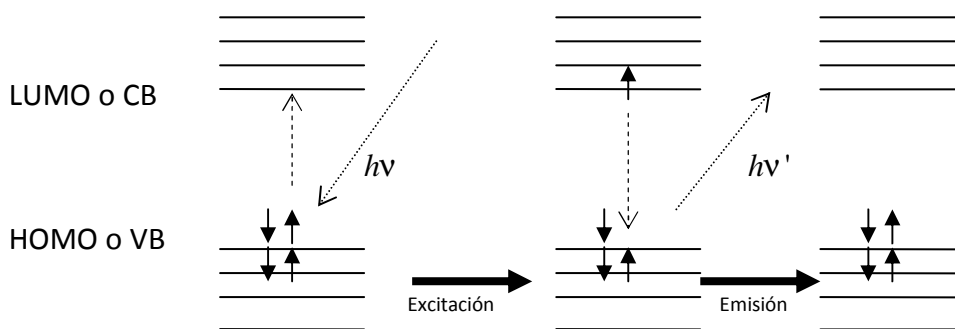
En estos polímeros, la absorción de un fotón de la energía adecuada promueve un electrón del HOMO (el orbital molecular ocupado de mayor energía) al LUMO (el orbital molecular vacío de menor energía). Después de la excitación, el electrón puede volver al estado fundamental emitiendo otro fotón. Este proceso se indica de manera simplificada en el **Esquema VIII.2**.

Los conceptos de HOMO y LUMO corresponden a estados localizados; en el marco de la teoría de bandas, la absorción de un fotón puede causar la transición de un electrón desde la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB). La energía involucrada en la transición es la correspondiente al *band-gap* del material. La remoción del electrón de la VB genera un hueco de carga positiva, que interactúa con el electrón promovido mediante interacción coulombica, haciendo que la energía del sistema formado (el excitón) sea menor que la de las dos cargas libres (véase el **Cap. VII**).

A pesar de la importancia práctica y las potenciales aplicaciones de los polímeros conductores, el campo de su fotoluminiscencia ha sido escasamente estudiado. Los primeros reportes de fotoluminiscencia en películas de Pani datan de 1989 [2]. Posteriormente Thorne *et al.* realizaron estudios de fluorescencia resuelta en el tiempo de Pani en solución [3]. Algunos trabajos informan estudios de fluorescencia de Pani como película emisora en diodos electroluminiscentes [4], estudios de películas de Pani en distintos estados de oxidación empleando microscopía de fluorescencia [5] y estudios sobre la influencia del ángulo de torsión entre anillos vecinos [6] y la longitud de la cadena en las propiedades de emisión [7].

Más recientemente, Molina *et al.* han realizado estudios de fluorescencia de películas de Pani y algunos derivados con potencial aplicado, interpretando los cambios con el potencial y el espesor de las películas [8-10].

En los últimos años, Mallavia *et al.* mostraron que las medidas de fotoluminiscencia con potencial aplicado, especialmente los estudios potenciodinámicos, aportan información muy valiosa sobre el proceso de transferencia de carga y la dinámica de los excitones en polímeros conductores [11-13].



Esquema VIII.2. Absorción de radiación y posterior emisión de fluorescencia.

VIII. 2. Experimental

VIII.2.1. Síntesis de las Películas de Pma

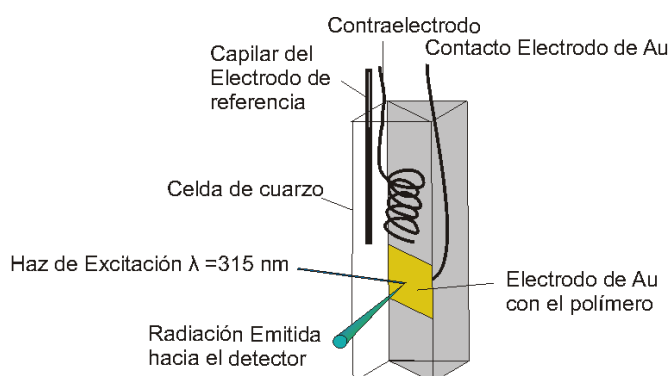
Todas las películas poliméricas fueron electrosintetizadas por voltamperometría cíclica entre -0.2 y 0.65-0.7 V a 0.1 Vs^{-1} a partir de soluciones 0.5 M de *o*-toluidina (Fluka, >99.5%) en H_2SO_4 3.7 M (Baker, 98%) sobre una placa de Au de 1 cm^2 . Se utilizó para ello una celda convencional de tres electrodos en la que además del electrodo de Au, se incluyó una lámina de Pt (contraelectrodo) y un electrodo de calomel saturado, ECS (electrodo de referencia). Las soluciones fueron siempre preparadas empleando agua de calidad Milli-Q de Milli-Rho.

VIII.2.2. Voltamperometría

Las películas de Pma fueron estudiadas por voltamperometría cíclica en medio de H_2SO_4 en una celda diferente a la de síntesis, empleando un potenciostato PAR 273. La carga anódica integrada, Q_T (0.45), de los voltamperogramas registrados en H_2SO_4 3.7M entre -0.2 y 0.45V a 0.1Vs^{-1} se utilizó como una medida de la cantidad de polímero y, consecuentemente, del espesor de las películas.

VIII.2.3. Medidas de Fluorescencia con Potencial Aplicado

Los estudios de emisión de fluorescencia fueron realizados con un espectrómetro de luminiscencia Perkin Elmer LS 50B, acoplado a un potenciostato PAR 263A. La placa de Au sobre la que se sintetizaron las películas se encuentra en una de las caras de un prisma de acrílico de base triangular, que puede ser colocado en una celda de cuarzo (Spectrocell) de 1cm de camino óptico como se indica en el **Esquema VIII.3**. En este caso, se utilizó un alambre de Pt como contraelectrodo y el ECS fue colocado en una vaina externa, conectado a la celda mediante un capilar. La longitud de onda de excitación fue siempre de 315nm, que corresponde a la zona del máximo de los espectros de absorción de la forma reducida de estos polímeros derivados de Pani (**Cap. VII**). La absorción en esta región ha sido atribuida a la transición $\pi \longrightarrow \pi^*$, asociada al *band-gap* del material [**14-18**]. El registro de la emisión se realizó entre 325 y 600nm.



Esquema. VIII. 3. Arreglo experimental utilizado en las medidas de fluorescencia con potencial aplicado.

VIII.3. Resultados

VIII.3.1. Voltamperometría de las Películas de Pma

Las películas de Pma presentan un comportamiento voltamperométrico muy similar al de Pani. La principal diferencia se encuentra, como ya se comentara en el **Cap. VII**, en que la primera cupla de Pma tiene un potencial rédox más positivo que la de Pani debido a los efectos estéricos del grupo metilo. En la **Fig. VIII.1** se muestran varios voltamperogramas estacionarios correspondientes a películas de Pma de distinto espesor (distinta carga integrada, indicada en el recuadro) registrados en H_2SO_4 3.7M a $0.1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. Al igual que Pani, la respuesta voltamperométrica de este polímero presenta corrientes capacitivas. Tanto las corrientes de pico como las corrientes capacitivas son lineales con la carga voltamperométrica integrada (**Fig. VIII.2**).

Cuando se comparan las **Fig. VIII.2** y **Fig. III.4**, que corresponden a la variación de las corrientes capacitivas con Q_T para Pma y Pani respectivamente, se encuentra que la contribución capacitiva es más importante en Pma (las pendientes son 0.123 para Pani y 0.195 para Pma). Esto también puede apreciarse en las **Fig. VII.22** y **VII.23** en las que se observa que la corriente capacitiva es más grande para Pma cuando se normaliza respecto del valor correspondiente al pico. Según lo comentado en el **Cap. III**, esto podría significar que el área específica es mayor en Pma, lo cual podría explicarse a partir de una mayor separación de las cadenas por la presencia del grupo sustituyente.

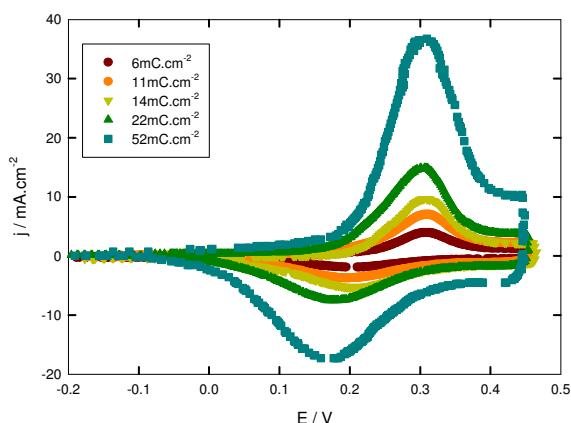


Fig. VIII. 1. Voltamperogramas estacionarios de varias películas de Pma a $0.1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ en H_2SO_4 3.7M.

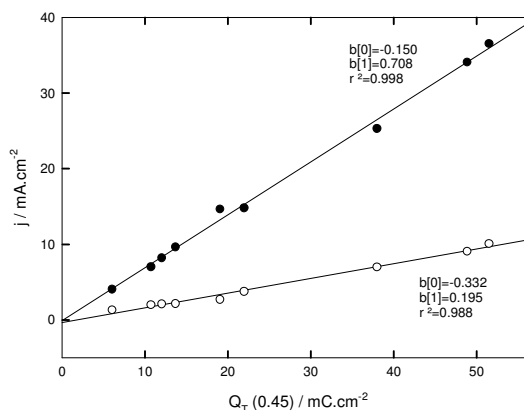


Fig. VIII. 2. Variación de la corriente de pico (●) y la corriente capacitiva (○) con la carga voltamperométrica integrada para películas de Pma en H_2SO_4 3.7M.

VIII.3.2. Fluorescencia de las Películas de Pma

La **Fig. VIII. 3** muestra los espectros de emisión de fluorescencia para una película de Pma de $38\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. La intensidad de fluorescencia, F , es diferente para los distintos potenciales aplicados (indicados en la figura); sin embargo, las características del espectro son las mismas. Esto es consistente con lo reportado por otros autores para Pani y poli-*o*-anisidina (Pmoa) [9]. A medida que el polímero es oxidado, se produce una notable disminución de la intensidad de fluorescencia. Esta variación es más importante en la región de potenciales correspondiente al inicio del pico de oxidación.

Los espectros muestran un máximo cerca de 374nm y un hombro alrededor de 425nm . Además, la señal de fluorescencia presenta una banda importante entre 450 y 550nm , con varios picos atribuibles a la dispersión Raman del metal [9,19]. En la **Fig. VIII.4** se muestran comparativamente los espectros de emisión de una película de Pma y otra de Pani en el mismo medio y al mismo potencial (-0.2V). Los picos aparecen en ambos espectros, sugiriendo que se trataría de un efecto del metal del electrodo. Lo mismo ocurre cuando se comparan los espectros de emisión de Pani y Pmoa sobre Pt [8,19] o copolímeros de anilina y cloroanilina [19], mientras que los picos desaparecen cuando el sustrato es FTO [10].

En la **Fig. VIII.5** se muestran las variaciones de la intensidad de fluorescencia relativa al valor correspondiente a -0.2V (F_a) para películas de Pma de diferente espesor. Los cambios relativos son más importantes en el caso de películas más gruesas, tal como se ha encontrado en el caso de películas de Pani y Pmoa sobre electrodos de Pt [10].

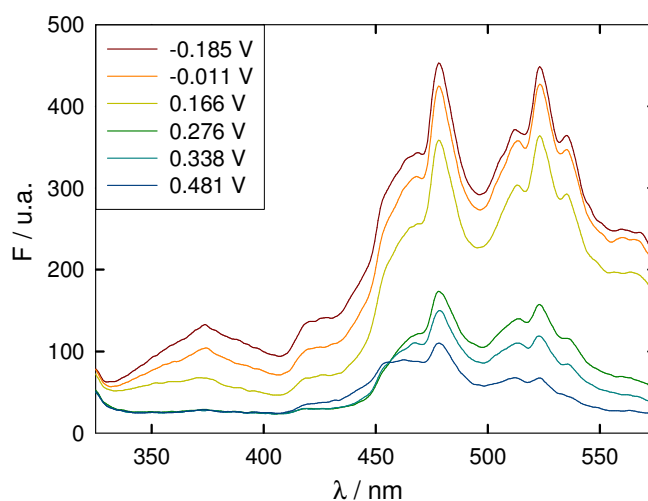


Fig. VIII. 3. Espectros de emisión de una película de Pma de $38\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ electrodepositada sobre un electrodo de Au en medio de H_2SO_4 3.7M para distintos potenciales aplicados indicados en la leyenda.

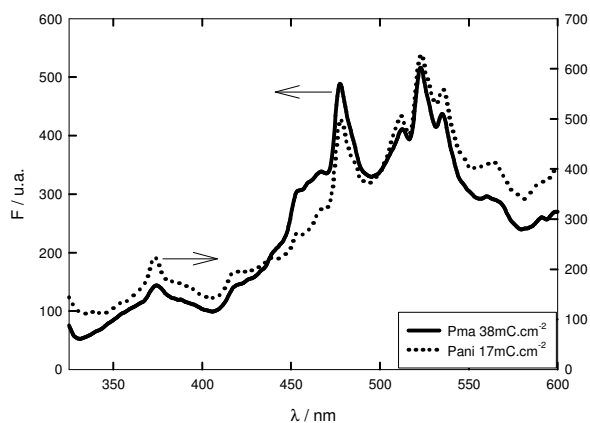


Fig. VIII. 4. Comparación de los espectros de emisión de fluorescencia de dos películas de Pani y Pma (recuadro) en medio de H_2SO_4 3.7M a -0.2V. En ambos casos la longitud de onda de excitación es de 315nm.

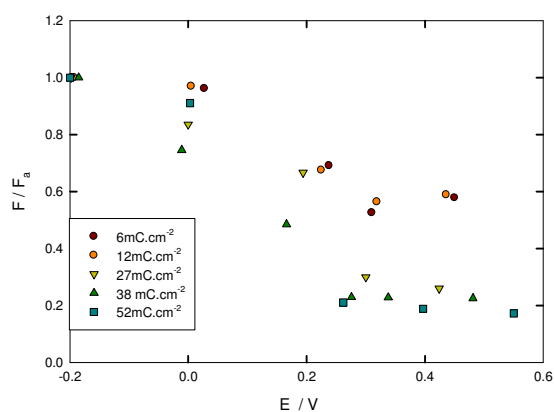


Fig. VIII. 5. Variación de la intensidad de fluorescencia a 374nm en función del potencial para películas de diferente carga (indicada en la leyenda). Los valores están divididos por el correspondiente a -0.2V (F_a).

VIII.3.3. Estudios Potenciodinámicos de la Emisión de Fluorescencia

Se realizaron estudios potenciodinámicos, registrando la intensidad de emisión a medida que el potencial era barrido a diferentes velocidades. La **Fig. VIII.6** muestra las variaciones de intensidad de fluorescencia a 478.5nm (que corresponde a uno de los pico del espectro) registradas a diferente velocidad de barrido de potencial. Como puede verse, las variaciones relativas registradas a 0.005 y 0.01V.s⁻¹ son coincidentes con las correspondientes a las medidas a potencial detenido, indicando que, al menos para esas velocidades, la emisión depende sólo del potencial y no de la velocidad de barrido. Además, el comportamiento como una función del potencial es el mismo que el correspondiente a 374nm y en general, a cualquier otra longitud de onda del espectro de emisión.

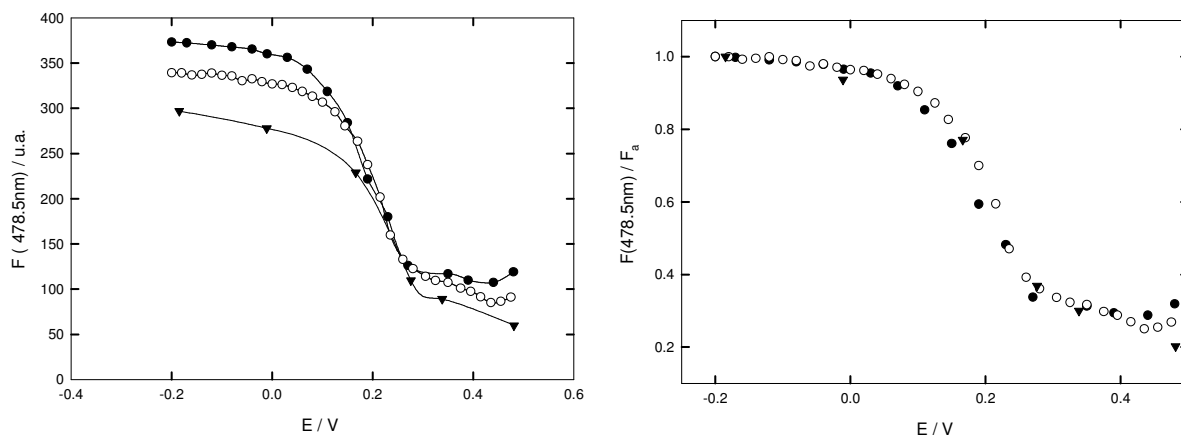


Fig. VIII. 6. Intensidad de fluorescencia a 478.5nm como una función del potencial para diferentes velocidades de barrido (izq) e intensidad normalizada dividiendo por el valor correspondiente a -0.2V (der.) (●) 0.01V.s⁻¹, (○) 0.005V.s⁻¹, (▼) potencial detenido para una película de Pma de $Q_T = 38mC.cm^{-2}$ en H_2SO_4 3.7M.

En la **Fig. VIII.7** se muestran los valores de carga integrada, densidad de corriente e intensidad de fluorescencia a 378.5nm para la misma película de la **Fig. VIII.6** registrados a una velocidad de barrido de potencial de $0.01V.s^{-1}$. Como puede verse, las medidas de fluorescencia como una función de la carga, al igual que las de carga y absorbancia, muestran histéresis. Durante el barrido de oxidación, los cambios de fluorescencia más notables se producen antes de que se desarrolle el pico voltamperométrico; es decir, cuando aún no se ha inyectado toda la carga a la película. Es interesante señalar que F , al igual que Q_T y $A(750nm)$, muestran una variación aproximadamente lineal con el potencial luego de haberse completado el proceso faradaico. Nuevamente, esto indica que el proceso que da lugar a la corriente capacitiva es más complejo que un mero reacomodamiento de cargas. Además, las medidas de carga e intensidad de fluorescencia muestran pequeñas diferencias para los ciclos sucesivos.

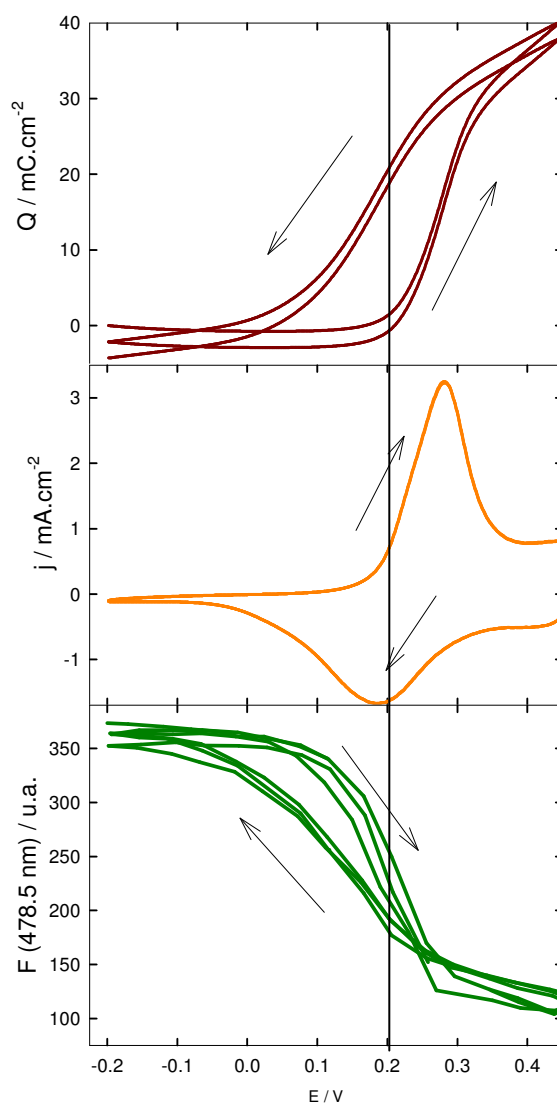


Fig. VIII. 7. Variaciones de la carga voltamperométrica, la densidad de corriente y la intensidad de emisión de fluorescencia en función del potencial. $Q_T = 38mC.cm^{-2}$, H_2SO_4 3.7M, $\nu = 0.01V.s^{-1}$. Las flechas indican el sentido del barrido.

En la **Fig. VIII.8** se muestra la variación relativa de la fluorescencia como una función de la carga voltamperométrica para uno de los barridos de oxidación. Como puede observarse, a diferencia de la absorbancia a 750nm, la variación es claramente no lineal, sino más bien exponencial. Al principio de la oxidación, la inyección de carga genera un cambio más importante que al final, situación en la que prácticamente se alcanza un valor límite.

Se ha presentado al menos 3 explicaciones para la disminución de la fluorescencia a medida que el polímero es oxidado.

Los estudios de fluorescencia resuelta en el tiempo de Pani en solución realizados por Thorne *et al.* sugieren que los *quenchers* presentan migración en una dimensión [3]. En esta línea, Son *et al.* han propuesto un modelo en el que los portadores de carga libres son los responsables del *quenching* de los estados excitados. En este modelo, tanto los portadores de carga como los estados excitados tienen un tamaño efectivo que está relacionado con su movilidad [2,8]. Dado que la cantidad de portadores de carga depende del grado de oxidación del polímero, es proporcional a la carga inyectada. Según este modelo,

$$\frac{F}{F_a} = (1 - x_{Ox} n_c) \exp\left(-x_{Ox} \frac{n_e - n_c}{1 - x_{Ox} n_c}\right) \quad \text{(VIII.1)}$$

Donde n_c es el número de sitios ocupados por los portadores de carga, n_e es el tamaño efectivo de los portadores de carga y x_{Ox} es la fracción de sitios oxidados, que es proporcional a la carga de oxidación.

Por otro lado, Montilla *et al.* han encontrado que el decaimiento de fluorescencia con el potencial aplicado en polímeros conductores puede ajustarse a un modelo del tipo de Stern-Volmer electroquímico [11-13], en el cual los portadores de carga (cuya concentración es proporcional a Q_T) producen un *quenching* de los estados excitados. Según este modelo,

$$\frac{F_a}{F} = 1 + K_V^+ Q_T \quad \text{(VIII.2)}$$

Donde K_V^+ es una constante de proporcionalidad que depende de la movilidad de los portadores. Se ha encontrado que los gráficos de F_a / F en función de la carga son lineales para cargas bajas y luego aparecen desviaciones. En la **Fig. VIII.9** se muestra la representación de Stern-Volmer electroquímico para los datos de la **Fig. VIII.8**. Este gráfico resulta lineal hasta aproximadamente $30\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Más recientemente Molina *et al.* han considerado la existencia de tres especies diferentes, cada una con un espectro de emisión característico, y de dominios cuasicristalinos (dominios conductores) dentro de la película de Pani. En este modelo, los portadores de carga pueden producir el *quenching* de los excitones que se encuentran dentro y en las cercanías de estos dominios [9,19].

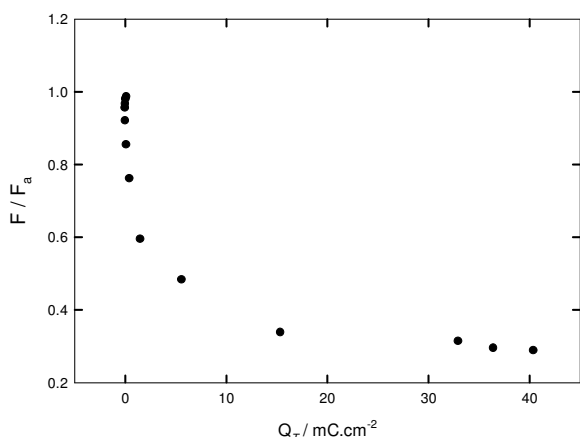


Fig. VIII. 8. Variación relativa de la intensidad de fluorescencia emitida a 478.5nm como una función de la carga voltamperométrica integrada para la película de la Fig. VIII.7.

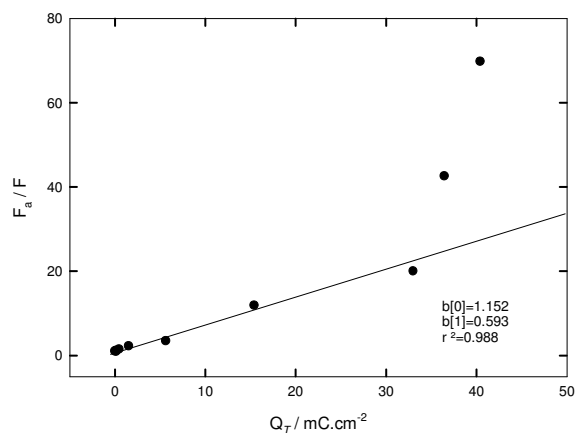


Fig. VIII. 9. Variación del cociente F_a / F en función de la carga inyectada al polímero. En este caso, se ha restado el valor límite que alcanza la intensidad de emisión después del pico voltamperométrico. Para el ajuste lineal indicado en la figura no se han tomado los dos puntos de mayor carga.

Los resultados presentados aquí apoyan la noción de que los portadores de carga inyectados en la película durante la oxidación son responsables del *quenching* de fluorescencia, más allá de cual sea el mecanismo por el cual se produce la desactivación.

VIII.3.4. Envejecimiento en términos de la Intensidad de Fluorescencia

Para estudiar las variaciones durante el envejecimiento, los polímeros fueron sometidos a ciclos de potencial entre -0.2 y 0.45V y luego de alcanzar un perfil voltamperométrico estacionario, se detuvo el barrido en el límite negativo. Entonces, se tomaron espectros de fluorescencia sucesivos a lo largo del tiempo de envejecimiento. La **Fig. VIII. 10** muestra estos espectros para una película de Pma de 22mC.cm^{-2} en H_2SO_4 3.7M. Como puede verse aquí, la intensidad de emisión de fluorescencia varía a lo largo del proceso de envejecimiento. Se produce un aumento de la intensidad de emisión en la región 325-450nm, mientras que el resto del espectro se mantiene prácticamente inalterado. Los espectros diferencia muestran picos alrededor de 374 y 425nm. Por este motivo, se seleccionaron estas longitudes de onda para analizar la respuesta temporal de emisión de fluorescencia.

La **Fig. VIII.11** presenta las intensidades de emisión de estos picos como función del logaritmo del tiempo de espera para una película de 38mC.cm^{-2} en H_2SO_4 3.7M.

En la **Fig. VIII.12** se muestra la variación relativa en la intensidad de fluorescencia, F_r , a 374nm para películas de diferente espesor, siendo

$$F_r = (F - F_0) / F_0 \tag{VIII.3}$$

donde F_0 es el valor inicial, en la intensidad de emisión.

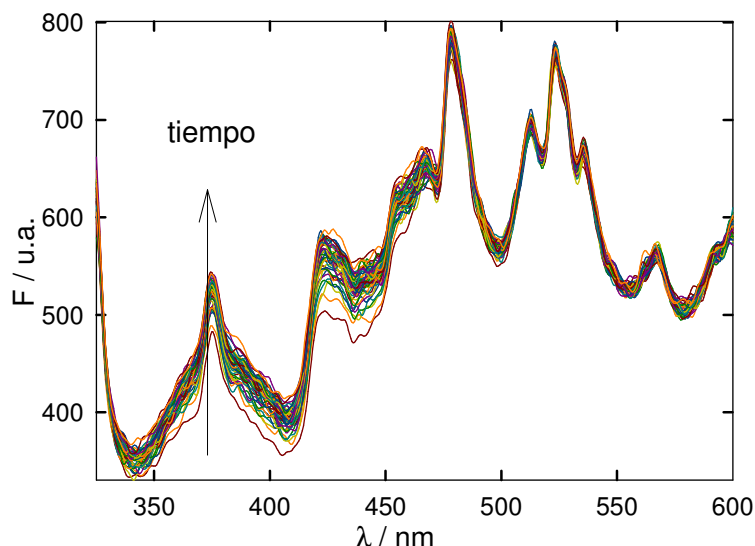


Fig.VIII. 10. Espectros de emisión a lo largo del envejecimiento de una película de Pma de $22\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ en H_2SO_4 3.7M.

En todos los casos analizados se encontró que los gráficos de este tipo son aproximadamente lineales. Como se comentara en el **Cap. II**, este tipo de variación temporal se presenta al analizar muchas propiedades de los materiales amorfos durante el envejecimiento físico y ha dado lugar a la definición de una velocidad de envejecimiento de la forma:

$$r_a^X = \frac{1}{X_o} \frac{\partial X}{\partial (\ln t_a)} \tag{VIII.4}$$

donde X es la propiedad estudiada y X_o es su valor inicial o a un tiempo dado (**Cap. II**).

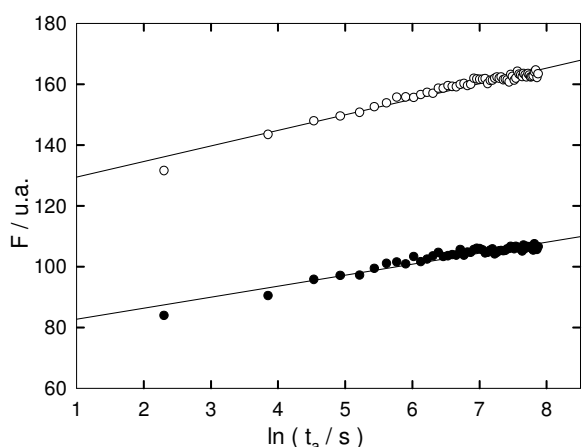


Fig. VIII. 11. Variaciones en la intensidad de emisión de fluorescencia durante el envejecimiento para una película de $38\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ en H_2SO_4 3.7 M. (●) 374nm; (O) 425nm.

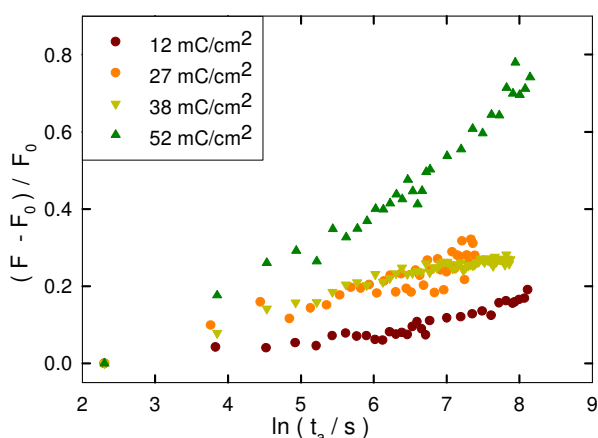


Fig. VIII. 12. Variaciones en la intensidad de emisión de fluorescencia a 374nm normalizada empleando el valor inicial, en función del logaritmo del tiempo de envejecimiento para películas de Pma de distinto espesor (leyenda) en H_2SO_4 3.7M.

Análogamente, puede utilizarse esta definición para la velocidad de *EEI* en términos de la intensidad de fluorescencia,

$$r_a^F = \frac{1}{F_0} \frac{\partial F}{\partial \ln(t_a)} = \frac{\partial F_r}{\partial \ln(t_a)} \tag{VIII.5}$$

La pendiente de los gráficos de la **Fig. VIII.12**, aún cuando se los ha normalizado al valor inicial, depende del espesor del polímero. Más precisamente, esto indica que r_a^F aumenta con el espesor de la película polimérica.

VIII.3.5. Envejecimiento en términos de la Corriente del Pico Anódico

También se estudió el envejecimiento a partir de la variación temporal de la densidad de corriente de pico anódico (j_p) de los voltamperogramas registrados luego de tiempos de espera variables en el potencial de reducción. Estos experimentos fueron realizados a continuación de las medidas de fluorescencia, empleando las mismas películas. Los resultados son similares a los obtenidos para películas de Pani en el **Cap. II** y coinciden con los reportados en la literatura [20,21]. La **Fig. VIII. 13** muestra las variaciones temporales para diferentes espesores de película.

En este caso, se ha normalizado utilizando la corriente de pico del voltamperograma del estado estacionario ($j_{p,0}$) para cada película, $j_r = (j_p - j_{p,0}) / j_{p,0}$.

La pendiente de estos gráficos corresponde a una velocidad de envejecimiento en corriente de pico, r_a^j . A diferencia de lo observado para r_a^F , esta velocidad se mantiene prácticamente constante en el intervalo de espesores estudiados. La **Fig.VIII. 14** muestra los valores de r_a^j y r_a^F , determinados por ajuste lineal de los datos para polímeros de diferente carga (Q_T), poniendo de manifiesto este aspecto.

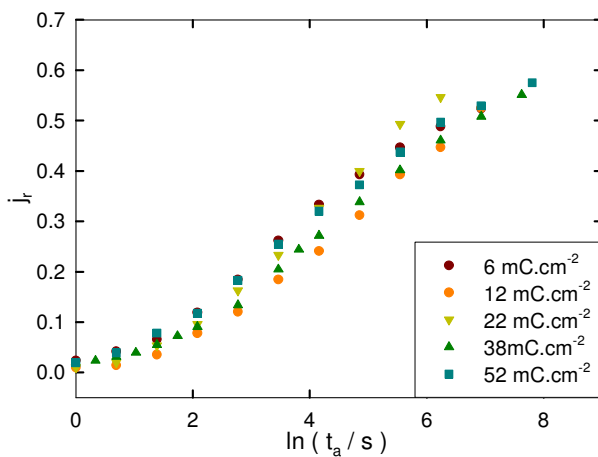


Fig. VIII.13. Variación de la corriente de pico relativa durante el envejecimiento de películas de Pma de diferente espesor (leyenda) en H₂SO₄ 3.7M

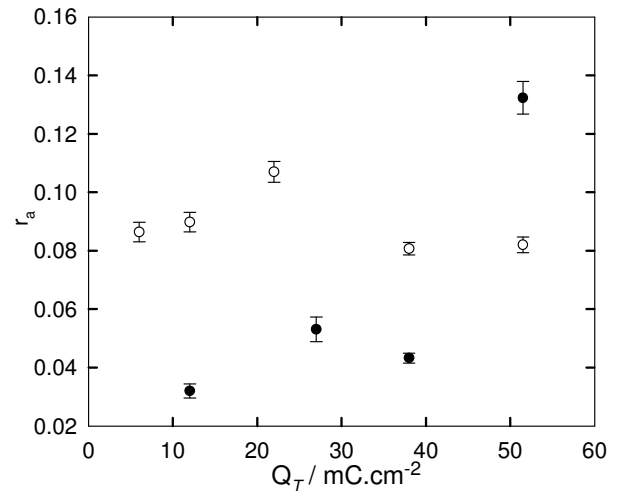


Fig. VIII.14. Velocidades de *EEI* r_a^F (●) y r_a^j (○) para películas de Pma de diferente espesor en H₂SO₄ 3.7M. Las barras corresponden al error en la determinación de la velocidad por regresión lineal.

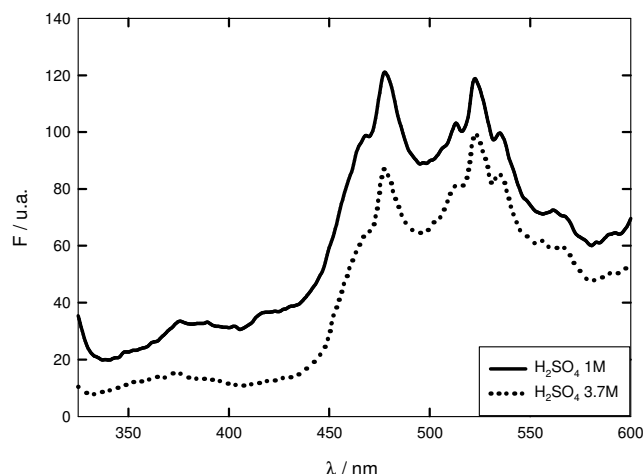


Fig. VIII. 15. Comparación de los espectros de emisión de una película de Pma en dos medios de diferente concentración de ácido (recuadro)

VIII.3.6. Envejecimiento en H₂SO₄ 1M

También se estudió la variación del envejecimiento en H₂SO₄ 1M, tanto por fluorescencia como por voltamperometría cíclica. En la **Fig. VIII. 15** se muestran los espectros de emisión de fluorescencia de una película de Pma en H₂SO₄ 1M y H₂SO₄ 3.7M, en ambos casos el potencial es de -0.2V. Los espectros de emisión muestran las mismas características.

La **Fig. VIII. 16** muestra las variaciones relativas de intensidad de fluorescencia en función del logaritmo del tiempo de espera durante el envejecimiento de una película de Pma de 52mCcm⁻² para dos concentraciones de ácido. En la **Fig. VIII. 17** se muestran las correspondientes variaciones relativas en la densidad de corriente de pico. En todos los casos se observa una linealidad con el logaritmo del tiempo de espera. Sin embargo, las diferencias entre los dos medios son más notables cuando se analiza la respuesta de fluorescencia. La velocidad de envejecimiento en términos de la corriente de pico es muy similar en los dos medios.

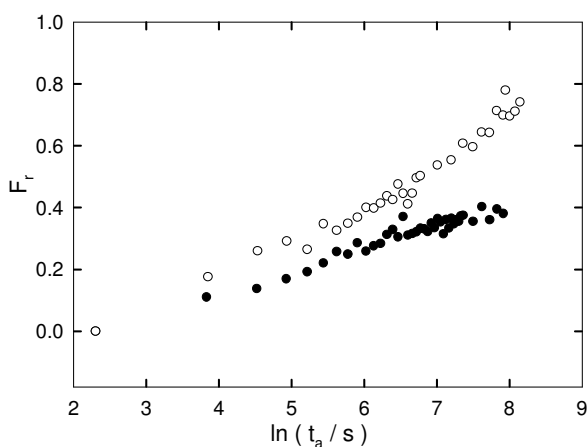


Fig. VIII. 16. Variación relativa de la intensidad de fluorescencia emitida a 374nm durante el EEI de una película de Pma de 52mC.cm⁻². (●) H₂SO₄ 1M; (O) H₂SO₄ 3.7M.

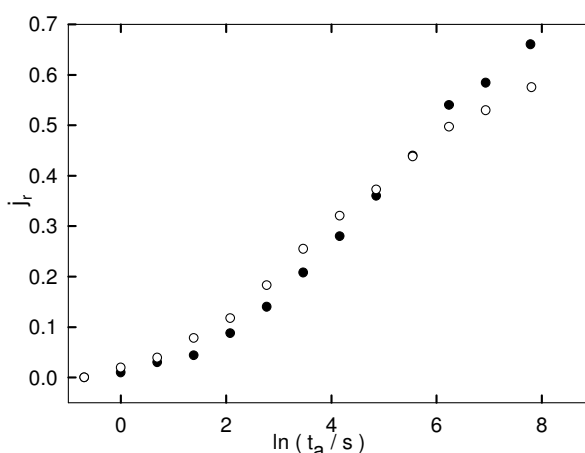


Fig. VIII. 17. Variación relativa de la densidad de corriente de pico voltamperométrico durante el EEI de una película de Pma de 52mC.cm⁻². (●) H₂SO₄ 1M; (O) H₂SO₄ 3.7M.

VIII.4. Conclusiones Parciales

En este capítulo se ha caracterizado la emisión de fluorescencia de películas de Pma y estudiado las variaciones que se producen con el cambio en el estado de oxidación del mismo. Los resultados están en concordancia con lo reportado para otros polímeros similares [8-10].

Se estudiaron las variaciones en los espectros de emisión de fluorescencia durante el *EEL*, encontrando que, independientemente del espesor y las concentraciones de H_2SO_4 empleadas, se produce un aumento de intensidad en la región 325-450nm.

Adicionalmente, las variaciones temporales de la intensidad de emisión siguen el mismo comportamiento que otras propiedades del sistema (como j_p o E_p). Estas cinéticas, lineales con el logaritmo del tiempo de espera, son también características del envejecimiento físico de materiales amorfos. Se complementó el estudio analizando las variaciones en j_p y comparando la respuesta hallada con la de fluorescencia. Las variaciones en la intensidad de fluorescencia resultaron ser más sensibles al espesor del polímero y la concentración de ácido del medio.

La ocurrencia del fenómeno de envejecimiento da cuenta de la existencia de estados de no equilibrio en el material polimérico al alcanzar el estado reducido. Esto se pone de manifiesto mediante cambios en las propiedades de los polímeros una vez alcanzado este estado, tendientes a una forma más estable. Es conocido que el material se vuelve más compacto al avanzar el envejecimiento [22,23], lo que podría ser una de las posibles explicaciones para el incremento observado en la intensidad de fluorescencia. Así, en un medio más rígido, la desactivación no radiativa es menos probable y el rendimiento de fluorescencia debería aumentar. De todas maneras, es necesario investigar las bases moleculares del proceso de fluorescencia en estas películas y la posible intervención del sustrato de Au en la emisión para poder dar una explicación satisfactoria de los resultados experimentales. Puede concluirse, sin embargo, que las medidas de emisión de fluorescencia permiten seguir el proceso de envejecimiento, independientemente del significado físico concreto que represente el aumento de intensidad.

Referencias

- [1] Valuer, B., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, **2001**.
- [2] Son, Y., Patterson, H.H., Carlin, C.M., *Chem. Phys. Lett.*, 162, 461, **1989**.
- [3] Thorne, J.R.G., Masters, J.G., Williams, S.A., MacDiarmid, A.G., *Synth. Met.*, 49, 159, **1992**.
- [4] Chen, S.-A., Chuang, K.-R., Chao, C.-I., Lee, H.-S., *Synth. Met.*, 82, 207, **1996**.
- [5] Ram, K.M., Mascetti, M.G., Paddeu, S., Maccioni, E., Nicolini, C., *Synth. Met.*, 89, 63, **1997**.
- [6] Harigaya, K., *Chem. Phys. Lett.*, 281, 319, **1997**.
- [7] Argyrakis, P., Kobryanskii, M.V., Sluch, M.I., Vitukhnovsky, A.G., *Synth. Met.*, 91, 159, **1997**.
- [8] Antonel, P.S., Andrade, E.M., Molina, F.V., *Electrochim. Acta.*, 49, 3687, **2004**.
- [9] Antonel, P.S., Molina, F.V., Andrade, E.M., *J. Electroanal. Chem.*, 599, 52, **2007**.
- [10] Antonel, P.S., Andrade, E.M., Molina, F.V., *J. Electroanal. Chem.*, 362, 72, **2009**.
- [11] Montilla, F., Pastor, I., Mateo, C.R., Morallón, E., Mallavia, R., *J. Phys. Chem. B*, 110, 5914, **2006**.
- [12] Montilla, F., Mallavia, R., *J. Phys. Chem. B*, 110, 25791, **2006**.
- [13] Montilla, F., Frutos, L.M., Mateo, C.R., Mallavia, R., *J. Phys. Chem. C*, 111, 18405, **2007**.
- [14] McCall, R.P., Ginder, J.M., Leng, J.M., Ye, H.J., Manohar, S.K., Masters, J.G., Asturias, G.E., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 41, 5202, **1990**.
- [15] Ginder, J.M., Epstein, A.J., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 41, 10674, **1990**.
- [16] Masters, J.G., Ginder, J.M., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., *J. Chem. Phys.*, 96, 4768, **1992**.
- [17] Chinn, D., DuBow, J., Li, J., Janata, J., Josowicz, M., *Chem. Mater.*, 7, 1510, **1995**.
- [18] Albuquerque, J.E., Mattoso, L.H.C., Balogh, D.T., Faria, R.M., Masters, J.G., MacDiarmid, A.G., *Synth. Met.*, 113, 19, **2000**.
- [19] Antonel, P.S., *Relación entre el comportamiento electroquímico y fotofísico de polímeros de arilaminas*, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, **2008**.
- [20] Rodríguez Presa, M.J., Posadas, D., Florit, M.I., *J. Electroanal. Chem.*, 482, 117, **2000**.
- [21] Andrade, E.M., Molina, F.V., Posadas, D., Florit, M.I., *J. Electrochem. Soc.*, 152, E75, **2005**.
- [22] Andrade, E.M., Molina, F.V., Florit, M.I., Posadas, D., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11, 504, **2000**.
- [23] Lizarraga, L., *Propiedades Electroquimiomecánicas de Polímeros de Arilaminas*, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, **2007**.

Parte 3

El Acoplamiento de Fenómenos de Enlace en Polímeros Electroquímicamente Activos

Capítulo IX El Acoplamiento de Fenómenos de Enlace

IX. Introducción

IX. 1. El Modelo Termodinámico Estadístico

IX.1.1. El Sistema

IX.2. El Enlace de Electrones

IX. 2.1. El Potencial de Electrodo en el Modelo

IX. 2.2. La Función de Partición en el Colectivo Canónico

IX.2.3. La Función de Partición Total y el Potencial de Electrodo

IX.2.4. El Potencial Químico de los Sitios de Enlace Ocupados y las Constantes de Disociación

IX.2.5. Las Cargas Asociadas a los Segmentos

IX.2.6. La Interacción Coulómbica en presencia de la Atmósfera Iónica

IX. 2.7. La variación de $\Delta\mathcal{E}_m$ con el pH

IX.2.8. El Efecto del Enlace de Protones sobre E°

IX.2.9. Dependencia del Potencial E^\ominus con el pH

IX.2.10. La Isoterma de Enlace de Electrones

IX.2.11. Distribución de Constantes de Enlace y Distribución de Potenciales Formales

IX.3. El Enlace de Protones

IX.3.1. La Presencia de Interacciones entre Sitios de Enlace de Protones

IX.3.2. La nueva Función de Partición de los Sitios de Enlace, Q'_N , y el pK_a Formal

IX.3.3. La Dependencia del pK_a con el Potencial

IX.4. Conclusiones Parciales

Tal como se comentara en el **Cap. I**, las macromoléculas electroquímicamente activas presentan un acoplamiento entre los fenómenos de enlace de electrones y protones, el apantallamiento de cargas y la deformación mecánica, que se manifiesta como una interdependencia de las propiedades relacionadas con estos fenómenos. Por ejemplo, el volumen de las macromoléculas (una propiedad relacionada con el estado de tensión) depende del pH del medio, del grado de oxidación y del tipo y concentraciones de sales presentes en el medio externo.

Además, a diferencia de las sustancias simples, las macromoléculas no presentan valores únicos de las constantes de enlace, sino una distribución de ellas. Así, en el caso del enlace de protones, suele hablarse de una distribución de valores de pK_a , mientras que en el caso del enlace de electrones, los resultados se analizan frecuentemente en términos de una distribución de potenciales formales.

IX. Introducción

En este capítulo se muestra, a través de un modelo sencillo basado en la termodinámica estadística, el acoplamiento entre los fenómenos de enlace de protones y electrones en polímeros electroactivos. A lo largo del capítulo se presentan y discuten de manera conceptual los resultados principales del modelo. El lector interesado en los aspectos teóricos hallará las deducciones en los apéndices correspondientes.

Por otro parte, este capítulo contiene también aspectos que lo hacen interesante en cuanto a la aplicación de conceptos provenientes de la termodinámica estadística a la electroquímica. Así, por ejemplo, se deduce el potencial de un electrodo a partir de la consideración exclusiva de la función de partición canónica del sistema.

También cabe aclarar para los interesados en aspectos formales de la termodinámica estadística, que cuando se hace mención al *sistema* en referencia a la fase polimérica, éste es, en realidad, un subsistema. Implícita está la suposición (véase el capítulo 7 de la referencia [1]) de que es posible separar el sistema total en subsistemas y tratar sus partes por separado.

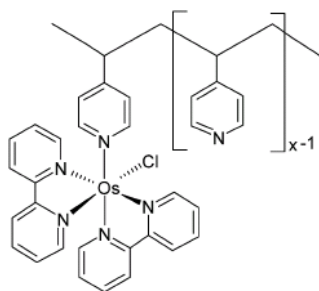
La principal conclusión del capítulo es la influencia del pH sobre la isoterma de enlace de electrones. Adicionalmente, el enlace de electrones es enmarcado dentro de un formalismo más general que describe los equilibrios de enlace. Finalmente también se trata el tema del enlace de protones.

Los resultados de este capítulo se aplicarán a las medidas que se describirán en el **Cap. X**.

El Acoplamiento de Fenómenos de Enlace de Protones y Electrones

En este capítulo y en el siguiente se tratará el acoplamiento entre los enlaces de protones y electrones, sin considerar detalladamente ni la deformación mecánica ni los cambios en el apantallamiento de cargas.

Existen muchas evidencias experimentales de la existencia de estos acoplamientos. Por ejemplo, los potenciales formales de muchos compuestos macromoleculares electroquímicamente activos dependen del estado de enlace de protones. Ellos se manifiestan como una dependencia del potencial con el pH de la solución. Es importante señalar que esta dependencia se encuentra aún cuando los protones no participan de la reacción electroquímica, como es el caso del Os(bipiridilo)-polivinilpiridilo, (Os-PVP) cuya estructura química se muestra en el **Esquema IX.1**.



Esquema IX.1. Estructura del Os(bipiridilo)-polivinilpiridilo, Os-PVP.

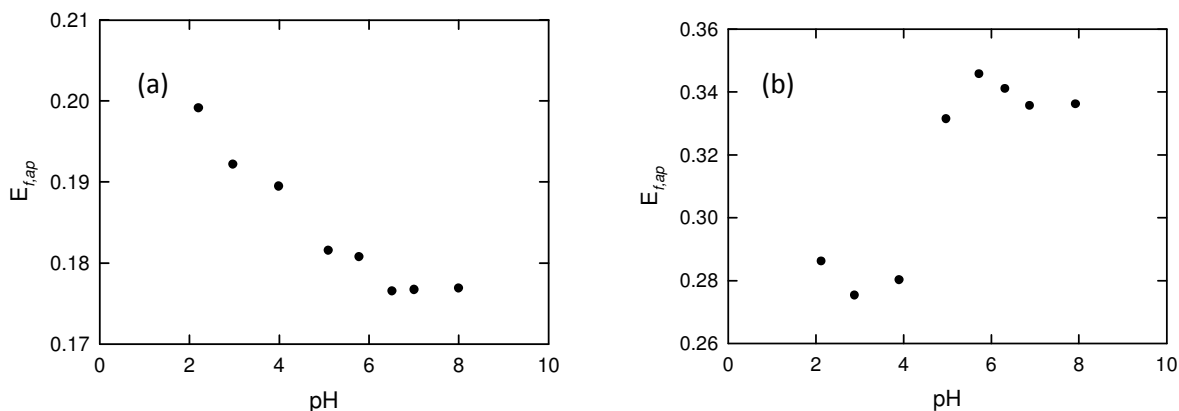


Fig. IX.1. Dependencia del potencial formal aparente con el pH para: (a) Os-PVP; (b) Os-PVI. Datos tomados de [2].

En la **Fig. IX.1** se muestra la variación del potencial formal aparente de este polímero con el pH (a), mientras que en (b) se muestra la variación para el caso del Os(bipiridilo)-polivinilimidazol (Os-PVI) [2]. En ninguno de los casos los protones participan de la reacción electroquímica, ya que ésta involucra la conversión de Os(II) en Os(III) y viceversa; sin embargo, existen grupos nitrogenados capaces de ser protonados en ambos polímeros. El grado de enlace de protones en estos centros debe ser entonces el factor que modifica los potenciales formales aparentes de los polímeros.

Este tipo de acoplamiento también se encuentra en muchos sistemas macromoleculares electroactivos de interés biológico, como las hemoproteínas. En la **Fig. IX.2** se muestra la variación del potencial formal aparente de una serie de citocromos mutados, en función del pH. Cabe destacar que en el caso de los citocromos, los protones tampoco participan de la reacción redox, pero sí lo hacen en los equilibrios ácido-base de los residuos de aminoácidos. En este caso, las modificaciones de estos residuos conducen a una dependencia diferente del potencial formal con el pH.

Finalmente, otro ejemplo lo constituyen las variaciones de pH de la solución que se observan durante la titulación redox de la hemoglobina con $K_3Fe(CN)_6$, que se muestra en la **Fig. IX.3**.

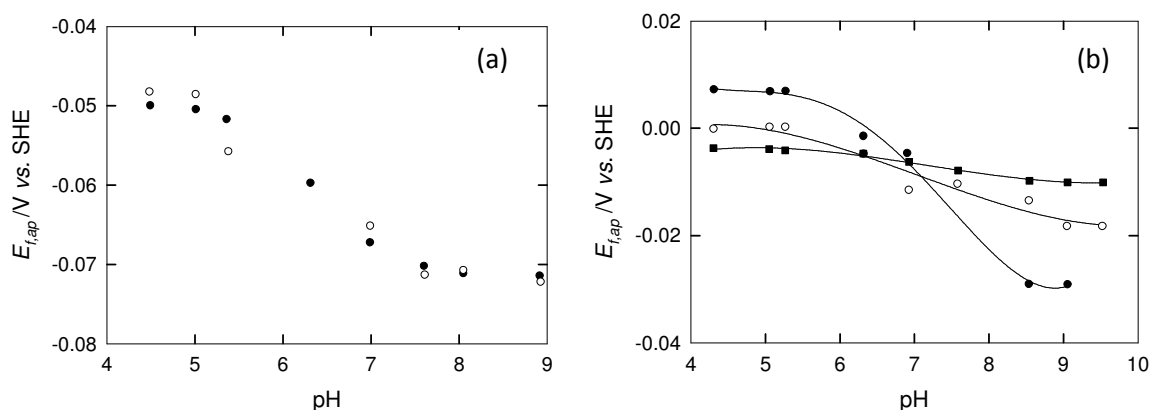


Fig. IX.2. Dependencia del potencial formal aparente con el pH para citocromos nativos y mutados. (a) (●) nativo (○) mutante F35Y; (b) mutantes (●) E56A; (○) E44/E56; (■) E44A. Datos tomados de [3].

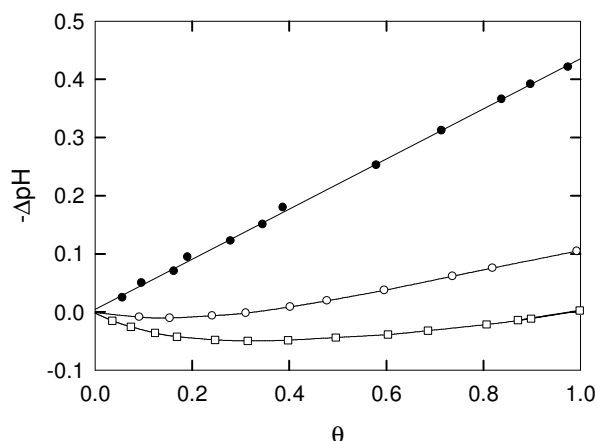


Fig. IX.3. Cambio observado en el pH de la solución en función de la fracción de hemoglobina oxidada (θ) en el transcurso de la titulación rédox, para varios pH iniciales: (●) 8.25; (○) 6.75; (□) 6.33. Datos tomados de [4].

IX. 1. El Modelo Termodinámico Estadístico

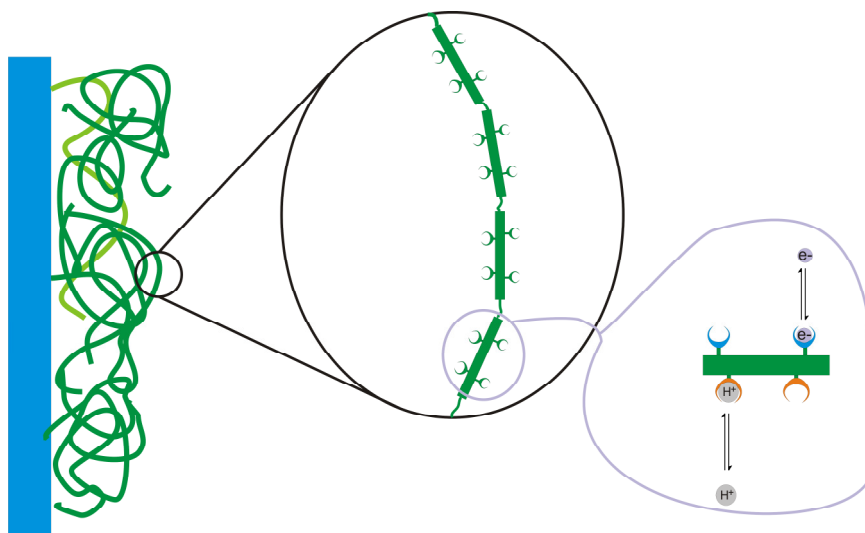
IX.1.1. El Sistema

El film polimérico que cubre el electrodo se considera como un conjunto de cadenas formadas por segmentos. Por simplicidad, se desprecian las interacciones entre distintas cadenas. Cada segmento de la macromolécula puede unir tanto protones como electrones en un proceso de enlace general (**Esquema IX.2**).

La cadena de polímero está compuesta de M segmentos. Cada segmento contiene δ sitios electroactivos (centros rédox), que pueden estar en estado oxidado (n_{ox}) o reducido (n_R).

El número de centros en la cadena de polímero resulta

$$M = \frac{1}{\delta} n = \frac{1}{\delta} (n_{ox} + n_R) \tag{IX.1}$$



Esquema IX. 2. Representación del polímero en el Modelo Termodinámico Estadístico.

Además, los segmentos con centros reducidos tienen longitud λ_R y los que tienen centros oxidados tienen longitud λ_{Ox} , de manera que la longitud total de la cadena es

$$L = \frac{1}{\delta} (\lambda_R n_R + \lambda_{Ox} n_{Ox}) \quad (\text{IX.2})$$

Se define el grado de oxidación de la cadena como

$$x_{Ox} = \frac{n_{Ox}}{n} \quad (\text{IX.3})$$

Cada segmento a su vez puede enlazar χ protones. El número de protones enlazados es N , N_{Ox} de los cuales están enlazados a segmentos oxidados y N_R a segmentos reducidos. Así, el grado de cubrimiento de los sitios de enlace de protones en segmentos oxidados y reducidos resulta

$$\theta_{N,R} = \frac{1}{\chi} \frac{N_R}{M_R} = \frac{\delta}{\chi} \frac{N_R}{n_R} \quad (\text{IX.4})$$

$$\theta_{N,Ox} = \frac{1}{\chi} \frac{N_{Ox}}{M_{Ox}} = \frac{\delta}{\chi} \frac{N_{Ox}}{n_{Ox}} \quad (\text{IX.5})$$

Además,

$$n_{ox} = \delta M_{Ox} = \delta \frac{B_{Ox}}{\chi} \quad (\text{IX.6})$$

Siendo B el número total de sitios de enlace de protones en la cadena, ($B = \chi M$), B_{Ox} de los cuales están sobre sitios oxidados.

El número de protones enlazados es entonces,

$$N_R + N_{Ox} = \frac{\chi}{\delta} n_R \theta_{N,R} + \frac{\chi}{\delta} n_{Ox} \theta_{N,Ox} \quad (\text{IX.7})$$

Por lo que el grado de cubrimiento de todos los sitios de enlace de protones en el polímero resulta

$$\theta_H = \frac{N_R + N_{Ox}}{(\chi / \delta) n} = (1 - x_{Ox}) \theta_{N,R} + x_{Ox} \theta_{N,Ox} \quad (\text{IX.8})$$

Además, los centros rédox se transforman según la siguiente reacción electroquímica (**Cap. IV**)



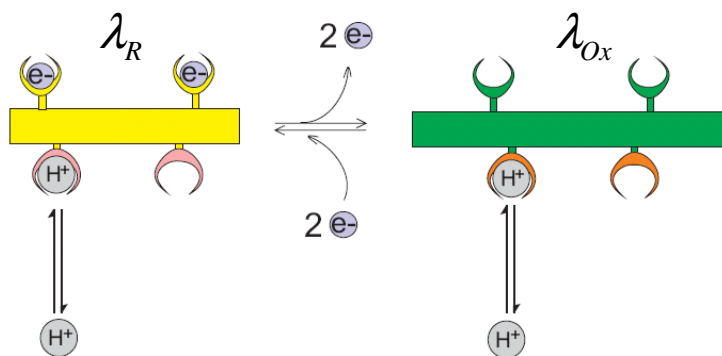
donde ν_e y ν_H son los números estequiométricos de electrones y protones en la reacción respectivamente.

Adicionalmente, los segmentos reducidos y oxidados podrían tener distinta longitud (**Esquema IX.3**).

Esto conduciría a un acoplamiento de fenómenos de enlace con el estado de tensión [5,6].

Este acoplamiento permite interpretar los cambios de volumen asociados a los procesos rédox [6].

Aquí, sin embargo, se dejará de lado este aspecto con la intención de simplificar el tratamiento. Así, en lo que sigue, no se tratarán los cambios mecánicos, sino solamente los procesos de enlace.



Esquema IX.3. Equilibrios de enlace en los segmentos que constituyen la cadena de polímero.

La igualdad de los potenciales electroquímicos en el equilibrio conduce a la ecuación de Nernst para esta reacción,

$$E = E^\circ - \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{a_R}{a_{Ox}} \frac{1}{(a_H)^{\nu_H}} \right) = E^\circ + \frac{\nu_H RT}{\nu_e F} \ln (a_H) - \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{a_R}{a_{Ox}} \right) \quad \text{(IX.10)}$$

Donde a_j es la actividad de la especie j . (Esta ecuación ya fue utilizada en los **Apéndices IV.1** y **IV.4**)

Pueden definirse los coeficientes de actividad de los centros rédox de manera que

$$\frac{a_R}{a_{Ox}} = \frac{(1 - x_{Ox}) \gamma_R}{x_{Ox} \gamma_{Ox}} \quad \text{(IX.11)}$$

La expresión para el potencial resulta entonces

$$E = E^\circ - 2.303 \frac{\nu_H RT}{\nu_e F} pH - \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{\gamma_R}{\gamma_{Ox}} \right) - \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{1 - x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \quad \text{(IX.12)}$$

Se define el *potencial formal aparente* como

$$E_{f,ap} = E + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{1 - x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \quad \text{(IX.13)}$$

Este potencial es accesible experimentalmente, ya que su evaluación sólo requiere el conocimiento del grado de oxidación (x_{Ox}) como una función del potencial (E) y ya fue introducido en el **Cap. IV (IV.5)** para el caso particular de un sistema nernstiano ideal. En polímeros conductores, sin embargo, como se mencionara en el **Cap. III**, esta información no puede obtenerse directamente a partir de la respuesta electroquímica.

En este caso, el potencial formal aparente depende directamente del pH según

$$E_{f,ap} = E^\circ - 2.303 \frac{\nu_H RT}{\nu_e F} pH - \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{\gamma_R}{\gamma_{Ox}} \right) \quad \text{(IX.14)}$$

Aunque no se muestran explícitamente, los efectos mecánicos y de apantallamiento se encuentran incluidos en E° .

Se mantendrá el nombre de *potencial formal*, E_f , para

$$E_f = E^o - \frac{RT}{v_e F} \ln \left(\frac{\gamma_R}{\gamma_{Ox}} \right) \quad (\text{IX.15})$$

Ambos potenciales están vinculados mediante

$$E_{f,ap} = E_f - 2.303 \frac{v_H RT}{v_e F} pH \quad (\text{IX.16})$$

Así, el potencial de electrodo, puede escribirse como

$$E = E_f - 2.303 \frac{v_H RT}{v_e F} pH - \frac{RT}{v_e F} \ln \left(\frac{1 - x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \quad (\text{IX.17})$$

IX.2. El Enlace de Electrones

IX.2.1. El Potencial de Electrodo en el Modelo

La ecuación termodinámica básica para un sistema de este tipo, a temperatura constante, es

$$dA = \tau dL + \mu' dM + \bar{\mu}_{Ox} dn_{Ox} + \bar{\mu}_R dn_R + \bar{\mu}_e dn_e + \bar{\mu}_H dn_H + \mu_{N,Ox} dN_{Ox} + \mu_{N,R} dN_R \quad (\text{IX.18})$$

Donde A es la energía libre de Helmholtz¹, τ es la tensión mecánica de la cadena, μ' es el potencial químico de los segmentos; $\bar{\mu}_{Ox}$, $\bar{\mu}_R$, $\bar{\mu}_e$ y $\bar{\mu}_H$ son los potenciales electroquímicos de los centros oxidados, centros reducidos, electrones y protones, respectivamente; $\mu_{N,Ox}$ y $\mu_{N,R}$ son los potenciales químicos de los sitios de enlace de protones ocupados en los segmentos oxidados y reducidos, respectivamente.

Sin embargo, algunas de las variables anteriores no son independientes y por lo tanto pueden eliminarse o escribirse en función de aquellas elegidas como independientes. Aquí se tomarán las variables M , N , N_{Ox} y n_{Ox} . Si se derivan las ecuaciones (IX.1) y (IX.2), se tiene que

$$dM = \frac{1}{\delta} dn \quad (\text{IX.19})$$

y

$$dL = \frac{1}{\delta} (\lambda_R dn_R + \lambda_{Ox} dn_{Ox}) \quad (\text{IX.20})$$

Entonces,

$$\tau dL + \mu' dM = \frac{1}{\delta} \tau (\lambda_{Ox} - \lambda_R) dn_{Ox} + \frac{1}{\delta} (\mu' + \tau \lambda_R) dn \quad (\text{IX.21})$$

Como el número de segmentos, y por lo tanto n , son constantes, la expresión anterior se reduce a

¹ En termodinámica estadística, se emplean en general las variables n, V, T , por lo que resulta conveniente utilizar la energía libre de Helmholtz en lugar de la energía libre de Gibbs.

$$\tau dL + \mu' dM = \frac{1}{\delta} \tau (\lambda_{Ox} - \lambda_R) dn_{Ox} \quad \text{(IX.22)}$$

Además, la estequiometría de la reacción rédox **(IX.9)** impone la siguiente restricción

$$dn_{Ox} = -dn_R = -\frac{1}{\nu_e} dn_e = -\frac{1}{\nu_H} dn_H \quad \text{(IX.23)}$$

Con lo que puede escribirse

$$\bar{\mu}_{Ox} dn_{Ox} + \bar{\mu}_R dn_R + \bar{\mu}_e dn_e + \bar{\mu}_H dn_H = (\bar{\mu}_{Ox} - \bar{\mu}_R - \nu_e \bar{\mu}_e - \nu_H \bar{\mu}_H) dn_{Ox} \quad \text{(IX.24)}$$

Si se toman N_{Ox} y N como variables independientes, entonces

$$\mu_{N,Ox} dN_{Ox} + \mu_{N,R} dN_R = (\mu_{N,Ox} - \mu_{N,R}) dN_{Ox} + \mu_{N,R} dN \quad \text{(IX.25)}$$

Finalmente, la ecuación **(IX.18)** resulta

$$dA = (\mu' + \tau \lambda_R) dM + \left[(\bar{\mu}_{Ox} - \bar{\mu}_R - \nu_e \bar{\mu}_e - \nu_H \bar{\mu}_H) + \frac{1}{\gamma} \tau (\lambda_{Ox} - \lambda_R) \right] dn_{Ox} + (\mu_{N,Ox} - \mu_{N,R}) dN_{Ox} + \mu_{N,R} dN \quad \text{(IX.26)}$$

El potencial de electrodo o rédox, E , se define como

$$E = -\frac{1}{e} \left(\frac{\partial A}{\partial n_e} \right)_{T,M,N} = -\frac{N_{Av}}{F} \left(\frac{\partial A}{\partial n_e} \right)_{T,M,N} = \frac{N_{Av}}{\nu_e F} \left(\frac{\partial A}{\partial n_{Ox}} \right)_{M,N,N_{Ox}} \quad \text{(IX.27)}$$

donde e es la carga del electrón, N_{Av} el número de Avogadro y F la constante de Faraday.

Si Q es la función de partición del sistema en el colectivo canónico, entonces

$$A = -kT \ln Q \quad \text{(IX.28)}$$

Y luego

$$E = -\frac{RT}{\nu_e F} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial n_{Ox}} \right)_{T,M,N,N_{Ox}} \quad \text{(IX.29)}$$

Por lo tanto, el problema de hallar una expresión para el potencial rédox del polímero se reduce a encontrar una expresión para la función de partición y luego calcular la derivada anterior.

IX. 2.2. La Función de Partición en el Colectivo Canónico

Para construir la función de partición se considerarán separadamente 4 contribuciones:

- (i) La función de partición de los segmentos, Q_M .
- (ii) La función de partición de los centros rédox, Q_n
- (iii) La función de partición de los sitios de enlace ocupados, Q_N
- (iv) La función de partición de los protones, Q_H

Si bien es posible encontrar expresiones implícitas para Q_M **[6]**, aquí no existe un interés particular en ella. Cabe remarcar que sus efectos resultarán incluidos en E°

La Función de Partición de los Centros Rédox, Q_n

En ausencia de interacciones entre los centros rédox, considerados estadísticamente independientes, la función de partición sería:

$$Q_n(n, n_{Ox}, T) = \frac{n!}{(n - n_{Ox})! n_{Ox}!} p_{Ox}^{n_{Ox}} p_R^{n - n_{Ox}} \quad (\text{IX.30})$$

Donde p_{Ox} y p_R son las funciones de partición internas de los centros rédox en estado oxidado y reducido respectivamente. Esta expresión de la función de partición conduce a una isoterma de enlace de electrones equivalente a la ecuación de Nernst.

La presencia de interacciones entre los centros rédox puede ser tenida en cuenta en el modelo de manera relativamente sencilla sobre la base de la aproximación de campo medio (*Mean Field Approximation*) o de *Bragg-Williams* [1]. Esta aproximación fue empleada de manera semi-macroscópica en el **Cap. IV**. A continuación se presenta una deducción termodinámico estadística.

Al igual que en el **Cap. IV**, se supone que cada centro rédox puede interactuar con c centros vecinos. Éstos pueden corresponder a centros ubicados en segmentos adyacentes a lo largo de la cadena, o a centros que se encuentran en otro sitio de la misma o de otra cadena y que por la disposición espacial, distan del centro considerado una distancia lo suficientemente pequeña como para interactuar con él². La única interacción considerada será la de pares de sitios vecinos. Se supondrá que los sitios vecinos oxidados interactúan con una energía ϵ_{OO} y los centros reducidos con una energía ϵ_{RR} , mientras que los pares de centros vecinos oxidado-reducido o reducido-oxidado, interactúan con una energía ϵ_{OR} . Se considerará que los centros están homogéneamente distribuidos.

La función de partición de los centros rédox que reemplaza a la (IX.30) en este caso es

$$Q_n(n, n_{Ox}, T) = \frac{n!}{(n - n_{Ox})! n_{Ox}!} (p_{Ox})^{n_{Ox}} (p_R)^{n - n_{Ox}} \left(\exp\left(-\frac{\epsilon_{OO}}{kT}\right) \right)^{P_{OO}} \left(\exp\left(-\frac{\epsilon_{RR}}{kT}\right) \right)^{P_{RR}} \left(\exp\left(-\frac{\epsilon_{OR}}{kT}\right) \right)^{P_{OR}} \quad (\text{IX.31})$$

Donde la función de partición se ha multiplicado por el exponencial de la energía potencial de interacción dividida por kT , siendo P_{ij} el número de pares de vecinos i - j . Dentro de la *Aproximación de Campo Medio*, estos números de pares vienen dados por,

$$P_{OO} = \frac{c(n_{Ox})^2}{2n} \quad (\text{IX.32})$$

² La idea de sitios vecinos no debe ser confundida con la que proviene de las teorías de van Laar para soluciones isomegéticas o de Flory para soluciones de polímeros. En esos casos, la estructura reticular de las soluciones permite hablar del número de vecino o número de coordinación como la cantidad de celdas contiguas a una dada. En este caso, el "número de vecinos" debe ser considerado un número medio de centros con los que el centro considerado puede interactuar.

$$P_{RR} = \frac{c(n - n_{Ox})^2}{2n} \quad (\text{IX.33})$$

$$P_{OR} = \frac{c(n - n_{Ox})n_{Ox}}{n} \quad (\text{IX.34})$$

Teniendo en cuenta estas expresiones, la función de partición anterior resulta (véase el **Apéndice IX.1**)

$$Q_n(n, n_{Ox}, T) = \frac{n!}{(n - n_{Ox})! n_{Ox}!} (p_{Ox}^*)^{n_{Ox}} (p_R^*)^{n - n_{Ox}} \left(\exp\left(\frac{\Delta \mathcal{E}_m}{RT}\right) \right)^{n_{Ox}(n - n_{Ox})/n} \quad (\text{IX.35})$$

Donde se ha empleado la definición dada en el **Cap. IV**,

$$\Delta \mathcal{E}_m = \frac{1}{2} c N_{Av} (\mathcal{E}_{RR} + \mathcal{E}_{OO} - 2\mathcal{E}_{OR}) \quad (\text{IV.35})$$

Y se definieron las nuevas funciones de partición internas

$$p_{Ox}^* = p_{Ox} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{c \mathcal{E}_{OO}}{kT}\right) \quad (\text{IX.36})$$

$$p_R^* = p_R \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{c \mathcal{E}_{RR}}{kT}\right) \quad (\text{IX.37})$$

Estas son las funciones de partición internas para los centros rédox (ahora considerando las interacciones mutuas) cuando el polímero se encuentra totalmente oxidado o reducido respectivamente.

La Función de Partición de los Sitios de Enlace, Q_N

Con el fin de facilitar el procedimiento matemático, en este punto se supondrá la independencia estadística de los sitios de enlace y la ausencia de interacciones mutuas. La presencia de interacciones se considerará más adelante. En estas condiciones, la función de partición de los sitios de enlace puede escribirse como

$$Q_N(M, M_{Ox}, N, N_{Ox}, T) = \left[\frac{B_{Ox}!}{(B_{Ox} - N_{Ox})! N_{Ox}!} q_{Ox}^{N_{Ox}} \right] \left[\frac{(B - B_{Ox})!}{(B - B_{Ox} - (N - N_{Ox}))! (N - N_{Ox})!} q_R^{N - N_{Ox}} \right] \quad (\text{IX.38})$$

Donde q_{Ox} y q_R son las funciones de partición internas de los sitios de enlace ocupados en los segmentos oxidados y reducidos respectivamente. De manera implícita, se considera que las funciones de partición de los sitios de enlace vacíos son unitarias.

IX.2.3. La Función de Partición Total y el Potencial de Electrodo

Si se supone que los segmentos, centros rédox, protones y sitios de enlace son estadísticamente independientes, entonces

$$Q = Q_M Q_n Q_N Q_H \quad (\text{IX.39})$$

Con lo cual,

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial n_{Ox}} \right)_{T,M,N,N_{Ox}} = \left(\frac{\partial \ln Q_M}{\partial n_{Ox}} \right)_{T,M,N,N_{Ox}} + \left(\frac{\partial \ln Q_n}{\partial n_{Ox}} \right)_{T,M,N,N_{Ox}} + \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial n_{Ox}} \right)_{T,M,N,N_{Ox}} + \left(\frac{\partial \ln Q_H}{\partial n_{Ox}} \right)_{T,M,N,N_{Ox}} \quad (\text{IX.40})$$

Se analizará cada sumando por separado

$$(i) \left(\frac{\partial \ln Q_M}{\partial n_{Ox}} \right)_{T,M,N,N_{Ox}}$$

Dado que Q_M no depende de n_{Ox} , $\left(\frac{\partial \ln Q_M}{\partial n_{Ox}} \right)_{T,M,N,N_{Ox}} = 0$

$$(ii) \left(\frac{\partial \ln Q_n}{\partial n_{Ox}} \right)_{T,M,N,N_{Ox}}$$

Tomando logaritmos en la ecuación (IX.35), empleando la aproximación de Stirling y derivando se encuentra (véase el **Apéndice IX.2**):

$$\left(\frac{\partial \ln(Q_n(n, n_{Ox}, T))}{\partial n_{Ox}} \right)_{T,M,N,N_{Ox}} = \ln \left(\frac{(1-x_{Ox}) P_{Ox}^*}{x_{Ox} P_R^*} \right) + (1-2x_{Ox}) \frac{\Delta \epsilon_m}{RT} \quad (\text{IX.41})$$

$$(iii) \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial n_{Ox}} \right)_{T,M,N,N_{Ox}}$$

Tomando logaritmos en la ecuación (IX.38), empleando la aproximación de Stirling y derivando, resulta (véase el **Apéndice IX.3**),

$$\left(\frac{\partial \ln(Q_N(M, M_{Ox}, N, N_{Ox}, T))}{\partial n_{Ox}} \right)_{T,M,N,N_{Ox}} = \frac{\chi}{\delta} \ln \left(\frac{(1-\theta_{N,R})}{(1-\theta_{N,Ox})} \right) \quad (\text{IX.42})$$

$$(iv) \left(\frac{\partial \ln Q_H}{\partial n_{Ox}} \right)_{T,M,N,N_{Ox}}$$

Se ha visto que la restricción estequiométrica impone que $dn_{Ox} = -\frac{1}{\nu_H} dn_H$ por lo que

$$\left(\frac{\partial \ln Q_H}{\partial n_{Ox}} \right)_{T,M,N,N_{Ox}} = -\nu_H \left(\frac{\partial \ln Q_H}{\partial n_H} \right)_{T,M,N,N_{Ox}} \quad (\text{IX.43})$$

Pero, por definición,

$$\left(\frac{\partial \ln Q_H}{\partial n_H} \right)_{T,M,N,N_{Ox}} = -\frac{\mu_H}{RT} \quad (\text{IX.44})$$

Entonces,

$$\left(\frac{\partial \ln Q_H}{\partial n_{Ox}} \right)_{T,M,N,N_{Ox}} = \nu_H \frac{\mu_H}{RT} \quad (\text{IX.45})$$

Finalmente, reemplazando las expresiones (IX.41), (IX.42) y (IX.45) en (IX.40), se obtiene

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial n_{Ox}} \right)_{T,M,N,N_{Ox}} = \ln \left(\frac{p_{Ox}^*}{p_R^*} \left(\frac{(1-\theta_{N,R})}{(1-\theta_{N,Ox})} \right)^{\chi/\delta} \right) + \frac{\Delta \varepsilon_m}{RT} (1-2x_{Ox}) + \ln \left(\frac{(1-x_{Ox})}{x_{Ox}} \right) + \frac{v_H \mu_H}{RT} \quad (\text{IX.46})$$

Volviendo a la expresión para el potencial **(IX.29)**,

$$E = \frac{v_H \mu_H}{v_e F} - \frac{RT}{v_e F} \ln \left(\frac{p_{Ox}^*}{p_R^*} \left(\frac{(1-\theta_{N,R})}{(1-\theta_{N,Ox})} \right)^{\chi/\delta} \right) - \frac{\Delta \varepsilon_m}{v_e F} (1-2x_{Ox}) - \frac{RT}{v_e F} \ln \left(\frac{(1-x_{Ox})}{x_{Ox}} \right) \quad (\text{IX.47})$$

Escribiendo el potencial químico de los protones como

$$\mu_H = \mu_H^0 + RT \ln a_H = \mu_H^0 - 2.303RT pH \quad (\text{IX.48})$$

Resulta

$$E = \frac{v_H \mu_H^0}{v_e F} - 2.303 \frac{v_H RT}{v_e F} pH - \frac{RT}{v_e F} \ln \left(\frac{p_{Ox}^*}{p_R^*} \left(\frac{(1-\theta_{N,R})}{(1-\theta_{N,Ox})} \right)^{\chi/\delta} \right) - \frac{\Delta \varepsilon_m}{v_e F} (1-2x_{Ox}) - \frac{RT}{v_e F} \ln \left(\frac{(1-x_{Ox})}{x_{Ox}} \right) \quad (\text{IX.49})$$

A partir de las ecuaciones **(IX.14)** y **(IX.15)**, se tiene que

$$E_{f,ap} = \frac{v_H \mu_H^0}{v_e F} - 2.303 \frac{v_H RT}{v_e F} pH - \frac{RT}{v_e F} \ln \left(\frac{p_{Ox}^*}{p_R^*} \left(\frac{(1-\theta_{N,R})}{(1-\theta_{N,Ox})} \right)^{\chi/\delta} \right) - \frac{\Delta \varepsilon_m}{v_e F} (1-2x_{Ox}) \quad (\text{IX.50})$$

y

$$E_f = \frac{v_H \mu_H^0}{v_e F} - \frac{RT}{v_e F} \ln \left(\frac{p_{Ox}}{p_R} \right) - \frac{cN_{Av}}{2v_e F} (\varepsilon_{RR} - \varepsilon_{OO}) - \frac{RT \chi}{v_e F \delta} \ln \left(\frac{(1-\theta_{N,R})}{(1-\theta_{N,Ox})} \right) - \frac{\Delta \varepsilon_m}{v_e F} (1-2x_{Ox}) \quad (\text{IX.51})$$

Donde se han empleado las ecuaciones **(IX.36)** y **(IX.37)**.

Esta última ecuación es muy importante ya que describe la dependencia del potencial formal con las demás variables del sistema (en general, por convención, suele adoptarse $\mu_H^0 = 0$ [7]).

La aparición del grado de oxidación en la expresión de E_f indica que existe una distribución de potenciales formales en la cadena de polímero. En el modelo presentado, esta distribución de potenciales formales surge como consecuencia de la existencia de interacciones entre los centros rédox y el peso de este factor depende del valor de $\Delta \varepsilon_m$. El cociente (p_{Ox} / p_R) indica la estabilidad relativa intrínseca de los centros rédox. A medida que este cociente aumenta, los centros oxidados se vuelven más estables que los reducidos y el potencial formal disminuye. El término $(1-\theta_{N,R}) / (1-\theta_{N,Ox})$ se refiere al acoplamiento entre el enlace de protones y electrones. Si el grado de protonación de los segmentos oxidados es mayor que el de los reducidos, la contribución de este término hará que disminuya el potencial formal. Por otro lado, el potencial formal también depende

de las energías de interacción a través del término $\frac{cN_{Av}}{2v_e F}(\epsilon_{RR} - \epsilon_{OO})$. Dado que la protonación modifica la energía de interacción, este término también depende del pH, como se verá más adelante.

Comparando la ecuación (IX.49) con aquella equivalente presentada en el Cap. IV, (IV.4.44), puede obtenerse una expresión para E° en este modelo,

$$E^\circ = \frac{v_H \mu_H^0}{v_e F} - \frac{RT}{v_e F} \ln \left(\frac{p_{Ox}}{p_R} \right) - \frac{cN_{Av}}{2v_e F} (\epsilon_{RR} - \epsilon_{OO}) - \frac{RT \chi}{v_e F \delta} \ln \left(\frac{(1 - \theta_{N,R})}{(1 - \theta_{N,Ox})} \right) \quad (\text{IX.52})$$

De manera que el potencial formal aparente resulta

$$E_{f,ap} = E^\circ - 2.303 \frac{v_H RT}{v_e F} pH - \frac{\Delta \epsilon_m}{v_e F} (1 - 2x_{Ox}) \quad (\text{IX.53})$$

El potencial formal aparente puede determinarse experimentalmente a partir de la variación del grado de oxidación del polímero como una función del potencial. Si existe una distribución de potenciales formales, el valor que se obtenga en la ecuación (IX.13) dependerá del potencial o, lo que es equivalente, del grado de oxidación del polímero. El modelo presentado hasta aquí, predice que el potencial formal aparente depende de manera lineal con $(1 - 2x_{Ox})$. Si los datos experimentales se ajustan a esta dependencia, un gráfico de $E_{f,ap}$ en función de $(1 - 2x_{Ox})$ correspondería a una recta

de pendiente $-\left(\frac{\Delta \epsilon_m}{v_e F}\right)$ y ordenada al origen $E^\circ - \frac{v_H 2.303 RT}{v_e F} pH$. Esto indicaría que la ordenada

al origen depende linealmente del pH; sin embargo, E° depende también implícitamente del pH a través del cociente $(1 - \theta_{N,R}) / (1 - \theta_{N,Ox})$ y del término $\frac{cN_{Av}}{2v_e F}(\epsilon_{RR} - \epsilon_{OO})$, como se verá en el punto

IX.2.8.

Lo desarrollado hasta aquí es general y puede aplicarse a muchos tipos de polímeros electroquímicamente activos. Resulta interesante en este punto analizar la relación de los potenciales definidos en este capítulo con aquél empleado en el Cap. IV al estudiar la componente faradaica de la voltamperometría de Pani, designado como E^\ominus . A partir de las ecuaciones (IV.4.46) y (IV.4.49), se encuentra que

$$E^\ominus = E^\circ - \frac{v_H 2.303 RT}{v_e F} pH + \frac{N_{Av} c (\epsilon_{RR} - \epsilon_{OO})}{2v_e F} \quad (\text{IX.54})$$

O equivalentemente

$$E^\ominus = E^\circ - \frac{v_H 2.303 RT}{v_e F} pH + \frac{1}{2} \frac{RT}{v_e F} (\xi_{Ox} - \xi_R) \quad (\text{IX.55})$$

Donde se han empleado los parámetros de interacción (ξ_{Ox} y ξ_R) definidos en el Cap. IV.

IX.2.4. El Potencial Químico de los Sitios de Enlace Ocupados y las Constantes de Disociación

A partir de la ecuación (IX.18), los potenciales químicos de los sitios de enlace de protones pueden calcularse como

$$\mu_{N,Ox} = \left(\frac{\partial A}{\partial N_{Ox}} \right)_{T,M,n_{Ox},N_R} \quad (\text{IX.56})$$

Y

$$\mu_{N,R} = \left(\frac{\partial A}{\partial N_R} \right)_{T,M,n_{Ox},N_{Ox}} \quad (\text{IX.57})$$

Teniendo en cuenta que $A = -kT \ln Q$ y dado que $\left(\frac{\partial \ln(Q)}{\partial N_{Ox}} \right)_{T,M,N_R,B_{Ox}} = \left(\frac{\partial \ln(Q_N)}{\partial N_{Ox}} \right)_{T,M,N_R,B_{Ox}}$

Resulta

$$\mu_{N,Ox} = -RT \left(\frac{\partial \ln(Q_N)}{\partial N_{Ox}} \right)_{T,M,N_R,B_{Ox}} \quad (\text{IX.58})$$

Con

$$\left(\frac{\partial \ln(Q_N)}{\partial N_{Ox}} \right)_{T,M,N_R,B_{Ox}} = \ln(q_{Ox}) + \ln(B_{Ox} - N_{Ox}) - \ln N_{Ox} = \ln \left(q_{Ox} \frac{1 - \theta_{N,Ox}}{\theta_{N,Ox}} \right) \quad (\text{IX.59})$$

Análogamente,

$$\left(\frac{\partial \ln(Q_N)}{\partial N_R} \right)_{T,M,N_{Ox},B_{Ox}} = \ln \left(q_R \frac{1 - \theta_{N,R}}{\theta_{N,R}} \right) \quad (\text{IX.60})$$

Finalmente,

$$\mu_{N,R} = -RT \ln q_R + RT \left(\frac{\theta_{N,R}}{1 - \theta_{N,R}} \right) \quad (\text{IX.61})$$

$$\mu_{N,Ox} = -RT \ln q_{Ox} + RT \left(\frac{\theta_{N,Ox}}{1 - \theta_{N,Ox}} \right) \quad (\text{IX.62})$$

Dado que no se tuvieron en cuenta interacciones entre sitios de enlace de protones, las expresiones obtenidas corresponden a un modelo de enlace tipo Langmuir.

Se considerará ahora el equilibrio ácido-base de los segmentos oxidados.



Donde OxH^+ se refiere al sitio de enlace ocupado, de potencial químico $\mu_{N,Ox}$ y Ox^* se refiere al sitio de enlace vacío, de potencial químico μ_{N,Ox^*} . En el equilibrio,

$$\mu_{N,Ox} = \mu_{N,Ox^*} + \mu_H$$

$$-RT \ln q_{Ox} + RT \left(\frac{\theta_{N,Ox}}{1 - \theta_{N,Ox}} \right) = \mu_{N,Ox^*} + \mu_H = \mu_{N,Ox^*} + \mu_H^0 + RT \ln a_H \quad (\text{IX.64})$$

Reordenando esta expresión,

$$\frac{\theta_{N,Ox}}{(1 - \theta_{N,Ox}) a_H} = \exp \left(\frac{\mu_{N,Ox^*} + \mu_H^0}{RT} \right) q_{Ox} \quad (\text{IX.65})$$

Pero, la constante de disociación macroscópica, en ausencia de interacciones, puede escribirse como

$$K_{a,Ox} = \frac{(1 - \theta_{N,Ox}) a_H}{\theta_{N,Ox}} \quad (\text{IX.66})$$

Por lo que resulta que

$$K_{a,Ox} = \exp \left(-\frac{\mu_{N,Ox^*} + \mu_H^0}{RT} \right) q_{Ox}^{-1} \quad (\text{IX.67})$$

Las expresiones para el enlace en sitios de segmentos reducidos son análogas.

IX.2.5. Las Cargas Asociadas a los Segmentos

Si la carga intrínseca de un centro oxidado es $z_{Ox,int}$, la carga del centro reducido, según la reacción



es $z_{R,int} = z_{Ox,int} - \nu_e + \nu_H$.

Sin embargo, además de la carga intrínseca de cada centro, los segmentos pueden adquirir carga por protonación o disociación, enlace de otros ligandos, formación de pares iónicos por asociación con iones del electrolito, etc. Se considerará solamente el caso de protonación. Si una fracción $\theta_{N,Ox}$ de los sitios de enlace de protones están ocupados y cada sitio puede enlazar χ / δ protones, la carga media de un sitio oxidado resulta

$$z_{Ox} = z_{Ox,int} + (\chi / \delta) \theta_{N,Ox} \quad (\text{IX.68})$$

con una expresión equivalente para la carga media de los centros reducidos.

En el caso específico de la polianilina, puede considerarse que $z_{Ox,int} = 0 = z_{R,int}$, por lo tanto, toda la carga adicional se debe a la protonación; es decir, $z_{Ox} = (\chi / \delta) \theta_{N,Ox}$ y $z_R = (\chi / \delta) \theta_{N,R}$

IX.2.6. La Interacción Coulómbica en presencia de la Atmósfera Iónica

En presencia de una solución de electrolito, la interacción coulómbica considerando los iones como cargas esféricas de radio a se ve disminuida en un factor que depende de la fuerza iónica. Empleando el modelo de Debye-Hückel, la interacción coulómbica entre esferas cargadas puede escribirse [1]

$$\mathcal{E}_{12}^{coul}(r > a) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\mathcal{E}(1+a\kappa)} \frac{1}{r} \exp(-\kappa(r-a)) \quad \text{(IX.69)}$$

Donde $\mathcal{E} = \epsilon_0 \epsilon_r$, siendo con $\epsilon_0 = 8.8510^{-12} F.m^{-1}$ la permitividad del vacío y ϵ_r la constante

dieléctrica relativa del medio. $r_D = 1/\kappa$ es la longitud de Debye, con $\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon kT} \sum_i m_i z_i^2$. La

sumatoria es el doble de la fuerza iónica, siendo m_i la molalidad de la i-ésima especie iónica.

Las interacciones coulombicas entre los distintos centros rédox pueden escribirse como

$$\mathcal{E}_{OO}^{coul}(r > a_{Ox}) = \frac{(z_{Ox}e)^2}{4\pi\mathcal{E}(1+a_{Ox}\kappa)} \frac{1}{r} \exp(-\kappa(r-a_{Ox})) \quad \text{(IX.70)}$$

$$\mathcal{E}_{RR}^{coul}(r > a_R) = \frac{(z_R e)^2}{4\pi\mathcal{E}(1+a_R\kappa)} \frac{1}{r} \exp(-\kappa(r-a_R)) \quad \text{(IX.71)}$$

$$\mathcal{E}_{OR}^{coul}(r > a_{OR}) = \frac{z_R z_{Ox} e^2}{4\pi\mathcal{E}(1+a_{OR}\kappa)} \frac{1}{r} \exp(-\kappa(r-a_{OR})) \quad \text{(IX.72)}$$

Donde $a_{Ox} = 2r_{Ox}$, $a_R = 2r_R$, $a_{OR} = r_{Ox} + r_R$, siendo r_j el radio efectivo del centro rédox.

Suponiendo que la distancia de separación media (r_m) es la misma entre centros reducidos y oxidados, y que los radios efectivos son similares $r_{Ox} \approx r_R \approx a_m / 2$, resulta que

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{E}_m^{coul} &= \frac{1}{2} c N_{Av} (\mathcal{E}_{OO}^{coul} + \mathcal{E}_{RR}^{coul} - 2\mathcal{E}_{OR}^{coul}) \\ &= \frac{cF^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_m N_{Av} (1 + \kappa a_m)} \exp(-\kappa(r_m - a_m)) [(z_{Ox})^2 + (z_R)^2 - 2z_{Ox}z_R] \\ \Delta\mathcal{E}_m^{coul} &= \frac{(z_{Ox} - z_R)^2 cF^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_m N_{Av} (1 + \kappa a_m)} \exp(-\kappa(r_m - a_m)) \end{aligned} \quad \text{(IX.73)}$$

IX. 2.7. La variación de $\Delta\mathcal{E}_m$ con el pH

Si se supone que toda la interacción entre sitios rédox es el tipo coulombica, $\Delta\mathcal{E}_m^{coul} = \Delta\mathcal{E}_m$, entonces la ecuación (IX.73) permite analizar las variaciones de $\Delta\mathcal{E}_m$ con el pH y la fuerza iónica.

A fuerza iónica constante, los cambios en el pH generan cambios en el estado de carga de cada uno de los centros rédox, de manera que el factor $(z_{Ox} - z_R)^2$ es el principal responsable de las variaciones de $\Delta\mathcal{E}_m$.

Empleando las ecuaciones para la cargas de los centros,

$$z_{Ox} - z_R = z_{Ox,int} - z_{R,int} + (\chi / \delta) (\theta_{N,Ox} - \theta_{N,R}) \quad \text{(IX.74)}$$

En lo que sigue, se tratará el caso particular de la polianilina en que $z_{Ox,int} = 0 = z_{R,int}$. Empleando las expresiones para los grados de cubrimiento de los sitios de enlace de protones de la ecuación (IX.65) y una análoga para los segmentos reducidos, resulta

$$z_{Ox} - z_R = \frac{\chi}{\delta} \left(\frac{a_H}{a_H + K_{a,Ox}} - \frac{a_H}{a_H + K_{a,R}} \right) \quad (\text{IX.75})$$

Por lo tanto,

$$\Delta \mathcal{E}_m^{coul} = \left(\frac{\chi}{\delta} \left(\frac{a_H}{a_H + K_{a,Ox}} - \frac{a_H}{a_H + K_{a,R}} \right) \right)^2 \frac{cF^2}{8\pi\epsilon_o\epsilon_R r_m N_{Av} (1 + \kappa a_m)} \exp(-\kappa(r_m - a_m)) \quad (\text{IX.76})$$

A fuerza iónica constante,

$$\Delta \mathcal{E}_m^{coul} = C_0 \left(\frac{a_H}{a_H + K_{a,Ox}} - \frac{a_H}{a_H + K_{a,R}} \right)^2 \quad (\text{IX.77})$$

Donde se ha definido

$$C_0 = \left(\frac{\chi}{\delta} \right)^2 \frac{cF^2 \exp(-\kappa(r_m - a_m))}{8\pi\epsilon_o\epsilon_R r_m N_{Av} (1 + \kappa a_m)} \quad (\text{IX.78})$$

Si se supone que los parámetros que integran la constante C_0 no cambian con el pH, entonces puede escribirse

$$\Delta \mathcal{E}_m = C_0 \left(\frac{1}{1 + 10^{pH - pK_{a,Ox}}} - \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_{a,R}}} \right)^2 \quad (\text{IX.79})$$

donde $pK_{a,i} = -\log K_{a,i}$, con $i = Ox, R$.

IX.2.8. El Efecto del Enlace de Protones sobre E°

Tal como se ha dicho más arriba, el potencial $E_{f,ap}$ depende del pH. El segundo término de la ecuación (IX.53) muestra una dependencia explícita. Sin embargo, se ha visto en la sección anterior que el tercer término también depende del pH a través de la dependencia de $\Delta \mathcal{E}_m$ con el grado de protonación. Adicionalmente, como se ha comentado en IX.2.3, el potencial E° depende implícitamente del pH. Aquí se explorará esta dependencia.

A partir de la ecuación (IX.52) puede escribirse

$$E^\circ = \frac{v_H \mu_H^0}{v_e F} - \frac{RT}{v_e F} \ln \left(\frac{p_{Ox}^*}{p_R^*} \right) - \frac{\chi RT}{\delta v_e F} \ln \left(\frac{(1 - \theta_{N,R})}{(1 - \theta_{N,Ox})} \right) \quad (\text{IX.80})$$

Reemplazando las expresiones para el grado de enlace de protones sobre cada tipo de segmento en términos del pH,

$$E^{\circ} = \frac{\nu_H \mu_H^0}{\nu_e F} - \frac{\chi}{\delta} \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{K_{a,R}}{K_{a,Ox}} \right) - \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{p_{Ox}^*}{p_R^*} \right) - \frac{\chi}{\delta} \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{1+10^{pH-pKaOx}}{1+10^{pH-pKaR}} \right) \quad (\text{IX.81})$$

Por otro lado, el cociente p_{Ox}^* / p_R^* debe depender del grado de protonación de manera implícita a través de las energías de interacción. Recuérdese que

$$\ln \left(\frac{p_{Ox}^*}{p_R^*} \right) = \ln \left(\frac{p_{Ox}}{p_R} \right) - \frac{1}{2} \frac{c N_{Av}}{RT} (\epsilon_{OO} - \epsilon_{RR})$$

Además, según se ha visto más arriba,

$$\epsilon_{OO}^{coul} - \epsilon_{RR}^{coul} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o\epsilon_R r_m (1 + \kappa a_m)} \exp(-\kappa(r_m - a_m)) \left[(z_{Ox})^2 - (z_R)^2 \right] \quad (\text{IX.82})$$

Con

$$(z_{Ox})^2 - (z_R)^2 = \left(\frac{\chi}{\delta} \right)^2 \left(\left(\frac{a_H}{a_H + K_{a,Ox}} \right)^2 - \left(\frac{a_H}{a_H + K_{a,R}} \right)^2 \right) \quad (\text{IX.83})$$

Por lo tanto,

$$\frac{N_{Av} c (\epsilon_{OO}^{coul} - \epsilon_{RR}^{coul})}{2} = \left(\frac{\chi}{\delta} \right)^2 \frac{c F^2 \exp(-\kappa(r_m - a_m))}{8\pi\epsilon_o\epsilon_R N_{Av} r_m (1 + \kappa a_m)} \left(\left(\frac{a_H}{a_H + K_{a,Ox}} \right)^2 - \left(\frac{a_H}{a_H + K_{a,R}} \right)^2 \right) \quad (\text{IX.84})$$

Suponiendo que puede considerarse que $\epsilon_{OO} - \epsilon_{RR} \approx \epsilon_{OO}^{coul} - \epsilon_{RR}^{coul}$,

$$-\frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{p_{Ox}^*}{p_R^*} \right) = -\frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{p_{Ox}}{p_R} \right) + \frac{C_0}{\nu_e F} \left(\left(\frac{a_H}{a_H + K_{a,Ox}} \right)^2 - \left(\frac{a_H}{a_H + K_{a,R}} \right)^2 \right) \quad (\text{IX.85})$$

donde de ha empleado la definición de C_0 (IX.78). Reemplazando en la expresión de E° resulta

$$E^{\circ} = \frac{\nu_H \mu_H^0}{\nu_e F} - \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{p_{Ox}}{p_R} \left(\frac{K_{a,R}}{K_{a,Ox}} \right)^{\chi/\delta} \right) + \frac{C_0}{\nu_e F} \left(\left(\frac{1}{1+10^{pH-pKaOx}} \right)^2 - \left(\frac{1}{1+10^{pH-pKaR}} \right)^2 \right) - \frac{\chi}{\delta} \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{1+10^{pH-pKaOx}}{1+10^{pH-pKaR}} \right) \quad (\text{IX.86})$$

Esta expresión puede simplificarse agrupando algunos factores en nuevas constantes

$$C_1 = \frac{\nu_H \mu_H^0}{\nu_e F} - \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{p_{Ox}}{p_R} \left(\frac{K_{a,R}}{K_{a,Ox}} \right)^{\chi/\delta} \right) \quad (\text{IX.87})$$

$$C_2 = \frac{C_0}{\nu_e F} \quad (\text{IX.88})$$

$$C_3 = \frac{\chi}{\delta} \frac{RT}{\nu_e F} \quad (\text{IX.89})$$

De manera que ahora la dependencia con el pH resulta

$$E^{\circ} = C_1 + C_2 \left(\left(\frac{1}{1+10^{pH-pKaOx}} \right)^2 - \left(\frac{1}{1+10^{pH-pKaR}} \right)^2 \right) - C_3 \ln \left(\frac{1+10^{pH-pKaOx}}{1+10^{pH-pKaR}} \right) \quad (\text{IX.90})$$

IX.2.9. Dependencia del Potencial E^\ominus con el pH

Como se dijera anteriormente, el potencial definido en el **Cap. IV**, puede escribirse en términos del modelo como

$$E^\ominus = E^\circ - \frac{\nu_H 2.303RT}{\nu_e F} pH + \frac{N_{Av} c (\epsilon_{RR} - \epsilon_{OO})}{2\nu_e F} \quad (\text{IX.54})$$

Reemplazando por las expresiones para los grados de cubrimiento de los sitios de protonación, las energías de interacción y recordando las definiciones C_1 y C_3 , la dependencia con el pH del potencial E^\ominus puede escribirse como

$$E^\ominus = C_1 - C_3 \ln \left(\frac{1 + 10^{pH - pKa_{Ox}}}{1 + 10^{pH - pKa_R}} \right) - \frac{\nu_H 2.303RT}{\nu_e F} pH \quad (\text{IX.91})$$

IX.2.10. La Isoterma de Enlace de Electrones

Los resultados anteriores provienen de un enfoque termodinámico del problema, ya sea macroscópico o estadístico. Ahora se analizarán los resultados del modelo desde el punto de vista del enlace con el objetivo de enfatizar el hecho de que un sistema rédox como el descrito puede analizarse empleando los conceptos que se utilizan tradicionalmente en otros sistemas de enlace (equilibrio de adsorción de gases sobre sólidos, enlace de iones a polielectrolitos, de ligandos a enzimas alostéricas, etc.). En primer lugar, se retomará el concepto del número aparente de electrones, introducido en el **Cap. IV**.

Recurriendo a las ecuaciones anteriores, el potencial puede escribirse como

$$E = E^\circ - 2.303 \frac{\nu_H RT}{\nu_e F} pH - \frac{\Delta \epsilon_m}{\nu_e F} (1 - 2x_{Ox}) - \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{1 - x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \quad (\text{IX.92})$$

Como se explicara en el **Cap. IV**, para valores cercanos a 0.5, puede escribirse

$$x_{Ox} \approx \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \ln \left(\frac{1 - x_{Ox}}{x_{Ox}} \right). \text{ Entonces,}$$

$$E \approx E^\circ - 2.303 \frac{\nu_H RT}{\nu_e F} pH - \frac{RT}{\nu_e F} \left(1 + \frac{\Delta \epsilon_m}{2RT} \right) \ln \left(\frac{1 - x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \quad (\text{IX.93})$$

De manera que el número aparente de electrones resulta

$$n_{ap} = \nu_e \left(1 + \frac{\Delta \epsilon_m}{2RT} \right)^{-1} \quad (\text{IV.34})$$

Esto significa que el sistema se comporta como si en la reacción rédox se intercambiase un número no entero de electrones por centro; sin embargo, esto es sólo efecto de la existencia de interacciones entre los centros rédox.

Hasta ahora se ha escrito el potencial en términos de la fracción oxidada; sin embargo, desde el punto de vista del enlace, resulta más conveniente escribirlo en términos de la fracción de centros rédox ocupados por electrones, $\theta_R = 1 - x_{Ox}$ (fracción reducida).

$$E = E^\circ + \frac{v_H RT}{v_e F} \ln(a_{H^+}) - \frac{RT}{n_{ap} F} \ln\left(\frac{\theta_R}{1 - \theta_R}\right) \quad \text{(IX.96)}$$

$$\theta_R = \left\{ (a_{H^+})^{-n_{ap} \frac{v_H}{v_e}} \exp\left[\frac{n_{ap} F}{RT} (E - E^\circ)\right] + 1 \right\}^{-1} \quad \text{(IX.97)}$$

Definiendo la actividad de los electrones como

$$a_e = \exp\left(-\frac{F(E - E_e)}{RT}\right), \quad \text{(IX.98)}$$

donde E_e es un potencial tomado como referencia (que podría ser el potencial del ENH), y la constante,

$$K^\circ = \exp\left(\frac{v_e F (E^\circ - E_e)}{RT}\right), \quad \text{(IX.99)}$$

entonces

$$\theta_R = \frac{\left\{ (a_{H^+})^{\frac{v_H}{v_e}} a_e (K^\circ)^{\frac{1}{v_e}} \right\}^{n_{ap}}}{1 + \left\{ (a_{H^+})^{\frac{v_H}{v_e}} a_e (K^\circ)^{\frac{1}{v_e}} \right\}^{n_{ap}}} \quad \text{(IX.100)}$$

Llamando

$$K_f = (K^\circ)^{\frac{1}{v_e}} (a_{H^+})^{\frac{v_H}{v_e}}, \quad \text{(IX.101)}$$

la ecuación (IX.97) se puede escribir como

$$\theta_R = \frac{(K_f a_e)^{n_{ap}}}{1 + (K_f a_e)^{n_{ap}}} \quad \text{(IX.102)}$$

Esta es la ecuación de una isoterma de enlace del tipo Langmuir-Freundlich [8,9].

Una isoterma de enlace de Langmuir-Freundlich o de Sips [10] es más general que las de Langmuir o de Freundlich y puede escribirse de manera generalizada como

$$\theta_i = \frac{(K_i a_i)^m}{1 + (K_i a_i)^m} \quad \text{(IX.103)}$$

Donde el parámetro m es llamado *índice de heterogeneidad* [10, 11]. Esta ecuación se reduce a la de Langmuir cuando el índice de heterogeneidad es unitario y a la de Freundlich para bajos grados de cubrimiento de los sitios de enlace.

Cuando m es distinto de 1 se habla de *cooperatividad*. Si $0 < m < 1$, la cooperatividad es negativa, mientras que $m > 1$ indica cooperatividad positiva [12]. Si el índice de heterogeneidad es mayor que 1, la isoterma de enlace se conoce como *ecuación de Hill*. Muchos problemas de enlace responden a este tipo de isothermas; entre ellos, algunos de los más estudiados son el enlace de oxígeno a la hemoglobina (A.V. Hill fue el primero en proponer esta isoterma para este sistema, [13]) [14,15] y el equilibrio de formación del complejo enzima-sustrato en enzimas alostéricas [16-21].

En este tipo de isothermas, la constante de enlace no tiene un valor único, sino que depende del grado de cubrimiento de los sitios. En el caso específico de la ecuación (IX.102), no existe un valor único de la constante de enlace de electrones, sino una distribución. Es importante notar que las nociones de distribución de constantes de enlace y de distribución de potenciales formales se refieren al mismo fenómeno: una heterogeneidad de los centros de enlace de electrones; y su empleo es equivalente.

IX.2.11. Distribución de Constantes de Enlace y Distribución de Potenciales Formales

En esta sección se presentará el problema de heterogeneidad de sitios de enlace de una manera más formal, introduciendo los conceptos de isoterma local y de función de distribución.

Considérese el enlace en un sistema heterogéneo desde el punto de vista de las energías de enlace. Supóngase un sistema que contiene N_t sitios de enlace y que N_i de ellos presentan una energía libre de enlace ϵ_i , siendo $\theta_i(a_b, \epsilon_i)$ la fracción de los mismos que están ocupados, donde a_b es la actividad de la especie enlazante. El grado de ocupación total resulta,

$$\theta(a_b) = \sum_i \theta_i(a_b, \epsilon_i) \frac{N_i}{N_t} \quad \text{(IX.104)}$$

Llevando el mismo razonamiento al caso continuo, puede escribirse

$$\theta(a_b) = \int_{\epsilon} \theta(a_b, \epsilon) \frac{N(\epsilon)}{N_t} d\epsilon \quad \text{(IX.105)}$$

donde la integral se extiende a todas las posibles energías de enlace.

La función $\frac{N(\epsilon)}{N_t}$ es la **función densidad de distribución de energías** y suele denominarse $g(\epsilon)$. Esta

función es tal que $g(\epsilon)d\epsilon$ corresponde a la fracción de sitios de enlace cuyas energías de enlace se encuentran en el intervalo $(\epsilon; \epsilon + d\epsilon)$.

La función $\theta(a_b, \epsilon)$ brinda el grado de cubrimiento de los sitios de enlace de un tipo determinado y se denomina **isoterma local**. La isoterma local es función de la actividad de la especie enlazante y su forma depende del tipo de equilibrio de enlace.

La ecuación anterior es muy empleada en adsorción y catálisis, así como también en sistemas coloidales. El grado de enlace depende entonces de la combinación de las dos funciones anteriores.

Los datos experimentales no permiten determinar cada una de ellas separadamente y en general se han seguido dos enfoques distintos de este problema: uno de ellos consiste en suponer que la isoterma local tiene determinada forma (por ej., una isoterma de Langmuir) y luego hallar la forma de $g(\epsilon)$ a partir de la información experimental. Alternativamente, puede suponerse una forma dada para la función densidad de distribución (gaussiana, cuasi-gaussina, etc) y determinar luego la forma de la isoterma local [22].

La distribución en términos de energías de enlace puede también escribirse en términos de una distribución de constantes de enlace. Así, suponiendo una isoterma local del tipo de Langmuir (por

ejemplo); es decir, $\theta_i(\epsilon) = \frac{a_b K_i(\epsilon)}{1 + a_b K_i(\epsilon)}$. Además, puede escribirse $\frac{\partial K_i}{\partial \epsilon} d\epsilon = dK_i$, de manera que

$$\theta = \int_K \theta(K, a_b) g(\epsilon) \frac{\partial \epsilon}{\partial K} dK = \int_K \theta(K, a_b) g'(K) dK \quad (\text{IX.106})$$

Donde ahora $g'(K)$ es la función densidad de distribución de constantes (de Langmuir) de enlace.

En el caso del enlace de electrones, pueden usarse potenciales formales en vez de constantes de enlace, ya que ambas magnitudes están vinculadas. En este caso, el grado de cubrimiento puede escribirse como

$$\theta(a_e) = \int_{E_f} \theta(E_f, a_e) g(E_f) dE_f \quad (\text{IX.107})$$

Suponiendo una isoterma local del tipo de Langmuir, puede escribirse que

$$\theta(a_e) = \int_{E_f} \frac{K_f(E_f)(a_e)^{v_e}}{1 + K_f(E_f)(a_e)^{v_e}} g(E_f) dE_f \quad (\text{IX.108})$$

$$\text{Donde } K_f(E_f) = \exp\left(\frac{v_e F(E_f - E_e)}{RT}\right) \quad (\text{IX.109})$$

Resulta que

$$\theta(a_e) = \int_{E_f} \frac{\exp(-v_e F(E - E_f) / RT)}{1 + \exp(-v_e F(E - E_f) / RT)} g(E_f) dE_f \quad (\text{IX.110})$$

Considérese el caso en que la función de distribución es una delta de Dirac centrada en $E_f = E_{f,0}$.

En la ecuación anterior, esto conduce a

$$\theta(a_e) = \frac{\exp(-v_e F(E - E_{f,0}) / RT)}{1 + \exp(-v_e F(E - E_{f,0}) / RT)} \quad (\text{IX.111})$$

Y la expresión para el potencial resulta,

$$E = E_{f,0} - \frac{RT}{v_e F} \ln\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right),$$

que es la ecuación de Nernst para el potencial. Por lo tanto, un comportamiento nernstiano ideal es equivalente a un sistema con una isoterma local del tipo de Langmuir y una función densidad de distribución de potenciales formales igual a una función delta de Dirac (véase la sección **IV.2.2.**)

Una isoterma del tipo de Langmuir-Freundlich puede ser obtenida cuando se considera un tipo especial de función de distribución de potenciales formales. R. Sips propuso una expresión matemática para la función de distribución de energías de adsorción para la fisorción de gases sobre sólidos [**23,24**] que, en términos de potenciales formales, podría escribirse como:

$$g(E_f) = \frac{\text{sen}(\pi m) \exp(-m v_e F(E_f - E_{f,máx}) / RT)}{1 + 2 \cos(\pi m) \exp(-m v_e F(E_f - E_{f,máx}) / RT) + \exp(-2m v_e F(E_f - E_{f,máx}) / RT)}, \quad (\text{IX.112})$$

Esta expresión puede escribirse en forma más resumida llamando $\eta = v_e F(E_f - E_{f,máx}) / RT$,

$$g(E_f) = \frac{\text{sen}(m\pi) e^{-m\eta}}{1 + 2 \cos(m\pi) e^{-m\eta} + e^{-2m\eta}} \quad (\text{IX.113})$$

Esta función es una cuasi-gaussiana y depende de dos parámetros: $E_{f,máx}$, correspondiente al potencial formal del máximo de la distribución y m , que es un parámetro que determina el ancho de la misma (**Fig. IX.4**). Puede probarse que cuando la función de distribución tiene la forma anterior y la isoterma local es una isoterma de Langmuir, la ecuación integral tiene solución analítica; es decir,

$$\theta_R = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-v_e F(E - E_f) / RT)}{1 + \exp(-v_e F(E - E_f) / RT)} \left(\frac{\text{sen}(\pi m) e^{-m\eta}}{1 + 2 \cos(\pi m) e^{-m\eta} + e^{-2m\eta}} \right) dE_f = \frac{\exp(-m v_e F(E - E_{f,máx}) / RT)}{1 + \exp(-m v_e F(E - E_{f,máx}) / RT)}$$

$$\theta_R = \frac{\left(K_{f,máx} (a_e)^{v_e} \right)^m}{1 + \left(K_{f,máx} (a_e)^{v_e} \right)^m}, \quad (\text{IX.114})$$

donde se ha definido

$$K_{f,máx} = \exp\left(\frac{v_e F(E_{f,máx} - E_e)}{RT} \right) \quad (\text{IX.115})$$

Como puede verse, esta isoterma de enlace tiene la misma forma que la que resulta del modelo de segmentos desarrollado en este capítulo si

$$m = \frac{n_{ap}}{v_e} = \left(1 + \frac{\Delta \epsilon_m}{2RT} \right)^{-1} \quad (\text{IX.116})$$

Y

$$K_{f,máx} = \exp\left(\frac{v_e F(E_{f,máx} - E_e)}{RT} \right) = a_{H^+}^{v_H} K^0 = \exp\left(-2.303 v_H pH + \frac{v_e F(E^0 - E_e)}{RT} \right) \quad (\text{IX.117})$$

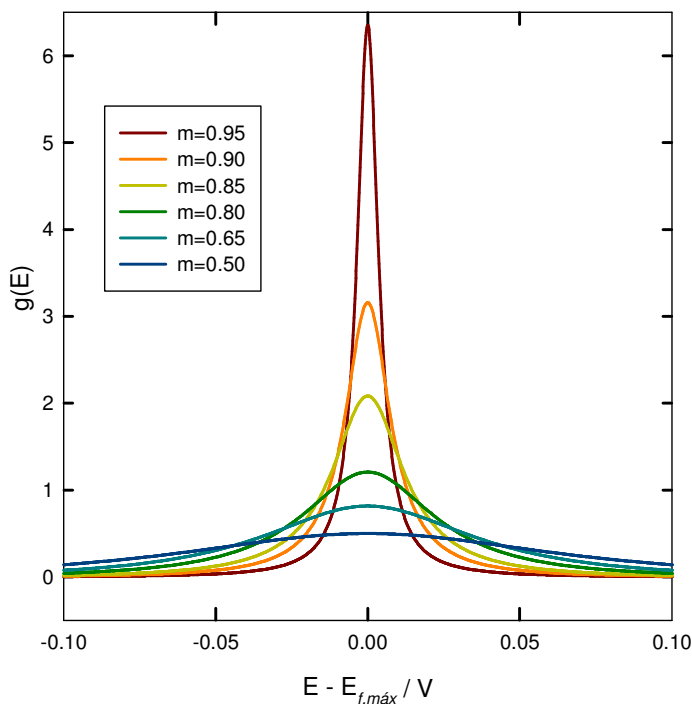


Fig. IX.4. Función de distribución de potenciales formales para distintos valores del parámetro de heterogeneidad (recuadro). $v_e F / RT = 77.90V^{-1}$.

Es decir que

$$E_{f,máx} = E^\circ - 2.303 \frac{v_H RT}{v_e F} pH \tag{IX.118}$$

Lo anterior permite interpretar los resultados del modelo termodinámico estadístico en términos de distribuciones de potenciales formales. Así, la presencia de interacciones entre los centros rédox puede interpretarse como la existencia de una distribución de potenciales formales cuasi-gaussiana y una isoterma local del tipo de Langmuir. El máximo de la distribución está relacionado con el valor de E° , pero también depende del pH, como una consecuencia de la participación de los H^+ en la reacción electroquímica. A su vez, el ancho de la distribución de potenciales formales depende del parámetro $\Delta\epsilon_m$, que es una medida de las interacciones entre los centros rédox.

Como se verá en el **Cap. X**, para Pani resulta que $\Delta\epsilon_m \geq 0$, por lo tanto,

$$0 < \left(\frac{2RT}{2RT + \Delta\epsilon_m} \right) \leq 1 \tag{IX.119}$$

Esto indica que la existencia de interacciones entre los sitios de enlace de electrones se traduce en una cooperatividad negativa.

Cuanto mayor sea el valor de $\Delta\epsilon_m$ (mayor sea la diferencia de energías de interacción entre los centros reducidos y oxidados), el valor de m será menor y la distribución de potenciales formales resultará más ancha.

IX.3. El Enlace de Protones

En esta sección se prestará especial atención al enlace de protones en los polímeros electroactivos. Este problema ya ha sido tratado, pero de manera simplificada, al analizar la dependencia del potencial de electrodo con el pH. Al igual que en el caso de los electrones, los resultados experimentales mostrarán en el capítulo siguiente que el enlace de protones no puede ser descrito satisfactoriamente empleando una isoterma del tipo Langmuir.

IX.3.1. La Presencia de Interacciones entre Sitios de Enlace de Protones

Se retomarán las ecuaciones anteriores, pero incorporando las interacciones entre los sitios de enlace de protones. Recuérdese que en el modelo planteado, la cadena tiene B sitios de enlace de protones, B_{Ox} de los cuales se encuentran en segmentos oxidados. Además, hay un total de N protones enlazados, N_{Ox} de los cuales están en segmentos oxidados. Esto conduce a las siguientes definiciones:

Número de sitios de enlace de protones en segmentos oxidados Ocupados ($Ox1$): N_{Ox}

Número de sitios de enlace de protones en segmentos oxidados Vacíos ($Ox0$): $B_{Ox} - N_{Ox}$

Número de sitios de enlace de protones en segmentos Reducidos Ocupados ($R1$): $N_R = N - N_{Ox}$

Número de sitios de enlace de protones en Reducidos Vacíos ($R0$):

$$B_R - N_R = (B - B_{Ox}) - (N - N_{Ox})$$

Se considerará que cada sitio de enlace de protones interactúa con w sitios vecinos (w tiene un significado análogo al que fuera discutido para c en el caso del enlace de electrones) y la energía de interacción del par es una constante. Se designará $Ox1-R0$ al par formado por un sitio ocupado (1) en un segmento oxidado (Ox) y un sitio vacío (0) en un segmento reducido (R). Este par tiene una energía de interacción \mathcal{E}_{Ox1-R0} .

El número de pares de este tipo (P_{Ox1-R0}) será la cantidad de sitios del tipo $Ox1$ por la cantidad de vecinos que son del tipo $R0$. Dentro de la Aproximación de Campo Medio, esta última cantidad es proporcional a la fracción total de sitios que son del tipo $R0$, $\frac{(B - B_{Ox}) - (N - N_{Ox})}{B}$, y a la

cantidad de sitios vecinos con los que interactúa; o sea, $P_{Ox1-R0} = wN_{Ox} \frac{(B - B_{Ox}) - (N - N_{Ox})}{B}$.

Así, habrá 10 pares posibles distintos, cuyo número se muestra en la Tabla siguiente.

Tabla IX. 1

Par	Número de Pares	Par	Número de Pares
$Ox1 - Ox1$	$w \frac{(N_{Ox})^2}{2B}$	$Ox0 - R1$	$w(B_{Ox} - N_{Ox}) \frac{N - N_{Ox}}{B}$
$Ox1 - Ox0$	$wN_{Ox} \frac{(B_{Ox} - N_{Ox})}{B}$	$Ox0 - R0$	$w(B_{Ox} - N_{Ox}) \frac{(B - B_{Ox}) - (N - N_{Ox})}{B}$
$Ox1 - R1$	$wN_{Ox} \frac{N - N_{Ox}}{B}$	$R1 - R1$	$w \frac{(N - N_{Ox})^2}{2B}$
$Ox1 - R0$	$wN_{Ox} \frac{(B - B_{Ox}) - (N - N_{Ox})}{B}$	$R1 - R0$	$w(N - N_{Ox}) \frac{(B - B_{Ox}) - (N - N_{Ox})}{B}$
$Ox0 - Ox0$	$w \frac{(B_{Ox} - N_{Ox})^2}{2B}$	$R0 - R0$	$w \frac{[(B - B_{Ox}) - (N - N_{Ox})]^2}{2B}$

IX.3.2. La nueva Función de Partición de los Sitios de Enlace, Q'_N , y el pKa Formal

Ahora la función de partición de los sitios de enlace de protones por la que debe reemplazarse a la función Q_N dada por la ecuación (IX.38) es

$$Q'_N(M, M_{Ox}, N, N_{Ox}, T) = \left[\frac{B_{Ox}!}{(B_{Ox} - N_{Ox})! N_{Ox}!} q_{Ox1}^{N_{Ox}} q_{Ox0}^{(B_{Ox} - N_{Ox})} \right] \left[\frac{(B - B_{Ox})!}{(B - B_{Ox} - (N - N_{Ox}))! (N - N_{Ox})!} q_{R1}^{(N - N_{Ox})} q_{R0}^{(B - B_{Ox}) - (N - N_{Ox})} \right] \prod_p (\exp(-\epsilon_p / kT))^{P_p} \tag{IX.120}$$

Donde q_{Ox1} y q_{R1} son las funciones de partición internas de los sitios de enlace ocupados en los segmentos oxidados y reducidos respectivamente y q_{Ox0} y q_{R0} son las funciones internas correspondientes a los sitios de enlace vacíos (recordar que anteriormente se ha considerado implícitamente que $q_{Ox0} = q_{R0} = 1$, por lo que q_{Ox1} y q_{R1} corresponden a las funciones q_{Ox} y q_R respectivamente). La productoria de la derecha es el factor que tiene en cuenta las interacciones y se extiende a todos los pares de la tabla anterior.

Teniendo en cuenta las interacciones, la constante de disociación ácida resulta ahora (véase el **Apéndice IX.4**)

$$K_{a,R} = K_{a,R}^0 \exp[] \tag{IX.121}$$

Donde

$$K_{a,R}^0 = \frac{q_{R0}}{q_{R1}} \exp\left(-\frac{\mu_{N,R^*} + \mu_H^0}{RT}\right) \tag{IX.122}$$

$$[] = \left[\left\{ \frac{\Delta\epsilon_{R1}^{R1-R0}}{RT} \theta_{N,R} + \frac{\Delta\epsilon_{R0}^{R1-R0}}{RT} (1 - \theta_{N,R}) \right\} \left\{ 1 + x_{Ox} \left(\frac{\Delta\epsilon_{Ox1}^{R1-R0} \theta_{N,Ox} + \Delta\epsilon_{Ox0}^{R1-R0} (1 - \theta_{N,Ox})}{\Delta\epsilon_{R1}^{R1-R0} \theta_{N,R} + \Delta\epsilon_{R0}^{R1-R0} (1 - \theta_{N,R})} - 1 \right) \right\} \right] \tag{IX.123}$$

Siendo

$$\Delta\epsilon_{Ox1}^{R1-R0} / RT = (\epsilon_{Ox1-R1} - \epsilon_{Ox1-R0}) w / kT \quad (IX.124)$$

$$\Delta\epsilon_{Ox0}^{R1-R0} / RT = (\epsilon_{Ox0-R1} - \epsilon_{Ox0-R0}) w / kT \quad (IX.125)$$

$$\Delta\epsilon_{R1}^{R1-R0} / RT = (\epsilon_{R1-R1} - \epsilon_{R1-R0}) w / kT \quad (IX.126)$$

$$\Delta\epsilon_{R0}^{R1-R0} / RT = (\epsilon_{R1-R0} - \epsilon_{R0-R0}) w / kT \quad (IX.127)$$

Obsérvese que la constante anterior depende del grado de cubrimiento de los sitios de enlace y del grado de oxidación a través del corchete. En especial, cuando el polímero se halla totalmente reducido; es decir, cuando $x_{Ox} \longrightarrow 0$, el corchete se reduce a

$$[] = \{ \Delta\epsilon_{R1}^{R1-R0} \theta_{N,R} + \Delta\epsilon_{R0}^{R1-R0} (1 - \theta_{N,R}) \} / RT \quad (IX.128)$$

y

$$K_{a,R} = K_{a,R}^{0'} \exp(-\theta_{N,R} \Delta\epsilon_{R,m} / RT) \quad (IX.129)$$

Donde $\Delta\epsilon_{R,m} = wN_{Av} (2\epsilon_{R1-R0} - \epsilon_{R0-R0} - \epsilon_{R1-R1})$, es el cambio de *energía de van Laar* para la mezcla de sitios de enlace de protones ocupados y vacíos cuando el polímero se encuentra totalmente reducido, con

$$K_{a,R}^{0'} = K_{a,R}^0 \exp(\Delta\epsilon_{R0}^{R1-R0} / RT) \quad (IX.130)$$

La constante de disociación ácida anterior corresponde al equilibrio ácido-base del polímero totalmente reducido, y resulta dependiente del grado de enlace. El pK_a en este caso es lineal con el grado de enlace según

$$pK_{a,R} = pK_{a,R}^{0'} + \frac{\Delta\epsilon_{R,m}}{2.303RT} \theta_{N,R} \quad (IX.131)$$

El pK_a puede aumentar o disminuir con el grado de enlace según sea el signo de $\Delta\epsilon_{R,m}$. Si se define el pK_a formal, $pK_{a,R}'$, como el correspondiente a un grado de cubrimiento de 50% de los sitios en segmentos reducidos,

$$pK_{a,R}' = pK_{a,R}^{0'} + \frac{1}{2} \frac{\Delta\epsilon_{R,m}}{2.303RT} \quad (IX.132)$$

Resulta que

$$pK_{a,R} = pK_{a,R}' + \frac{\Delta\epsilon_{R,m}}{2.303RT} (\theta_{N,R} - 1/2) \quad (IX.133)$$

IX.3.3. La Dependencia del pK_a Formal con el Potencial

Dado que el pK_a formal, $pK'_{a,R}$, corresponde a un grado de protonación del 50%, en estas condiciones el corchete resulta

$$[] = \left[\left\{ \frac{\Delta\epsilon_{R1}^{R1-R0} + \Delta\epsilon_{R0}^{R1-R0}}{2} \right\} \left\{ 1 + x_{Ox} \left(2 \frac{\Delta\epsilon_{Ox1}^{R1-R0} \theta_{N,Ox} + \Delta\epsilon_{Ox0}^{R1-R0} (1 - \theta_{N,Ox})}{\Delta\epsilon_{R1}^{R1-R0} + \Delta\epsilon_{R0}^{R1-R0}} - 1 \right) \right\} \right] \quad (\text{IX.134})$$

Como esto ocurre a valores de pH lo suficientemente bajos como para que prácticamente todos los sitios en segmentos oxidados estén ocupados, entonces

$$[] = \frac{\Delta\epsilon_{R1}^{R1-R0} + \Delta\epsilon_{R0}^{R1-R0}}{2} + x_{Ox} \left[\Delta\epsilon_{Ox1}^{R1-R0} - \frac{\Delta\epsilon_{R1}^{R1-R0} + \Delta\epsilon_{R0}^{R1-R0}}{2} \right] \quad (\text{IX.135})$$

Obsérvese que $\frac{\Delta\epsilon_{R1}^{R1-R0} + \Delta\epsilon_{R0}^{R1-R0}}{2} = \frac{wN_{Av} (\epsilon_{R1-R1} - \epsilon_{R0-R0})}{2RT} = \frac{\Delta\epsilon_{RH^+}}{RT}$, siendo $\Delta\epsilon_{RH^+}$ el cambio de energía de interacción molar debido a la protonación de los sitios en segmentos reducidos.

$$[] = \frac{\Delta\epsilon_{RH^+}}{RT} + x_{Ox} \left[\frac{\Delta\epsilon_{Ox1}^{R1-R0} - \Delta\epsilon_{RH^+}}{RT} \right] \quad (\text{IX.136})$$

$\Delta\epsilon_{Ox1}^{R1-R0} = wN_{Av} (\epsilon_{Ox1-R1} - \epsilon_{Ox1-R0})$ es el cambio en la energía de interacción entre sitios de enlace en segmentos oxidados (los cuales están ocupados en estas condiciones) y reducidos, producido por la protonación del sitio reducido. Incluso

$$\Delta\epsilon_{Ox1}^{R1-R0} - \Delta\epsilon_{RH^+} = wN_{Av} [(\epsilon_{Ox1-R1} - \epsilon_{R1-R1}) - (\epsilon_{Ox1-R0} - \epsilon_{R0-R0})] \quad (\text{IX.137})$$

es la diferencia entre los cambios en las energías de interacción para la oxidación de un segmento protonado y uno sin protonar.

De manera que

$$K'_{a,R} = K_{a,R}^0 \exp \left(\frac{\Delta\epsilon_{RH^+}}{RT} + x_{Ox} \left[\frac{\Delta\epsilon_{Ox1}^{R1-R0} - \Delta\epsilon_{RH^+}}{RT} \right] \right) \quad (\text{IX.138})$$

Y el pK_a formal de los sitios reducidos resulta dependiente del grado de oxidación del polímero según

$$pK'_{a,R} = pK_{a,R}^0 - \frac{\Delta\epsilon_{RH^+}}{2.303RT} - x_{Ox} \left[\frac{\Delta\epsilon_{Ox1}^{R1-R0} - \Delta\epsilon_{RH^+}}{2.303RT} \right] \quad (\text{IX.139})$$

Si $[\Delta\epsilon_{Ox1}^{R1-R0} - \Delta\epsilon_{RH^+}] < 0$, de acuerdo con **(IX.137)**, esto significa que la energía de interacción de los sitios de enlace de protones ocupados en el segmento oxidado es menor cuando los sitios reducidos están también protonados. Esto indica que la generación del sitio oxidado se ve favorecida si los sitios reducidos están protonados. En este caso el pK_a formal debería aumentar a medida que el polímero se oxida; esto es, a medida que aumenta el potencial aplicado.

IX.4. Conclusiones Parciales

En este capítulo se introdujo un modelo termodinámico estadístico para describir el potencial de electrodo como una función del grado de oxidación y del pH en polímeros electroactivos. Por un lado, la introducción de las interacciones entre los centros rédox (análoga a la realizada de manera simplificada en el **Cap. IV**) condujo a la existencia de una distribución de potenciales formales. La posibilidad de que los protones puedan participar en un equilibrio de enlace, además de la reacción rédox propiamente dicha, hace que esta dependencia sea más compleja que para sustancias simples. Así, además del término de variación lineal con el pH que aparece en la ecuación de Nernst para toda reacción electroquímica que involucre protones ($-(2.303v_H RT / v_e F) pH$), la expresión deducida para el potencial **(IX.49)** depende también del pH debido al enlace de protones.

$$E = \frac{v_H \mu_H^0}{v_e F} - 2.303 \frac{v_H RT}{v_e F} pH - \frac{RT}{v_e F} \ln \left(\frac{p_{Ox}^*}{p_R^*} \left(\frac{(1 - \theta_{N,R})}{(1 - \theta_{N,Ox})} \right)^{\chi / \delta} \right) - \frac{\Delta \varepsilon_m}{v_e F} (1 - 2x_{Ox}) - \frac{RT}{v_e F} \ln \left(\frac{(1 - x_{Ox})}{x_{Ox}} \right) \quad \text{(IX.49)}$$

El efecto del enlace se manifiesta, por un lado, a través de un término que incluye el grado de cubrimiento de los sitios de enlace de protones en cada tipo de segmento ($(\chi RT / \delta v_e F) \ln \{ (1 - \theta_{N,R}) / (1 - \theta_{N,Ox}) \}$) y, por el otro, a través de la modificación de las energías de interacción entre los centros rédox. Este último efecto aparece en la ecuación **(IX.49)** de manera implícita en (p_{Ox}^* / p_R^*) y $\Delta \varepsilon_m$.

El análisis en el marco de un formalismo general de los equilibrios de enlace, permite concluir que el equilibrio rédox del modelo es análogo a un equilibrio de enlace de electrones descrito por una isoterma del tipo de Langmuir-Freundlich. En ella, las interacciones modifican las energías de enlace generando una distribución de potenciales formales (equivalente a una distribución de constantes de enlace). Tanto el ancho como la posición del máximo de esta distribución dependen del pH. Así, el número aparente de electrones definido anteriormente está vinculado con índice de heterogeneidad del sistema y a medida que $\Delta \varepsilon_m$ aumenta (y n_{ap} disminuye), la distribución de potenciales formales es más ancha.

Es importante remarcar que cualquier dependencia del potencial con el grado de oxidación (nernstiana ideal o no) puede interpretarse como una isoterma para el enlace de electrones. En este marco, la aproximación de Bragg-Williams empleada en el modelo, hace que la energía de enlace sea una función lineal del grado de enlace. Sin embargo, la introducción del número aparente de electrones (válido en un intervalo alrededor de un grado de enlace del 50%) permite avanzar en la interpretación de los resultados en términos de una función de distribución de energías de enlace cuasi-gaussiana, cuyas características dependen del grado de enlace de protones.

Finalmente, se consideró la presencia de interacciones entre los sitios de enlace de protones y su dependencia con el grado de oxidación. Nuevamente aquí se encontró una distribución de constantes de enlace de protones (no existen valores únicos de pK_a), que depende del grado de oxidación.

Las interdependencias encontradas entre los potenciales rédox (y equivalentemente el grado de oxidación) y el grado de protonación constituyen lo que se ha denominado el acoplamiento de los fenómenos de enlace de protones y electrones.

En el capítulo siguiente los resultados experimentales de medidas espectrofotométricas realizadas con películas de Pani mostrarán la validez del modelo planteado en este capítulo y, recíprocamente, las ecuaciones desarrolladas en este capítulo, permitirán una interpretación de las observaciones experimentales que resulta alternativa a la que se ha realizado tradicionalmente en la literatura.

Apéndices del Capítulo IX

Apéndice IX.1

$$Q_n(n, n_{Ox}, T) = \frac{n!}{(n - n_{Ox})! n_{Ox}!} (p_{Ox})^{n_{Ox}} \left(\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{OO}}{kT}\right) \right)^{P_{OO}} (p_R)^{n - n_{Ox}} \left(\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{RR}}{kT}\right) \right)^{P_{RR}} \left(\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{OR}}{kT}\right) \right)^{P_{OR}} \quad (\text{IX.31})$$

Esta ecuación puede reordenarse de la siguiente manera

$$Q_n(n, n_{Ox}, T) = \frac{n!}{(n - n_{Ox})! n_{Ox}!} (p_{Ox})^{n_{Ox}} \left(\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{OO}}{kT}\right) \right)^{P_{OO}} (p_R)^{n - n_{Ox}} \left(\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{RR}}{kT}\right) \right)^{P_{RR}} \quad (\text{IX.1.1})$$

$$\left(\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{OR}}{kT} + \frac{1}{2} \frac{\mathcal{E}_{OO}}{kT} + \frac{1}{2} \frac{\mathcal{E}_{RR}}{kT}\right) \right)^{P_{OR}} \left(\exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\mathcal{E}_{OO}}{kT} - \frac{1}{2} \frac{\mathcal{E}_{RR}}{kT}\right) \right)^{P_{OR}}$$

$$Q_n(n, n_{Ox}, T) = \frac{n!}{(n - n_{Ox})! n_{Ox}!} (p_{Ox})^{n_{Ox}} \left(\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{OO}}{kT}\right) \right)^{P_{OO}} (p_R)^{n - n_{Ox}} \left(\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{RR}}{kT}\right) \right)^{P_{RR}} \quad (\text{IX.1.2})$$

$$\left(\exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\mathcal{E}_{OO}}{kT} - \frac{1}{2} \frac{\mathcal{E}_{RR}}{kT}\right) \right)^{P_{OR}} \left(\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{OR}}{kT} + \frac{1}{2} \frac{\mathcal{E}_{OO}}{kT} + \frac{1}{2} \frac{\mathcal{E}_{RR}}{kT}\right) \right)^{P_{OR}}$$

$$Q_n(n, n_{Ox}, T) = \frac{n!}{(n - n_{Ox})! n_{Ox}!} (p_{Ox})^{n_{Ox}} \left(\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{OO}}{kT}\right) \right)^{P_{OO} + \frac{1}{2} P_{OR}} \quad (\text{IX.1.3})$$

$$(p_R)^{n - n_{Ox}} \left(\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{RR}}{kT}\right) \right)^{P_{RR} + \frac{1}{2} P_{OR}} \left(\exp\left(\frac{\mathcal{E}_{OO} + \mathcal{E}_{RR} - 2\mathcal{E}_{OR}}{2kT}\right) \right)^{P_{OR}}$$

Pero

$$P_{OO} + \frac{1}{2} P_{OR} = \frac{c(n_{Ox})^2}{2n} + \frac{1}{2} \frac{c(n - n_{Ox})n_{Ox}}{n} = \frac{cn_{Ox}}{2} \left(\frac{n_{Ox} + (n - n_{Ox})}{n} \right) = \frac{cn_{Ox}}{2} \quad (\text{IX.1.4})$$

Análogamente,

$$P_{RR} + \frac{1}{2} P_{OR} = \frac{c(n - n_{Ox})}{2} \quad (\text{IX.1.5})$$

Por lo tanto,

$$Q_n(n, n_{Ox}, T) = \frac{n!}{(n - n_{Ox})! n_{Ox}!} \left(p_{Ox} \exp\left(-\frac{c\mathcal{E}_{OO}}{2kT}\right) \right)^{n_{Ox}} \left(p_R \exp\left(-\frac{c\mathcal{E}_{RR}}{2kT}\right) \right)^{n - n_{Ox}} \left(\exp\left(\frac{\Delta\mathcal{E}_m}{RT}\right) \right)^{n_{Ox}(n - n_{Ox})/n} \quad (\text{IX.1.6})$$

Donde se ha empleado la definición dada en el **Cap. IV**,

$$\Delta\mathcal{E}_m = \frac{1}{2} cN_{Av} (\mathcal{E}_{RR} + \mathcal{E}_{OO} - 2\mathcal{E}_{OR}) \quad (\text{IV.35})$$

Si, adicionalmente, se definen las nuevas funciones de partición interna como

$$p_{Ox}^* = p_{Ox} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{c\mathcal{E}_{OO}}{kT}\right) \quad (\text{IX.36})$$

$$p_R^* = p_R \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{c\mathcal{E}_{RR}}{kT}\right) \quad (\text{IX.37})$$

Entonces, la función de partición para los centro rédox puede escribirse como

$$Q_n(n, n_{Ox}, T) = \frac{n!}{(n - n_{Ox})! n_{Ox}!} (p_{Ox}^*)^{n_{Ox}} (p_R^*)^{n - n_{Ox}} \left(\exp\left(\frac{\Delta \mathcal{E}_m}{RT}\right) \right)^{n_{Ox} (n - n_{Ox}) / n} \quad (\text{IX.35})$$

Apéndice IX.2

Tomando logaritmos a la ecuación anterior **(IX.35)** y aplicando la aproximación de Stirling,

$$\ln(Q_n(n, n_{Ox}, T)) = n \ln n - n - n_{Ox} \ln n_{Ox} + n_{Ox} - (n - n_{Ox}) \ln(n - n_{Ox}) + (n - n_{Ox}) + (n - n_{Ox}) \ln(p_R^*) + n_{Ox} \ln(p_{Ox}^*) + \frac{n_{Ox} (n - n_{Ox})}{n} \frac{\Delta \mathcal{E}_m}{RT} \quad (\text{IX.2.1})$$

$$\ln(Q_n(n, n_{Ox}, T)) = n \ln n - n_{Ox} \ln n_{Ox} - (n - n_{Ox}) \ln(n - n_{Ox}) + (n - n_{Ox}) \ln(p_R^*) + n_{Ox} \ln(p_{Ox}^*) + \frac{n_{Ox} (n - n_{Ox})}{n} \frac{\Delta \mathcal{E}_m}{RT} \quad (\text{IX.2.2})$$

La derivada entonces viene dada por

$$\left(\frac{\partial \ln(Q_n(n, n_{Ox}, T))}{\partial n_{Ox}} \right)_{T, M, N, N_{Ox}, n} = -\ln n_{Ox} - 1 + 1 + \ln(n - n_{Ox}) - \ln(p_R^*) + \ln(p_{Ox}^*) + \left(1 - 2 \frac{n_{Ox}}{n} \right) \frac{\Delta \mathcal{E}_m}{RT} \quad (\text{IX.2.3})$$

Finalmente,

$$\left(\frac{\partial \ln(Q_n(n, n_{Ox}, T))}{\partial n_{Ox}} \right)_{T, M, N, N_{Ox}, n} = \ln \left(\frac{(1 - x_{Ox}) p_{Ox}^*}{x_{Ox} p_R^*} \right) + (1 - 2x_{Ox}) \frac{\Delta \mathcal{E}_m}{RT} \quad (\text{IX.41})$$

Apéndice IX.3

Tomando logaritmos en la ecuación **(IX.38)** y empleando la aproximación de Stirling, resulta

$$\ln(Q_N(M, M_{Ox}, N, N_{Ox}, T)) = \left[B_{Ox} \ln B_{Ox} - (B_{Ox} - N_{Ox}) \ln(B_{Ox} - N_{Ox}) - N_{Ox} \ln N_{Ox} + N_{Ox} \ln(q_{Ox}) \right] + \left[(B - B_{Ox}) \ln(B - B_{Ox}) - (B - B_{Ox} - (N - N_{Ox})) \ln(B - B_{Ox} - (N - N_{Ox})) - (N - N_{Ox}) \ln(N - N_{Ox}) + \ln(q_R) \right] \quad (\text{IX.3.1})$$

Es más sencillo realizar la derivada respecto de B_{Ox} ,

$$\left(\frac{\partial \ln(Q_N(M, M_{Ox}, N, N_{Ox}, T))}{\partial B_{Ox}} \right)_{T, M, N, N_{Ox}} = \ln B_{Ox} - \ln(B_{Ox} - N_{Ox}) - \ln(B - B_{Ox}) + \ln(B - B_{Ox} - (N - N_{Ox})) = \ln \left(\frac{B_{Ox} (B - B_{Ox} - (N - N_{Ox}))}{(B_{Ox} - N_{Ox}) (B - B_{Ox})} \right) = \ln \left(\frac{(1 - \theta_{N,R})}{(1 - \theta_{N,Ox})} \right) \quad (\text{IX.3.2})$$

Dado que en este caso $n_{ox} = \delta M_{Ox} = \delta \frac{B_{Ox}}{\chi}$, se tiene que $\frac{\partial}{\partial n_{ox}} = \frac{\chi}{\gamma} \frac{\partial}{\partial B_{Ox}}$ y resulta

$$\left(\frac{\partial \ln(Q_N(M, M_{Ox}, N, N_{Ox}, T))}{\partial n_{Ox}} \right)_{T, M, N, N_{Ox}} = \frac{\chi}{\delta} \ln \left(\frac{(1 - \theta_{N,R})}{(1 - \theta_{N,Ox})} \right) \quad (\text{IX.46})$$

Apéndice IX.4**La presencia de interacciones entre los sitios de enlace de protones**

La productoria de la ecuación (IX.120), P, puede escribirse como

$$\begin{aligned}
 P &= \prod_p \left(\exp(-\varepsilon_p / kT) \right)^{P_p} = \left(\exp(-\varepsilon_{Ox1-Ox1} / kT) \right)^{P_{Ox1-Ox1}} \left(\exp(-\varepsilon_{Ox1-Ox0} / kT) \right)^{P_{Ox1-Ox0}} \\
 &\left(\exp(-\varepsilon_{Ox1-R1} / kT) \right)^{P_{Ox1-R1}} \left(\exp(-\varepsilon_{Ox1-R0} / kT) \right)^{P_{Ox1-R0}} \left(\exp(-\varepsilon_{Ox0-Ox0} / kT) \right)^{P_{Ox0-Ox0}} \left(\exp(-\varepsilon_{Ox0-R1} / kT) \right)^{P_{Ox0-R1}} \\
 &\left(\exp(-\varepsilon_{Ox0-R0} / kT) \right)^{P_{Ox0-R0}} \left(\exp(-\varepsilon_{R1-R1} / kT) \right)^{P_{R1-R1}} \left(\exp(-\varepsilon_{R1-R0} / kT) \right)^{P_{R1-R0}} \left(\exp(-\varepsilon_{R0-R0} / kT) \right)^{P_{R0-R0}}
 \end{aligned} \tag{IX.4.1}$$

Recuérdese que

$$\mu_{N,R} = -kT \left(\frac{\partial \ln Q'_N}{\partial N_R} \right)_{T,M,n_{Ox},N_{Ox}} = -kT \left(\frac{\partial \ln Q'_N}{\partial N_R} \right)_{T,M,N_{Ox},B_R} \tag{IX.4.2}$$

Teniendo en cuenta que ahora

$$\begin{aligned}
 \ln Q'_N &= \left[B_{Ox} \ln B_{Ox} - (B_{Ox} - N_{Ox}) \ln(B_{Ox} - N_{Ox}) - N_{Ox} \ln N_{Ox} + N_{Ox} \ln(q_{Ox1}) + (B_{Ox} - N_{Ox}) \ln(q_{Ox0}) \right] + \\
 &\left[(B - B_{Ox}) \ln(B - B_{Ox}) - (B - B_{Ox} - (N - N_{Ox})) \ln(B - B_{Ox} - (N - N_{Ox})) - \right. \\
 &\left. (N - N_{Ox}) \ln(N - N_{Ox}) + (N - N_{Ox}) \ln(q_{R1}) + ((B - B_{Ox}) - (N - N_{Ox})) \ln(q_{R0}) \right] + \ln P
 \end{aligned} \tag{IX.4.3}$$

Resulta que

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial \ln(Q'_N)}{\partial N_R} \right)_{T,M,N_{Ox},B_R} &= \ln(B_R - (N_R)) - \ln(N_R) + \ln(q_{R1}) - \ln(q_{R0}) + \left(\frac{\partial \ln P}{\partial N_R} \right)_{T,M,N_{Ox},B_R} = \\
 &= \ln\left(\frac{B_R - N_R}{N_R} \frac{q_{R1}}{q_{R0}} \right) + \left(\frac{\partial \ln P}{\partial N_R} \right)_{T,M,N_{Ox},B_R} = \ln\left(\frac{1 - \theta_{N,R}}{\theta_{N,R}} \frac{q_{R1}}{q_{R0}} \right) + \left(\frac{\partial \ln P}{\partial N_R} \right)_{T,M,N_{Ox},B_R}
 \end{aligned} \tag{IX.4.4}$$

El segundo término resulta,

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial N_R} \right)_{T,M,N_{Ox},B_R} = - \left[\left\{ \frac{\Delta \varepsilon_{R1}^{R1-R0}}{RT} \theta_{N,R} + \frac{\Delta \varepsilon_{R0}^{R1-R0}}{RT} (1 - \theta_{N,R}) \right\} \left\{ 1 + x_{Ox} \left(\frac{\Delta \varepsilon_{Ox1}^{R1-R0} \theta_{N,Ox} + \Delta \varepsilon_{Ox0}^{R1-R0} (1 - \theta_{N,Ox})}{\Delta \varepsilon_{R1}^{R1-R0} \theta_{N,R} + \Delta \varepsilon_{R0}^{R1-R0} (1 - \theta_{N,R})} - 1 \right) \right\} \right] \tag{IX.4.5}$$

Siendo

$$\Delta \varepsilon_{Ox1}^{R1-R0} / RT = (\varepsilon_{Ox1-R1} - \varepsilon_{Ox1-R0}) w / kT \tag{IX.124}$$

$$\Delta \varepsilon_{Ox0}^{R1-R0} / RT = (\varepsilon_{Ox0-R1} - \varepsilon_{Ox0-R0}) w / kT \tag{IX.125}$$

$$\Delta \varepsilon_{R1}^{R1-R0} / RT = (\varepsilon_{R1-R1} - \varepsilon_{R1-R0}) w / kT \tag{IX.126}$$

$$\Delta \varepsilon_{R0}^{R1-R0} / RT = (\varepsilon_{R1-R0} - \varepsilon_{R0-R0}) w / kT \tag{IX.127}$$

Finalmente,

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial \ln(Q'_N(M, M_{Ox}, N_R, N_{Ox}, T))}{\partial N_R} \right)_{T, M, N_{Ox}, B_R} \\ &= \ln \left(\frac{1 - \theta_{N,R}}{\theta_{N,R}} \frac{q_{R1}}{q_{R0}} \right) - \left[\left\{ \frac{\Delta \epsilon_{R1}^{R1-R0}}{RT} \theta_{N,R} + \frac{\Delta \epsilon_{R0}^{R1-R0}}{RT} (1 - \theta_{N,R}) \right\} \left\{ 1 + x_{Ox} \left(\frac{\Delta \epsilon_{Ox1}^{R1-R0} \theta_{N,Ox} + \Delta \epsilon_{Ox0}^{R1-R0} (1 - \theta_{N,Ox})}{\Delta \epsilon_{R1}^{R1-R0} \theta_{N,R} + \Delta \epsilon_{R0}^{R1-R0} (1 - \theta_{N,R})} - 1 \right) \right\} \right] \end{aligned} \quad \text{(IX.4.6)}$$

Por lo tanto,

$$\mu_{N,R} = -RT \ln \left(\frac{1 - \theta_{N,R}}{\theta_{N,R}} \frac{q_{R1}}{q_{R0}} \right) + RT [\], \quad \text{(IX.4.7)}$$

donde

$$[\] = \left[\left\{ \frac{\Delta \epsilon_{R1}^{R1-R0}}{RT} \theta_{N,R} + \frac{\Delta \epsilon_{R0}^{R1-R0}}{RT} (1 - \theta_{N,R}) \right\} \left\{ 1 + x_{Ox} \left(\frac{\Delta \epsilon_{Ox1}^{R1-R0} \theta_{N,Ox} + \Delta \epsilon_{Ox0}^{R1-R0} (1 - \theta_{N,Ox})}{\Delta \epsilon_{R1}^{R1-R0} \theta_{N,R} + \Delta \epsilon_{R0}^{R1-R0} (1 - \theta_{N,R})} - 1 \right) \right\} \right] \quad \text{(IX.123)}$$

Dado que se tuvieron en cuenta interacciones entre sitios de enlace, las expresiones obtenidas no corresponden a un modelo de enlace tipo Langmuir, ya que el grado de cubrimiento de los sitios de enlace aparece también en la expresión entre corchetes.

La Constante de Disociación Ácida

Si se considera el equilibrio ácido-base de los sitios en segmentos reducidos,



donde RH^+ se refiere al sitio de enlace ocupado, de potencial químico $\mu_{N,Ox}$ y R^* se refiere al sitio de enlace vacío, de potencial químico μ_{N,R^*} . En el equilibrio, un análisis equivalente al realizado en

IX.2.4 conduce a

$$\mu_{N,R} = \mu_{N,R^*} + \mu_H = \mu_{N,Ox^*} + \mu_H^0 + RT \ln a_H \quad \text{(IX.4.9)}$$

$$\mu_{N,R} = -RT \ln \left(\frac{1 - \theta_{N,R}}{\theta_{N,R}} \frac{q_{R1}}{q_{R0}} \right) + RT [\] = \mu_{N,R^*} + \mu_H^0 + RT \ln a_H \quad \text{(IX.4.10)}$$

$$-RT \ln \left(a_H \frac{1 - \theta_{N,R}}{\theta_{N,R}} \right) = \mu_{N,R^*} + \mu_H^0 + RT \ln \left(\frac{q_{R1}}{q_{R0}} \right) - RT [\]$$

Reordenando esta expresión,

$$-\ln \left(a_H \frac{1 - \theta_{N,R}}{\theta_{N,R}} \right) = \frac{\mu_{N,R^*} + \mu_H^0}{RT} + \ln \left(\frac{q_{R1}}{q_{R0}} \right) - [\] \quad \text{(IX.4.11)}$$

Pero, la constante de disociación macroscópica puede escribirse como

$$K_{a,R} = \frac{(1 - \theta_{N,R}) a_H}{\theta_{N,R}} \quad \text{(IX.4.12)}$$

Por lo que

$$K_{a,R} = \frac{q_{R0}}{q_{R1}} \exp\left(-\frac{\mu_{N,R^*} + \mu_H^0}{RT}\right) \exp[\] \quad (\text{IX.4.13})$$

En ausencia de interacciones, el término $[\] = 0$. Llamando $K_{a,R}^0$ a la constante en estas condiciones, resulta que

$$K_{a,R} = K_{a,R}^0 \exp[\] \quad (\text{IX.121})$$

Referencias

- [1] Hill, T.L., *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley Reading, **1960**.
- [2] Ju, H., Gong, Y., Zhu, H., *Anal. Sci.*, 17, 59, **2001**.
- [3] Qian, W., Wang, Y.-H., Wang, W.-H., Yao, P., Zhuang, J.H., Xie, Y., Huang, Z.-X., *J. Electroanal. Chem.*, 535, 85, **2002**.
- [4] Brunori, M., Wyman, J., Antonini, E., Rossi-Fanelli, A., *J. Biol. Chem.*, 240, 3317, **1965**.
- [5] Posadas, D., Fonticelli, M.H., Rodríguez Presa, M.J., Florit, M.I., *J. Chem. Phys. B*, 105, 2291, **2001**.
- [6] Marmisollé, W.A., Florit, M.I., Posadas, D., *PCCP*, 12, 7536, **2010**.
- [7] Levine, I., *Fisicoquímica*, tomo I, 5ta. Ed., MacGrawHill, **2005**.
- [8] Jaroniec, M., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 18, 149, **1983**.
- [9] Jaroniec, M., Lu, X., Madey, R., Choma, J., *Langmuir*, 5, 839, **1989**.
- [10] Koopal, L.K., van Reimsdijk, W.H., de Wit, J.C., Benedetti, M.F., *J. Colloid Interf. Sci.*, 166, 51, **1994**.
- [11] Diñeiro García, Y., *Diseño computacional de receptores de afinidad basados en polímeros molecularmente impresos para sensores electroquímicos*, Tesis Doctoral, Fac. de Química, Universidad de Oviedo, **2008**.
- [12] Praus, P., Turicová, M., *J. Braz. Chem. Soc.*, 18, 378, **2007**.
- [13] Hill, A.V., *J. Physiol.*, 40, IV, **1910**.
- [14] Bunn, H.F., Meriwether, W.D., Balcerzak, S.P., Rucknagel, D.L., *J. Clin. Invest.*, 51, 2984, **1972**.
- [15] Nelson, D.L., Cox, M.M., *Lehninger. Principios de Bioquímica*, 3ra Ed., Ediciones Omega, **2000**.
- [16] Wyman, J., *J. Biol. Chem.*, 127, 1, **1939**.
- [17] Monod, J., Wyman, J., Changeux, J.P., *J. Mol. Biol.*, 12, 88, **1965**.
- [18] Segel, I.H., *Cálculos de Bioquímica*, Ed. Acribia, **1983**.
- [19] Wyman, J., Gill, S.J., *Binding and linkage. Functional chemistry of biological macromolecules*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1990**.
- [20] Simoni, R.D., Hill, R.L., Vaughan, M., *J. Biol. Chem.*, 277, 46, **2002**.
- [21] Woolbury, C.P., *Macromolecular Binding Equilibria*, C.R. Press, Boca Ratón, FL, **2008**.
- [22] Ross, S., Olivier, J.P., *On physical adsorption*, Interscience Pub., NY, **1964**.
- [23] Sips, R., *J. Chem. Phys.*, 16, 490, **1948**.
- [24] Sips, R., *J. Chem. Phys.*, 18, 1024, **1950**.

Capítulo X Espectroelectroquímica y Fenómenos de Enlace

X.1. El Enlace de Electrones

X.1.1. Experimental

X.1.1.1. Síntesis de las Películas

X.1.1.2. Las Medidas de Absorbancia UV-vis

X.1.2. Resultados Experimentales

X.1.2.1. Los Cambios Espectrales y el Grado de Oxidación.

X.1.2.2. La Dependencia del Enlace de Electrones con el Enlace de Protones

X.1.2.3. Análisis de los Resultados Experimentales para Pani en términos del Modelo

X.2. El Enlace de Protones

X.2.1 Experimental

X.2.1.1. Titulación Ácido-Base a Potencial Constante

X.2.2. Resultados de la Titulación Ácido-Base de Pani

X.2.3. El pK_a Formal y su Distribución en Leucoesmeraldina

X.2.4. Las Interacciones entre Sitios Cargados

X.3. Conclusiones Parciales

X.3.1. El Enlace de Electrones y la Influencia del Enlace de Protones

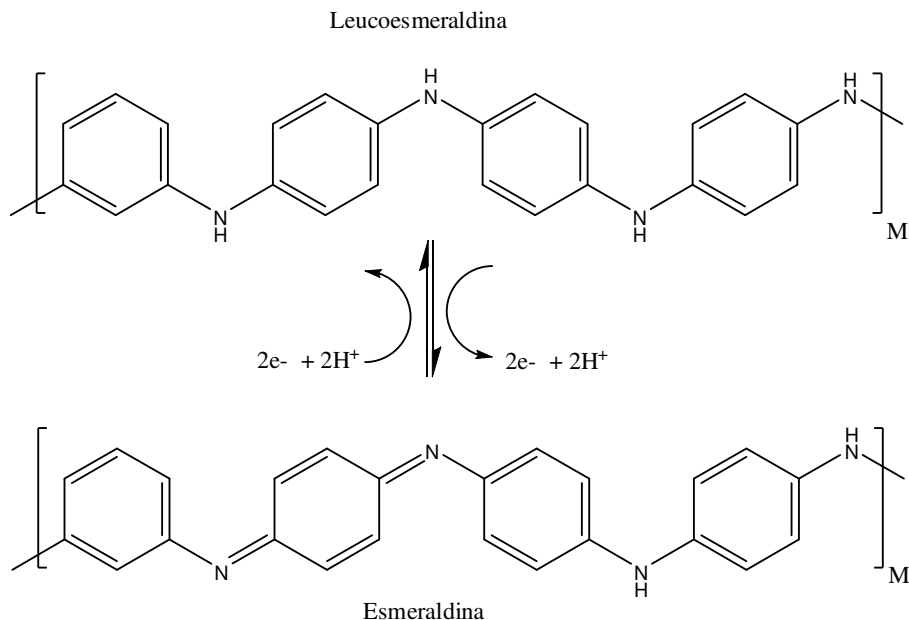
X.3.2. El Enlace de Protones y la Influencia del Enlace de Electrones

En capítulos anteriores se ha visto que la respuesta voltamperométrica puede ser representada, al menos en un sentido formal, como formada por una componente capacitiva y otra faradaica. La componente faradaica no responde a un modelo nernstiano ideal, sino que es necesario al menos incorporar la posibilidad de interacción entre los centros rédox (**Cap. IV**).

La existencia de corrientes capacitivas dificulta el estudio de los procesos de enlace de electrones a partir de la respuesta voltamperométrica y para ello debe recurrirse a otras técnicas. En este capítulo, se emplea la espectroelectroquímica UV-visible para estudiar el enlace de electrones y su relación con el enlace de protones, analizando los datos sobre la base teórica desarrollada en el **Cap. IX**.

X.1. El Enlace de Electrones

Tal como se ha venido comentando a lo largo de los distintos capítulos, el estado completamente reducido de la Pani (leucoesmeraldina, L) puede convertirse en un estado semioxidado (esmeraldina, E) constituyendo estas especies la primera cupla rédox del polímero. En general, es aceptado que la reacción que describe este proceso es [1-4]:



Esquema X.1. Estructura de las especies involucradas en la primera cupla rédox de Pani. Aquí “M” es el número de segmentos en la cadena.

En general se considera que las unidades rédox de leucoesmeraldina están constituidas por 4 subunidades bencénicas enlazadas por grupos amino, representados por $-NH-$; y que dos de los grupos amino son oxidados a imino ($-N=$) cuando el polímero se transforma en esmeraldina.

Este esquema es un caso particular del planteado en el **Cap. IX**, según el cual



Además, la existencia de grupos nitrogenados hace factible la protonación de los segmentos. En principio, el grado de protonación de los segmentos reducidos y oxidados puede ser diferente, haciendo que la intervención de los protones en el proceso global de transformación de leucoesmeraldina en esmeraldina (y viceversa) sea más compleja.

La Pani y sus derivados, son entonces candidatos adecuados para poner a prueba el modelo teórico desarrollado en el capítulo anterior.

En este capítulo, el enlace de electrones se estudia a partir de la determinación del grado de oxidación de los polímeros como una función del potencial aplicado mediante los cambios en el espectro UV-visible de películas de Pani.

X.1.1. Experimental

X.1.1.1. Síntesis de las Películas

Las películas de Pani fueron electrodepositadas sobre placas de vidrio recubiertas con ITO (*Indium Tin Oxide*) ($R_s = 5-15 \Omega$, Delta Technologies) con una superficie activa de aproximadamente 1cm^2 . La descripción experimental fue realizada en el **Cap. VII**. El contraelectrodo fue una placa de Pt y se empleó un ECS como electrodo de referencia. Todas las soluciones de síntesis fueron 0.5M en anilina en H_2SO_4 3.7M.

La síntesis de las películas se realizó mediante voltamperometría cíclica a $0.1 \text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ entre -0.2V y un límite positivo correspondiente al inicio de la oxidación del monómero (entre 0.7 y 0.9V). Para mejorar la adherencia y homogeneidad de las películas, luego de unos pocos ciclos se disminuyó el valor del límite positivo en unos $0.1-0.2\text{V}$. Luego de la síntesis, las películas fueron enjuagadas con agua destilada y colocadas en solución de H_2SO_4 3.7M libre de monómero, donde se realizaron varios ciclos de potencial entre -0.2 y 0.45V a $0.1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ para eliminar los restos de monómero que pudiesen no haber reaccionado, así como también eventuales productos de degradación solubles. Finalmente, se las introdujo en la celda de medida.

X.1.1.2. Las Medidas de Absorbancia UV-vis

El arreglo experimental para las medidas de espectrofotometría UV-vis con potencial aplicado ya fue descrito en el **Cap. VII**. Se tomaron espectros en función del potencial aplicado en el rango $300-900\text{nm}$ y para potenciales entre -0.225 y 0.575V . Para ello, los electrodos fueron polarizados unos 20 minutos en el potencial más negativo para minimizar los efectos del envejecimiento. Luego, se fue cambiando el potencial dando saltos de unos $10-25\text{mV}$ y esperando 3 minutos a cada potencial antes de registrar el espectro, para permitir que se alcance el equilibrio.

Las variaciones de absorbancia a 320nm con el potencial aplicado fueron realizadas de manera potenciodinámica, barriendo el potencial a una velocidad lo suficientemente baja como para asegurar que el polímero estuviese en equilibrio en todo momento ($0.001\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$). Simultáneamente, se registró la absorbancia a 320nm empleando el modo cinético del espectrofotómetro.

Para los estudios en medios de diferente pH, se prepararon soluciones de H_2SO_4 3.7 M a las que se agregaron distintas cantidades de NaOH (Carlo Erba, RPE-ACS) sólido, de manera de obtener mezclas de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_4$ o $\text{NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, dependiendo del pH) de concentración total 3.7M. El pH de estas soluciones fue medido con un pH-metro (Cole-Palmer 59003-15) empleando un electrodo de vidrio (Ross, Orion Research). La calibración del pH-metro se realizó cada día empleando soluciones de referencia de pH 4 y 7 (pHydrion).

X.1.2. Resultados Experimentales

X.1.2.1. Los Cambios Espectrales y el Grado de Oxidación.

Como se comentara en el punto VII.1, los espectros de absorbancia de los polímeros conductores derivados de la polianilina en medio ácido presentan tres bandas características en la región 300-900nm. La primera de ellas, que domina el espectro de la forma reducida tiene un máximo alrededor de 320nm. A medida que el polímero es oxidado aparecen otras dos bandas, la primera con un máximo alrededor de los 400nm y la otra centrada aproximadamente en 750nm [5-8].

La Fig. X.1 muestra los espectros de absorbancia de una película de Pani en H₂SO₄ 3.7 M a diferentes potenciales aplicados entre -0.2 y 0.5V.

La banda centrada en 320nm disminuye continuamente su intensidad a medida que aumenta el potencial aplicado, como una consecuencia de la transformación de unidades bencénicas en quinónicas (Fig. X.1). La disminución de la absorbancia en esta región, puede entonces ser empleada como una medida de la cantidad de grupos bencénicos que se han oxidado. Los cambios relativos a la variación total resultan directamente vinculados al grado de oxidación de la película.

Se define el cambio relativo de absorbancia como

$$\Delta A_R = \frac{A(E) - A_i}{\Delta A_T}, \quad (\text{X.1})$$

donde $A(E)$ es la absorbancia a cada potencial aplicado, A_i es la absorbancia inicial, cuando todo el polímero se encuentra reducido (en este caso, a un potencial de -0.2V; y ΔA_T es la variación total de absorbancia, es decir, la diferencia entre la absorbancia de la forma oxidada (por ejemplo, a -0.45V) y A_i . La Fig. X.2 muestra la variación de ΔA_R con el potencial para una películas de Pani en medios de distinto pH.

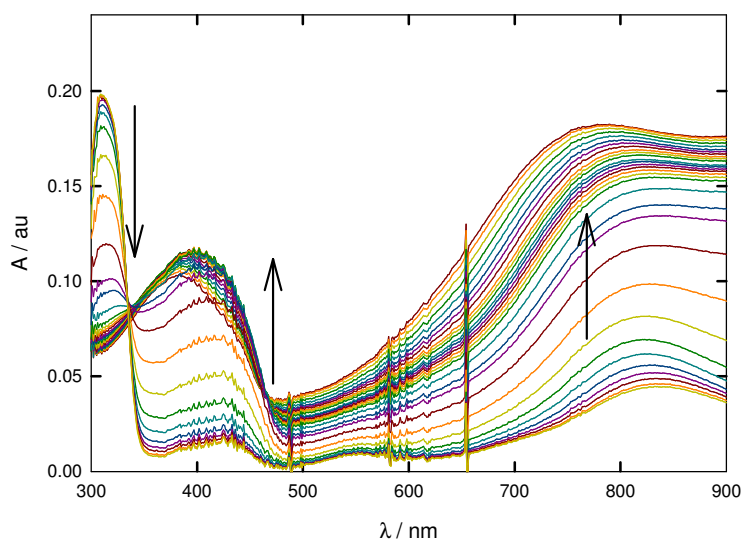


Fig. X.1. Espectros de una película de polianilina a distintos potenciales entre -0.2 y 0.5V. Las flechas indican el sentido de aumento del potencial. pH=-0.6.

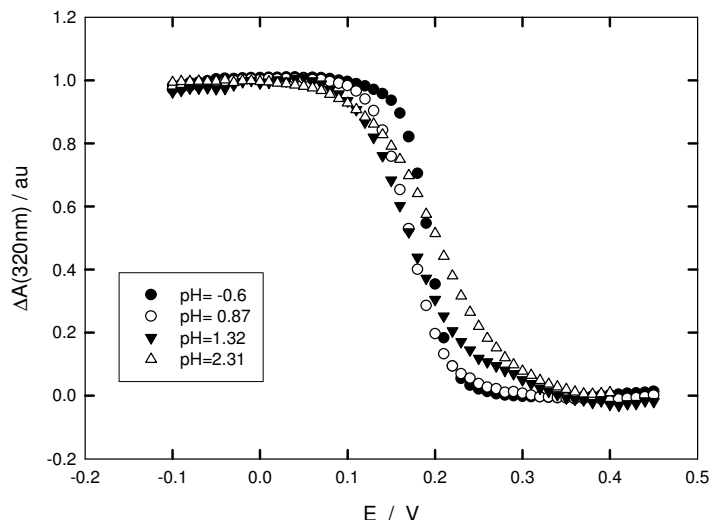


Fig. X.2. Cambio en la absorbancia de la banda en 320nm como una función del potencial para una película de polianilina en medios de distinto pH (recuadro).

El grado de oxidación, definido como la cantidad de centros rédox oxidados sobre la cantidad total de centros, está vinculado con la variación de absorbancia mediante

$$x_{Ox} = 1 - \Delta A_R \tag{X.2}$$

Se emplearán, entonces, las variaciones relativas de absorbancia a 320nm para determinar el grado de oxidación a cada potencial aplicado. Como puede verse en la **Fig. X.2**, los valores de ΔA_R y por lo tanto del grado de oxidación, como función del potencial aplicado, dependen del pH del medio. Dado que los protones están involucrados en la reacción electroquímica, es esperable que estas curvas cambien con el pH.

X.1.2.2. La Dependencia del Enlace de Electrones con el Enlace de Protones

Dada la ecuación electroquímica general planteada en el **Cap. IX**,



Se ha visto que la ecuación de Nernst para esta reacción puede escribirse como

$$E = E^\circ - 2.303 \frac{\nu_H RT}{\nu_e F} pH - \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{\gamma_R}{\gamma_{Ox}} \right) - \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{1 - x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \tag{IX.12}$$

Además, se ha definido el *potencial formal aparente* como la siguiente función del grado de oxidación

$$E_{f,ap} = E + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left(\frac{1 - x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \tag{IX.13}$$

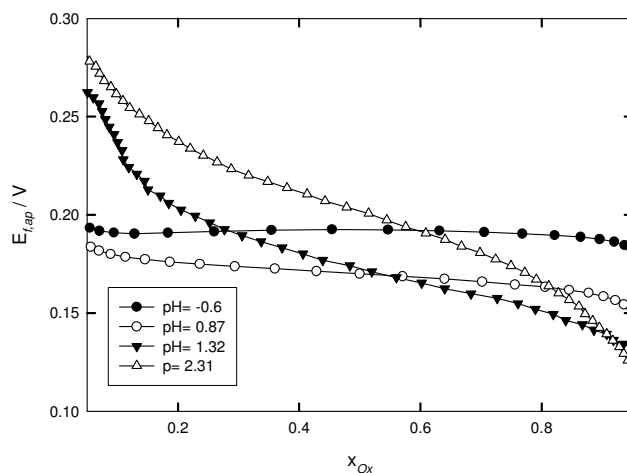


Fig. X.3. Valores de $E_{f,ap}$ calculados mediante la ecuación (IX.13) en función del grado de oxidación.

Es importante remarcar que $E_{f,ap}$ puede obtenerse experimentalmente y es, en general, una función del grado de oxidación. Justamente, aquellos sistemas en los cuales $E_{f,ap}$ es una constante son los que en esta Tesis se han denominado sistemas nernstianos ideales.

La **Fig. X.3** muestra los valores de $E_{f,ap}$ calculados para los datos de la **Fig. X.2** empleando la ecuación (IX.13). Como puede observarse, $E_{f,ap}$ depende del grado de oxidación; es decir, existe una distribución de potenciales formales. Esto indica que los coeficientes de actividad deben depender del grado de oxidación. Además, dada las diferentes formas de las curvas correspondientes a cada pH, se colige que la distribución de potenciales formales es diferente en cada caso.

Si se toma el potencial para un grado de oxidación del 50% (que para un sistema nernstiano ideal debería ser una función lineal del pH), se observa que su valor depende del pH de manera compleja, tal como se muestra en la **Fig. X.4**.

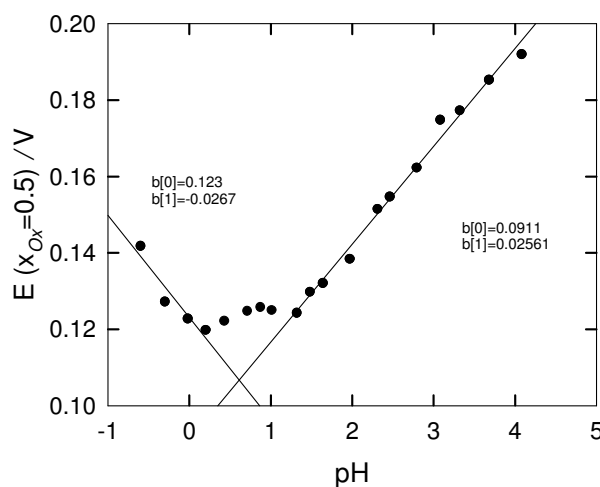


Fig. X.4. Valores de $E(x_{Ox} = 0.5)$ en función del pH.

Las diferencias observadas respecto del comportamiento nernstiano ideal surgen como consecuencia de que los protones no sólo intervienen en la reacción electroquímica sino también participan de un equilibrio de enlace. Es decir, que existe un acoplamiento del enlace de protones con el enlace de electrones.

A continuación, se presenta un análisis de los resultados experimentales en términos del modelo termodinámico estadístico propuesto en el **Cap. IX**.

X.1.2.3. Análisis de los Resultados Experimentales para Pani en términos del Modelo

La **Fig. X.5** muestra los valores del potencial $E_{f,ap}$ como una función de $(1-2x_{Ox})$ para valores de $0.2 \leq x_{Ox} \leq 0.8$ correspondientes a medios de distintos pH.

Puede observarse que existe una dependencia aproximadamente lineal entre las variables anteriores, tal como predice el modelo descrito en el **Cap. IX**, según el cual

$$E_{f,ap} = E^{\circ} - 2.303 \frac{v_H RT}{v_e F} pH - \frac{\Delta \epsilon_m}{v_e F} (1 - 2x_{Ox}) \tag{IX.53}$$

De manera que la pendiente de estos gráficos debería corresponder a $-\left(\frac{\Delta \epsilon_m}{v_e F}\right)$ y la ordenada al

origen a $E^{\circ} - \frac{v_H 2.303 RT}{v_e F} pH$.

En la **Fig.X.6** se muestran los valores de $\left(\frac{\Delta \epsilon_m}{v_e F}\right)$ determinados por regresión lineal como una función

del pH.

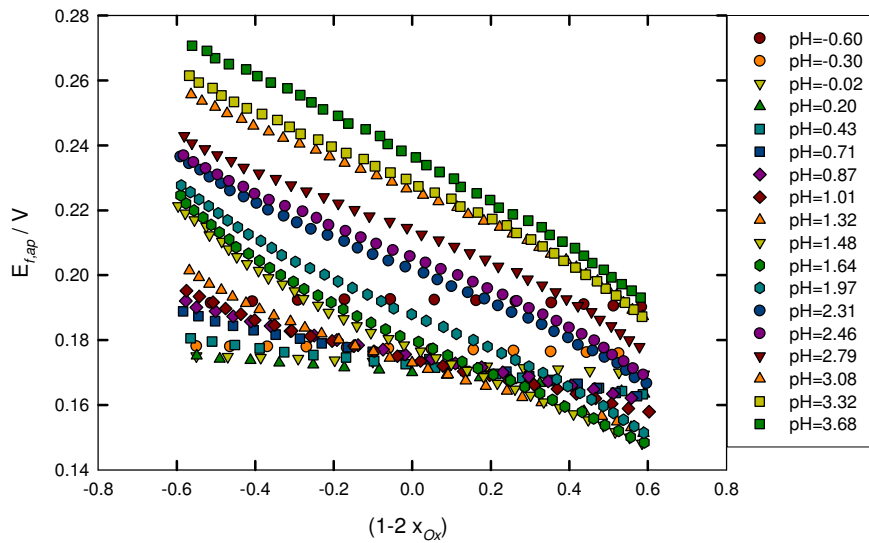


Fig. X.5. Potencial formal aparente de electrodos modificados con películas de Pani en función de $(1-2x_{Ox})$ en soluciones de distinto pH.

Si se supone válido que $\Delta\epsilon_m \approx \Delta\epsilon_m^{coul}$, el modelo predice

$$\Delta\epsilon_m = C_0 \left(\frac{1}{1+10^{pH-pK_{a,Ox}}} - \frac{1}{1+10^{pH-pK_{a,R}}} \right)^2 \tag{IX.79}$$

donde $pK_{a,i} = -\log K_{a,i}$, con $i = Ox, R$ y C_0 es una constante definida en el **Cap. IX (IX.78)**.

La **Fig. X.6.** muestra además el ajuste no lineal de los valores de la pendiente a la ecuación anterior realizado con el software SigmaPlot. Los resultados del ajuste se muestran en la **Tabla X.1.**

Tabla X.1. Resultados del ajuste de los datos de la Fig. X.6 a la ecuación (X.3)

$C_0 / kJ.mol^{-1}$	$pK_{a,Ox}$	$pK_{a,R}$	r^2
11.8 ± 0.6	5.5 ± 1.5	0.52 ± 0.07	0.987

Según la ecuación **(IX.79)**, el valor de C_0 corresponde al máximo valor que puede alcanzar $\Delta\epsilon_m$, cuando la diferencia de protonación entre los segmentos reducidos y oxidados es máxima, y resulta del orden de $10kJ.mol^{-1}$. Nótese que a medida que el pH disminuye por debajo de -1, todos los sitios (oxidados y reducidos), están protonados, y el valor de $\Delta\epsilon_m$ tiende a cero **(IX.73)**.

El número aparente de electrones intercambiados, $n_{ap} = \nu_e \left(1 + \frac{\Delta\epsilon_m}{2RT} \right)^{-1}$, varía con el pH como se muestra en la **Fig. X.7.**

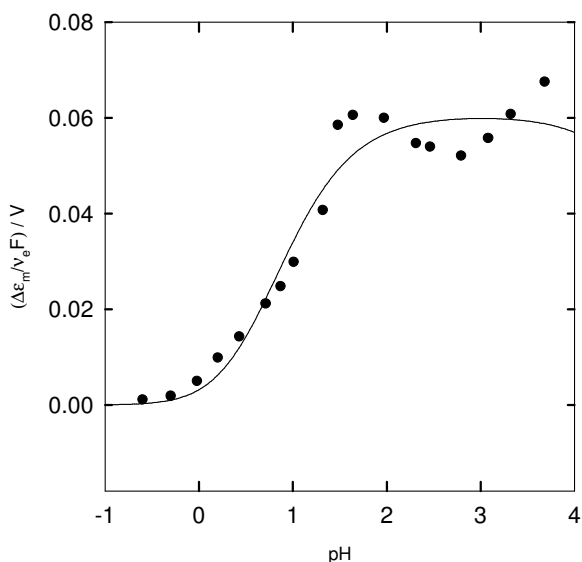


Fig. X.6. Valores de $\Delta\epsilon_m / \nu_e F$ obtenidos a partir de la pendiente de los gráficos de la Fig. X.5 en función del pH (puntos) y ajuste (línea).

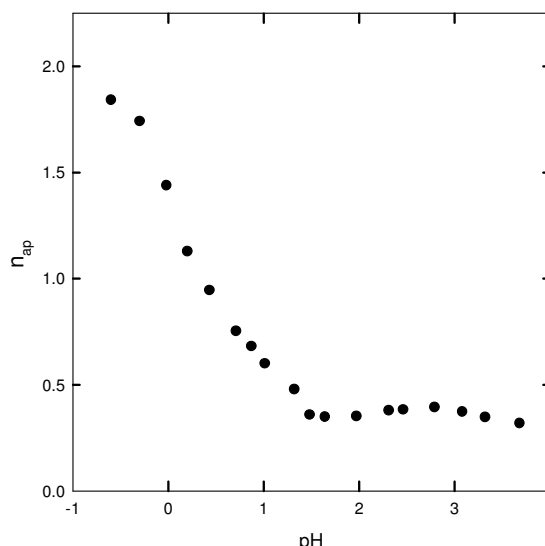


Fig. X.7. Número aparente de electrones determinados a partir de los datos de la Fig. X.6.

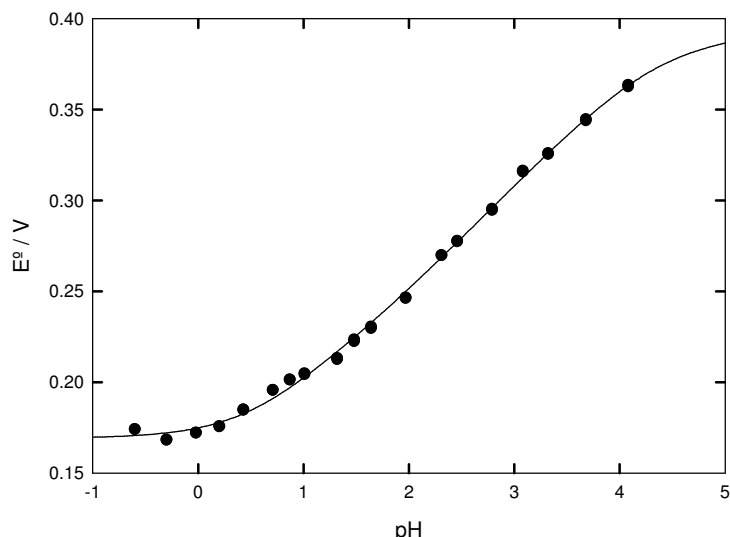


Fig. X.8. Dependencia del potencial E° con el pH. Los puntos corresponden a los valores determinados a partir de los valores de ordenada al origen de la Fig. X. 5.

La ordenada al origen de las rectas de la **Fig.X.5** corresponden a $E^\circ - \frac{v_H 2.303RT}{v_e F} pH$, de donde puede obtenerse el valor de E° para cada pH (**Fig. X.8**).

Según el modelo presentado en el capítulo anterior, la dependencia con el pH puede escribirse como

$$E^\circ = C_1 + C_2 \left(\left(\frac{1}{1+10^{pH-pKaOx}} \right)^2 - \left(\frac{1}{1+10^{pH-pKaR}} \right)^2 \right) - C_3 \ln \left(\frac{1+10^{pH-pKaOx}}{1+10^{pH-pKaR}} \right) \quad \text{(IX.90)}$$

Donde

$$C_1 = \frac{v_H \mu_H^0}{v_e F} - \frac{RT}{v_e F} \ln \left(\frac{p_{Ox}}{p_R} \left(\frac{K_{a,R}}{K_{a,Ox}} \right)^{\chi/\delta} \right) \quad \text{(IX.87)}$$

$$C_2 = \frac{C_0}{v_e F} \quad \text{(IX.88)}$$

$$C_3 = \frac{\chi}{\delta} \frac{RT}{v_e F} \quad \text{(IX.89)}$$

En la **Fig. X.8** se muestra también el ajuste no lineal de los valores de E° a la ecuación **(IX.90)** realizado con el software SigmaPlot. Los parámetros obtenidos del ajuste se listan en la **Tabla X.2**.

Tabla X.2. Resultados del ajuste de los datos de la Fig. X.8 a la ecuación (IX.90)

C_1 / V	C_2 / V	C_3 / V	$pK_{a,Ox}$	$pK_{a,R}$	r^2
0.169 ± 0.002	0.03 ± 0.01	0.0259 ± 0.0006	4.9 ± 0.3	1.1 ± 0.2	0.9998

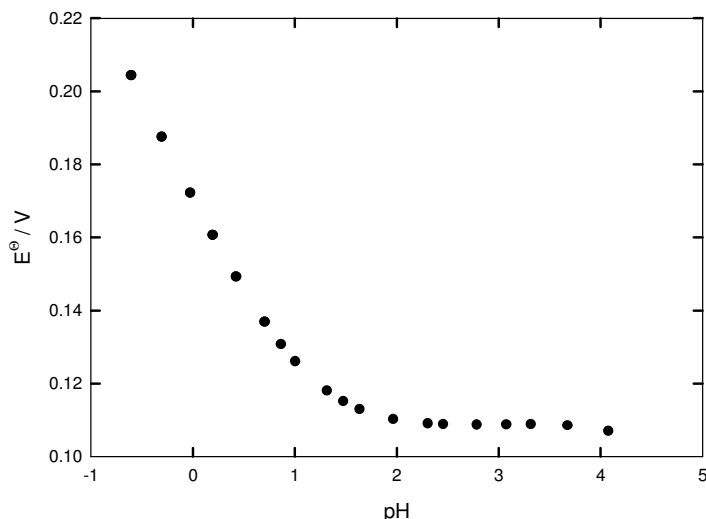


Fig. X. 9. Valores de E^\ominus como una función del pH calculados a partir de la ecuación (IX.91) empleando los parámetros de la Tabla X.2.

El valor de C_2 obtenido en este ajustes es menor al obtenido a partir de los datos de la pendiente, pero del mismo orden, a pesar de que ambos ajustes fueron realizados de manera independiente.

Según el modelo, $C_3 = \frac{\chi RT}{\delta v_e F}$; por lo que a partir del ajuste puede estimarse

$$\frac{\chi}{\delta} = \frac{v_e F C_3}{RT} = 2.02 \tag{X.3}$$

Esto indica que el número de sitios de enlace de protones es el doble del número de centros rédox en la cadena (y cada centro rédox involucra el intercambio de 2 electrones).

Los valores de los pK_a determinados por los dos ajustes anteriores no son exactamente coincidentes, pero se encuentran alrededor de 5 para los centros oxidados y entre 0.5 y 1.1 para los centros reducidos. El primer valor es consistente con los resultados obtenidos por otros autores para la constante macroscópica del polímero oxidado (véase X.2.). Para la forma reducida, sin embargo, no hay muchos trabajos en los que se informe su valor. Se ha reportado un valor de 2.5 para el pK_a de la forma reducida, pero por la forma en que se ha determinado, este valor no puede compararse directamente con los obtenidos aquí. En la sección X.2 se discutirán estos aspectos relacionados con el enlace de protones.

Ahora, es posible evaluar cuál es la dependencia con el pH que se espera para el potencial E^\ominus , empleado para la voltamperometría (Cap. IV). En el Cap. IX se ha visto que

$$E^\ominus = C_1 - C_3 \ln \left(\frac{1 + 10^{pH - pK_{aOx}}}{1 + 10^{pH - pK_{aR}}} \right) - \frac{v_H 2.303 RT}{v_e F} pH \tag{IX.91}$$

En la Fig. X.9. se muestran los valores de E^\ominus calculados con la ecuación anterior, para los datos provenientes de los resultados espectrofotométricos.

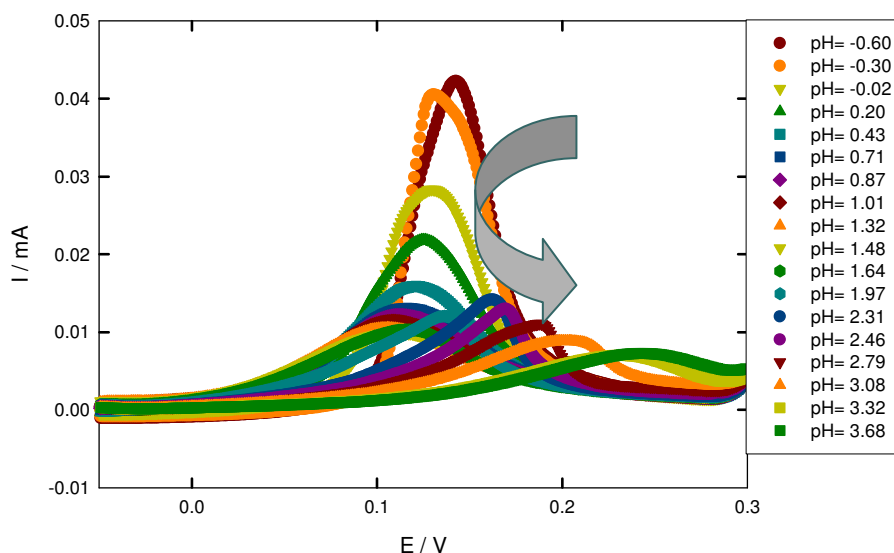


Fig. X.10. Voltamperogramas de películas de Pani sobre ITO en medios de distinto pH (véase recuadro) registrados a $0.001V.s^{-1}$. La flecha indica el aumento de pH.

Estos valores son los que deberían usarse en caso de analizar los datos voltamperométricos a distintos pH (y fuerza iónica constante e igual a la empleada en los experimentos espectrofotométricos).

Además, el potencial correspondiente al pico faradaico, $E^{\ominus'}$, que viene dado por

$$E^{\ominus'} = E^{\ominus} - \frac{RT}{\nu_e F} \frac{(\xi_{Ox} - \xi_R)}{2} = E^{\ominus} - \frac{\nu_H 2.303RT}{\nu_e F} pH \tag{X.4}$$

La **Fig. X. 10** muestra los voltamperogramas correspondientes a películas de Pani sobre ITO registrados en medios de distinto pH a baja velocidad de barrido ($0.001V.s^{-1}$). Las condiciones son las correspondientes a las medidas espectroelectroquímicas. En la **Fig. X.11** se muestran los potenciales de pico como una función del pH de la solución. Debe mencionarse que, debido a la resistencia del ITO, los voltamperogramas están afectados por una resistencia óhmica que no ha sido descontada, lo que afecta la forma del voltamperograma y los valores del potencial de pico.

El valor del término logarítmico de la ecuación **(IV.43)** puede estimarse tomado los valores de $E^{\ominus'}$ determinados espectrofotométricamente. Estos valores se muestran como una función del pH en la **Fig. X.12**. Esta diferencia es una medida del corrimiento que genera la presencia de corrientes capacitivas en el potencial del pico voltamperométrico. El efecto más grande se produce a valores de pH altos y tiene dos motivos: por un lado, a medida que aumenta el pH la distribución de potenciales formales se ensancha y el número aparente de electrones intercambiado disminuye.; por otro lado, la capacidad aumenta en el mismo sentido (**Cap. III**).

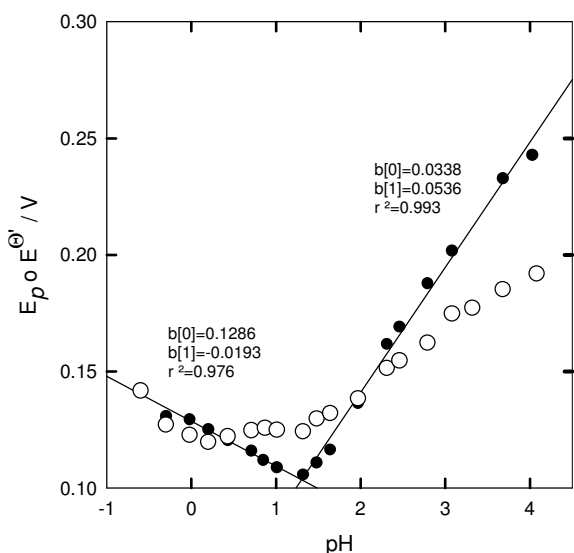


Fig. X.11. Potencial de pico de los voltamperogramas de la Fig. X.10 (●) y valores de $E^{\ominus'}$ (○) en función del pH.

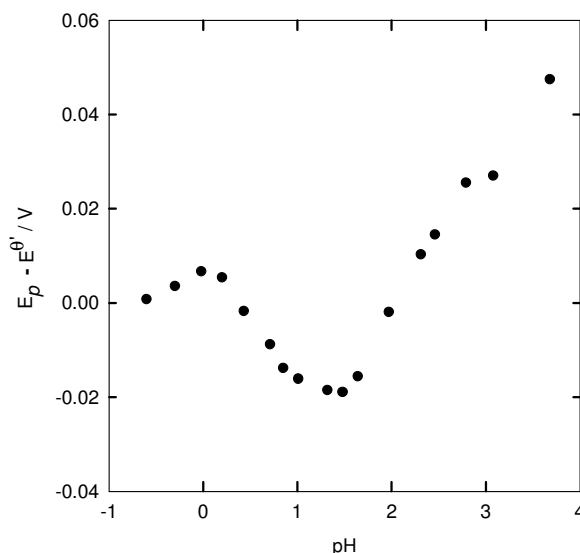


Fig. X.12. Diferencia entre el potencial de pico y el potencial $E^{\ominus'}$ como una función del pH.

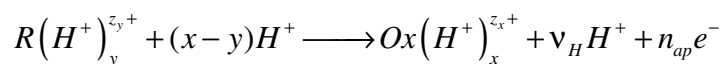
Existe un aspecto que resulta interesante remarcar. Muchos autores han empleado las pendientes de los potenciales de pico voltamperométricos en función del pH con el objeto de explicar el mecanismo de la reacción rédox involucrada en polímeros conductores del tipo de Pani [1,4,9-19].

Como puede observarse en la Fig. X.11, la pendiente del potencial de pico en función del pH es diferente de la correspondiente al proceso faradaico debido a la presencia de la contribución capacitiva. Por tal motivo, el empleo de los valores de estas pendientes para la elucidación o interpretación del mecanismo de la reacción rédox en este tipo de polímeros es inadecuado. Pese a la contribución capacitiva, la tendencia es similar en ambos casos y sugiere que los cambios en el potencial de pico voltamperométricos también pueden ser explicados (al menos de manera cualitativa) sobre la base del modelo termodinámico estadístico.

Incluso cuando se analiza la contribución exclusivamente faradaica en función del pH (como la que se obtiene de los datos espectrofotométricos), las conclusiones no son directas. La existencia de una distribución de potenciales formales y el acoplamiento de fenómenos de enlace de protones y electrones hace que la dependencia de potencial formal con el pH sea compleja.

La interpretación de los datos experimentales a la luz del modelo desarrollado permite separar, al menos en parte, estos efectos sobre el potencial formal. A continuación se describe una explicación posible del proceso global que tiene lugar en la primera cupla rédox de Pani.

Dado que el proceso rédox involucra el intercambio de protones y que además puede existir un cambio en el número de protones enlazados en sitios oxidados y reducidos, el proceso de oxidación general, puede escribirse como



Donde x e y son los números medios de protones enlazados a cada tipo de segmentos. La dependencia con el pH para la reacción anterior estará determinada por los valores de x e y . En especial, la pendiente de un gráfico del potencial formal en función del pH, viene dada por

$$\frac{\partial E_f}{\partial pH} = -2.303(v_H - (x - y)) \frac{RT}{n_{ap}F}$$

Ya se ha dicho que, en el caso de la Pani, se acepta que $v_e = v_H = 2$. De manera que la relación anterior resulta

$$\frac{\partial E_f}{\partial pH} = -2.303(2 - (x - y)) \frac{RT}{n_{ap}F}$$

A valores de pH muy bajos, prácticamente tanto los segmentos reducidos como los oxidados están protonados y no hay cambio en el grado de protonación total cuando el polímero se oxida. Además, en este límite, $n_{ap} = v_e = 2$. La pendiente en este caso debería corresponder a

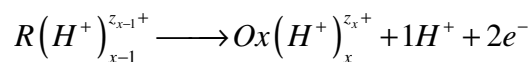
$$\frac{\partial E_f}{\partial pH} = -2.303 \frac{RT}{F} = -0.059V$$

Inzelt *et al.* han obtenido este valor para los potenciales de pico voltamperométrico en el intervalo $-2 < pH < -0.2$ en medio de HCl [1,3].

A medida que el pH aumenta el grado de protonación de los segmentos reducidos y oxidados comienza a ser diferente, ya que los primeros se desprotonan a valores de pH más bajos. Este cambio debe tener influencia la pendiente anterior. Así, en el intervalo de pH entre -0.6 y 0 , la pendiente experimental es de $-0.0265V$ y el número aparente de electrones intercambiados sigue siendo aproximadamente 2, lo por lo que

$$\frac{\partial E_f}{\partial pH} = -0.0265V = -\frac{(2 - (x - y))}{2} 0.0591$$

De manera que en $x - y = 1.1$ y la reacción general puede escribirse como



Los protones resultan un producto del proceso global y cada 2 electrones cedidos, se pierde un protón.

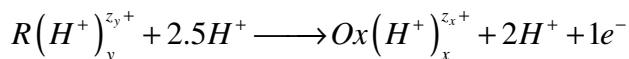
En cambio, a valores de pH mayores ($pH > 1.5$), los segmentos reducidos se hallan prácticamente desprotonados ya que su pK_a es del orden de 1; mientras que los oxidados aún se encuentran protonados ($pK_a > 4.5$). En estas condiciones, el proceso global de pasar del polímero reducido al oxidado involucra también un cambio en el número de protones enlazados. Además en estos valores de pH el número aparente de electrones intercambiados disminuye hasta aproximadamente 1.

La pendiente del gráfico del potencial formal en función del pH resulta

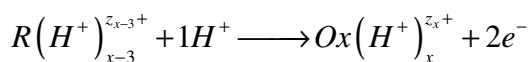
$$\frac{\partial E_f}{\partial pH} = +0.0265V = -\frac{(2-(x-y))}{n_{ap}} 0.0591$$

$$(2-(x-y)) = -0.448$$

$$(x-y) = (2+0.448) \approx 2.5$$

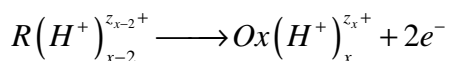


En este caso, $x-y = 2.87$ y el proceso de oxidación global resulta



Los protones ahora son un reactivo del proceso global y se consume un protón por cada 2 electrones que se pierden.

Dado que la pendiente pasa de negativa a positiva a medida que el pH aumenta, en algún momento resulta nula, lo que significa que existe algún intervalo de pH, entre 0 y 1.5 aproximadamente, en el que el proceso global parece no depender de los protones. Esto ha sido reportado por Inzelt *et al.* a partir de estudios voltamperométricos para pH entre 1 y 3 [1,3]. Es decir,



Finalmente, es necesario aclarar que en este análisis el efecto del enlace de protones se ha tenido en cuenta de manera simplificada, ya que en realidad, existe una distribución de constantes de disociación como se trata en la segunda parte de este capítulo.

X.2. El Enlace de Protones

Una de las aplicaciones de los polímeros conductores del tipo de la Pani y sus derivados por sustitución es en la construcción de sensores de pH, ya sea potenciométricos [13,20-28], conductimétricos [29], amperométricos [30] o basados en las propiedades ópticas [31-37]. Por esta razón el conocimiento de los valores medios de las constantes de disociación de las distintas especies redox de la Pani es de mucha importancia. Aquí se remarca el hecho de que en la práctica se obtienen valores medios de las constantes de disociación ácida, ya que al tratarse de polielectrolitos, y en virtud del acoplamiento de efectos comentado anteriormente, no existe un único valor de las constantes de enlace sino una distribución de ellas [38-41].

En el **Esquema X.1** se ha supuesto que los grupos nitrogenados se encuentran desprotonados, sin embargo, en medio ácido es factible su protonación, dando lugar a una serie de equilibrios ácido-base. Dada la diferente naturaleza de los grupos nitrogenados en leucoesmeraldina y esmeraldina, es lógico suponer que las constantes ácidas asociadas a cada tipo de centros sean diferentes. Así, para los centros reducidos, puede escribirse



donde $K_{a,1}$, es la constante de disociación ácida de la forma L; y



siendo $K_{a,2}$ la constante de disociación ácida de la forma E.

En la literatura se han reportado diferentes valores para estas constantes, tal como se muestra en la **Tabla X.3.**

Tabla X. 3. Valores de $pK_{a,1}$ y $pK_{a,2}$ reportados en la literatura (*).

$pK_{a,1}$	$pK_{a,2}$	Técnica	Referencia
-	≈2.5	Determinación de la conductividad DC de pellets formados a partir de Pani sintetizada en medios de distinto pH	[42]
2.5	6.5	Titulación ácido-base en solución acuosa de dispersiones de Pani	[43]
-	≈3	Cambio de masa (microbalanza de cristal de cuarzo) en medios de distinto pH.	[44]
2.5	5.5	Titulación ácido-base de la forma oxidada y reducida de Pani en dispersiones acuosas.	[45]
-	≈2.5	Se reanalizan los datos de [42] en términos de un modelo y se habla de la variación del pKa aparente con el pH.	[46]
-	≈3	Variaciones del espectro UV-visible de películas de Pani en medios de distinta concentración de HCl.	[47]
-	≈7	Cambios de absorbancia de dispersiones de Pani en buffers de fosfato-citrato de distinto pH	[48]
-	5.8	Titulación ácido-base en medios de distinta concentración de KCl. Se reconoce una distribución de potenciales formales dependiente de la fuerza iónica y determina un pKa_o .	[49]
-	7.38	Variaciones del espectro UV-visible de películas sintetizadas sobre cubetas de espectrofotometría de Pani y otros derivados en buffers de distinto pH.	[33]
-	7.45, 5.78, 5.23, 3.98, 8.32	Cambios en el espectro UV-vis de películas de Pani sobre ITO (sintetizadas en distintas condiciones) con el pH. Se reconoce la existencia de exponentes no enteros y determina pKa aparentes.	[50]
-	8.32, 8.61, 7.45	Cambios en el espectro UV-vis de películas de Pani sobre ITO (sintetizadas en distintas condiciones) con el pH. Se reconoce la existencia de exponentes no enteros y determina pKa aparentes.	[51]
-	0.17	Estudio del transporte de protones y Fe(III) en membranas de Pani y análisis en términos de un modelo.	[52]
-	3.5, 5.4	Cambios en el espectro UV-vis de películas de Pani sobre ITO (sintetizadas en distintas condiciones) con el pH. Se reconoce la existencia de exponentes no enteros y determina pKa aparentes.	[53]
-	4.4	Cambios en el espectro UV-vis de dispersiones de nanopartículas de Pani con el pH. Se reconoce la existencia de exponentes no enteros y determina el pKa aparente.	[25]

(*) En los casos en que no se da un valor de pK_a , los autores no hacen referencia a la existencia de dos tipos de sitios protonables y en general se refieren al equilibrio esmeraldina sal/ esmeraldina base (ES/EB).

Dado que la forma de esmeraldina es la más estable en condiciones atmosféricas, siendo el resultado de la mayoría de las rutas de síntesis de Pani, y que además es la más utilizada en las aplicaciones (es el estado en que el polímero es conductor), ha recibido mayor atención por parte de los investigadores. El estudio de la forma reducida ha sido más limitado, como se colige de la tabla anterior.

De acuerdo con Okamoto y Kotaka [50] los resultados para pK_a pueden dividirse en dos grupos: el primero alrededor de 3 y el segundo entre 6.5 y 8. Según estos autores esto se debería a que los primeros fueron determinados sin control de la fuerza iónica y en ausencia de solución reguladora. Además, en el caso de películas, se observa que los valores de pK_a obtenidos dependen de las condiciones de síntesis como el pH de la solución, la forma en que se llevó a cabo la electrosíntesis (potenciostática, potenciodinámica o galvanostática) [50], y la naturaleza del ácido empleado [51,53]. Dado el acoplamiento entre el enlace de protones y el grado de oxidación del polímero, esto es esperable, ya que el grado de oxidación (y la estructura) de los polímeros resultantes varía según sean las condiciones de síntesis. Además, durante el transcurso de la titulación es esperable que también se modifique el estado de oxidación (en ninguno de los casos se controló el potencial)

Otros autores dicen que los pK_a de grupos amino e imino no son independientes sino que están vinculados mediante un equilibrio rédox interno (equilibrio de formación de bipolarones) que depende del grado de oxidación del polímero [54].

Algunos autores reconocen la existencia de una distribución de constantes de disociación ácida y la interpretan en términos de un número no entero de protones ligados (de manera similar a la interpretación de la distribución de potenciales formales en términos de un número aparentes de electrones intercambiados) [25,50,51,53]. En otros casos se realizaron modelos teóricos para explicar la dependencia del pK_a con el grado de enlace de protones (aunque sin considerar los cambios en el grado de oxidación) [46,49].

La obtención de curvas de titulación para Pani en medio acuoso presenta varias dificultades. En primer lugar, la Pani obtenida por síntesis química está formada por pequeños gránulos (no es soluble en solución acuosa) por lo que debe trabajarse con una dispersión y los tiempos requeridos para alcanzar el equilibrio en estos casos son demasiado largos [43,45]. Además, dado el acoplamiento entre los fenómenos de enlace de protones y electrones, el potencial formal del polímero varía a lo largo de la titulación, haciendo que cambie su estado rédox. Estos problemas pueden sortearse trabajando con películas delgadas de Pani depositadas sobre sustratos sólidos. Si el sustrato es un electrodo, su potencial puede controlarse fácilmente. En estos casos, para la construcción de las curvas de titulación debe recurrirse al empleo de técnicas auxiliares acopladas al montaje electroquímico (in situ). La espectrofotometría UV-visible es una de ellas.

En este capítulo, se presenta el estudio del equilibrio ácido-base de la forma reducida de la Pani y su relación con el enlace de electrones haciendo uso de medidas espectroelectroquímicas en el UV-visible.

X.2.1. Experimental

X.2.1.1. Titulación Ácido-Base a Potencial Constante

Las películas de Pani se sintetizaron como se indica en **X.1.1**. Para realizar la titulación a potencial constante se prepararon soluciones de distinto pH agregando distintas cantidades de NaOH (Carlo Erba, RPE-ACS) sólido a una solución de H_2SO_4 3.7 M, de manera de obtener mezclas de H_2SO_4 + Na_2SO_4 de concentración total 3.7M. El pH de estas soluciones fue medido con un pH-metro (Cole-Palmer 59003-15) empleando un electrodo de vidrio (Ross, Orion Research).

Los electrodos modificados con el polímero fueron colocados en la celda para espectrofotometría (**Cap. VII**) llena con H_2SO_4 3.7M y se les aplicó un potencial constante durante unos 30 minutos antes de registrar el espectro correspondiente (300-900nm). Para cambiar el pH, toda la solución de la celda fue removida y se la reemplazó por la siguiente (en orden creciente de pH), realizando un enjuague con esta solución. El electrodo de trabajo se mantuvo siempre al mismo potencial. Se emplearon potenciales característicos de la forma reducida del polímero ($-0.25 < E < 0.05$). Antes de tomar el espectro a cada pH, el electrodo fue mantenido unos 5 minutos con potencial aplicado con el fin de permitir que se alcance el equilibrio ácido-base.

X.2.2. Resultados de la Titulación Ácido-Base de Pani

La **Fig. X.9** muestra los espectros de una película de Pani en medios de distinto pH, a fuerza iónica constante. En todos los casos el potencial del electrodo se mantuvo en un valor constante de -0.15V. Como puede observarse, a medida que el pH aumenta, se produce un incremento de la absorbancia en torno a 350nm. Este incremento puede atribuirse al aumento de la cantidad de polímero en forma desprotonada, cuyo espectro de absorción presenta un máximo en esas longitudes de onda (**Fig. X.10**). Así, el cambio en la absorbancia en torno a 350nm puede emplearse como una medida de los cambios en la fracción protonada de la forma reducida. Admitiendo que la polianilina se encuentra completamente protonada al pH más bajo (-0.6), el grado de disociación a cada pH puede calcularse como

$$\alpha_R = \frac{A(pH) - A_i}{\Delta A_T} \quad (\text{X.7})$$

Donde A_i corresponde a la absorbancia en el medio de pH=-0.6 y ΔA_T es la variación total de absorbancia entre la forma completamente disociada (pH>5) y completamente protonada (pH=-0.6). Correspondientemente, el grado de protonación puede calcularse como

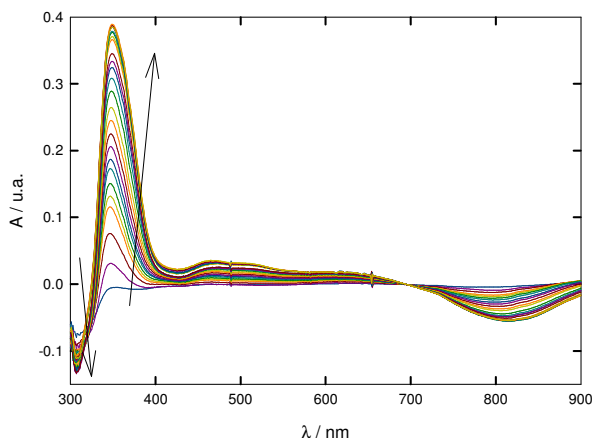


Fig. X.9. Espectros diferencia de una película de Pani a E=-0.15V para varios pH diferentes entre -0.6 y 5.61. Las flechas indican la dirección de aumento de pH.

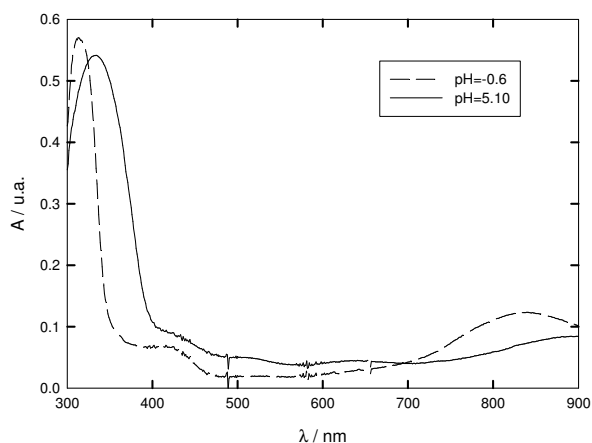


Fig. X.10. Espectros de una película de Pani reducida (E=-0.15V) a pH -0.6 (forma protonada) y pH=5.10 (forma desprotonada).

$$\alpha_{RH^+} = 1 - \frac{A(pH) - A_i}{\Delta A_T} \tag{X.8}$$

Las curvas de variación de absorbancia relativa en función del pH (curvas de titulación) se muestran en la **Fig. X.11** para tres potenciales diferentes en los cuales la forma estable del polímero es la reducida. La longitud de onda a la que se calculó la variación fue ligeramente diferente en cada caso y corresponde a la longitud de onda del máximo de los espectros diferencia (como se indica en el recuadro).

Considerando la reacción de disociación ácida siguiente (véase el **Apéndice IX.4**)

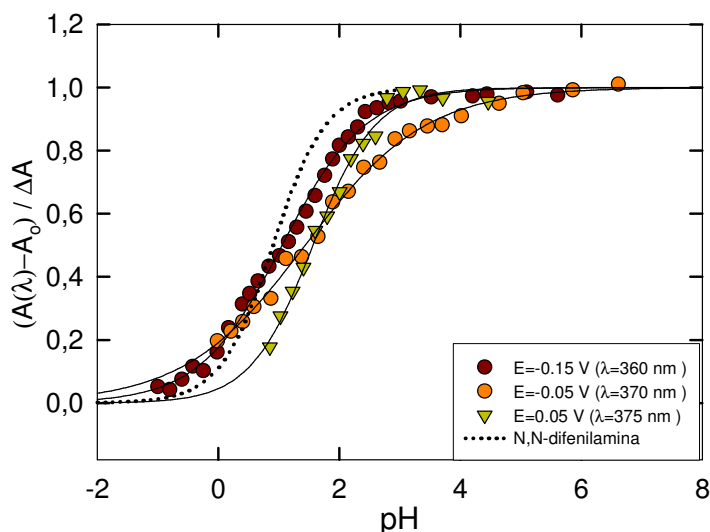


Fig. X.11. Cambios relativos de absorbancia (a las longitudes de onda indicadas en el recuadro) en función del pH a 3 potenciales diferentes (recuadro). La curva punteada corresponde a la calculada para N,N-difenilamina.

La constante aparente de equilibrio puede escribirse como

$$K_{a,R} = \frac{\alpha_R}{\alpha_{RH^+}} a_{H^+} \quad (\text{X.10})$$

Aplicando logaritmos se obtiene la ecuación del tipo de Henderson-Hasellbalch para este sistema

$$pK_{a,R} = pH - \log\left(\frac{\alpha_R}{1 - \alpha_R}\right) \quad (\text{X.11})$$

En un sistema ideal en el que el enlace sigue una isoterma del tipo de Langmuir, el $pK_{a,R}$ definido anteriormente es una constante. En el caso de sistemas reales, aparecen diferencias. Así, para una sustancia simple,

$$pK_{a,R} = pK_{a,int} - \log(\gamma_R / \gamma_{RH^+}), \quad (\text{X.12})$$

donde $K_{a,int}$ es una constante de disociación ácida intrínseca, en ausencia de interacciones [41] y γ_R y γ_{RH^+} son los coeficientes de actividad de las formas disociada y protonada respectivamente.

En el equilibrio ácido-base de polianfolitos, la constante de disociación ácida también debe tener en cuenta los cambios conformacionales que se producen a lo largo de la titulación, el efecto de apantallamiento de la atmósfera iónica sobre la interacción de sitios de enlace vecinos, etc. [38,39]. Generalmente estos efectos son tenidos en cuenta introduciendo una dependencia de la constante ácida definida en la ecuación (X.9) con el grado de disociación; es decir,

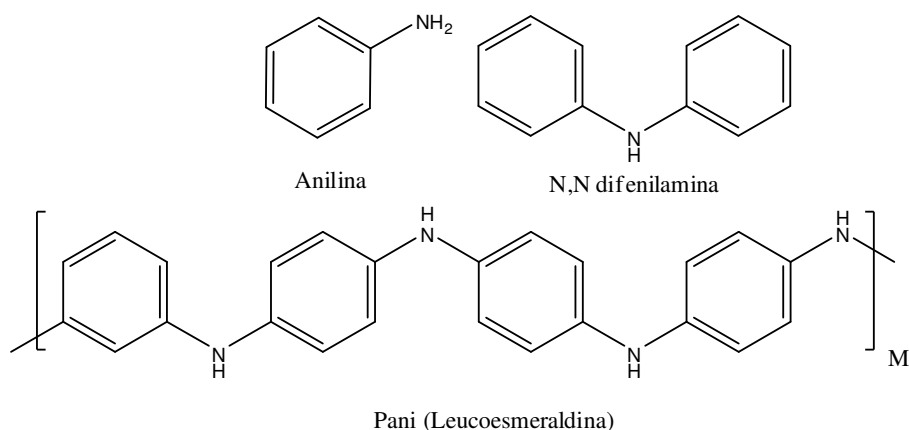
$$pK_{a,R}(\alpha_R) = pH - \log\left(\frac{\alpha_R}{1 - \alpha_R}\right) \quad (\text{X.13})$$

En el caso de polímeros electroactivos, y en virtud del acoplamiento existente entre los fenómenos de enlace de protones y electrones, el apantallamiento de cargas y los cambios conformacionales [55], la constante también resulta dependiente del potencial aplicado.

Como puede verse en la Fig. X. 11, las curvas para los distintos potenciales no son coincidentes. Esto significa que las distribuciones de constantes de disociación ácida cambian con el potencial aplicado. En esta figura también se muestra la curva calculada para la N,N-difenilamina ($pK_a = 0.9$) [56]. Desde el punto de vista ácido-base, este compuesto podría considerarse la unidad estructural del la polianilina en estado reducido (Esquema X.2).

Considerando que la anilina tiene un pK_a de 4.58 [56], el efecto de un segundo grupo fenilo sobre el nitrógeno, disminuye marcadamente el valor del pK_a . En la leucoesmeraldina, dado que los grupos fenilo son compartidos por dos nitrógenos, es probable que el efecto del sustituyente se vea disminuido, haciendo que el pK_a de estos nitrógenos adquiera un valor mayor al correspondiente a la N,N-difenilamina. En otras palabras, es probable que el pK_a de la leucoesmeraldina se encuentre

entre 0.9 y 4.58. La comparación con la N,N-difenilamina permite evaluar los cambios que se generan en la constante de disociación ácida al ir del monómero al polímero [38,39].



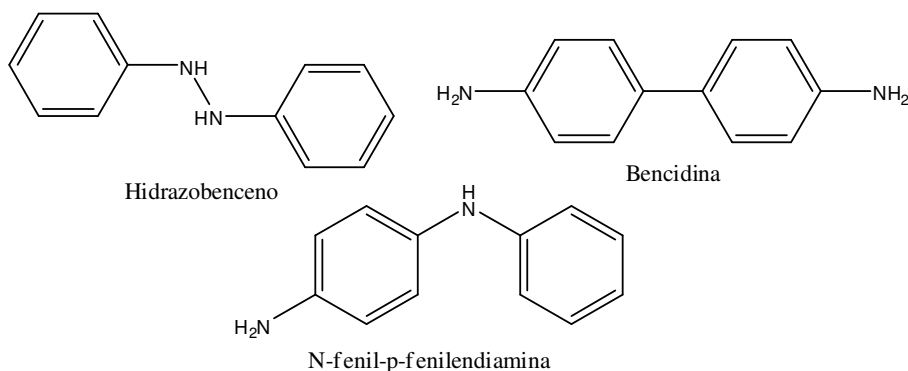
Esquema X. 2. Estructuras químicas de la anilina, N,N-difenilamina y leucoesmeraldina.

En la **Tabla X.4.** se muestran los valores de pK_a determinados por espectrofotometría UV-visible para la anilina y sus dímeros [50]. La estructura química de los dímeros se muestra en el **Esquema X.3.**

Resulta interesante analizar los valores para la N-fenil-*p*-fenilendiamina. El primero de los valores de pK_a corresponde al amino terminal (amina primaria), tal como lo demuestra su cercanía al valor correspondiente a la anilina. La presencia de un grupo N-fenilamino (electro-donor) en posición *para* corre el pK_a a valores mayores, aumentando la basicidad del grupo terminal. El segundo pK_a corresponde a la amina secundaria. La comparación debe realizarse en este caso, con la N,N-difenilamina. Como puede observarse en la tabla, la presencia de un grupo amino en *para* se traduce en una disminución de la basicidad de la amina secundaria. Esto parece contradecir el comentario anterior; sin embargo, la diferencia proviene del hecho de que cuando se determina el pK_a del grupo amino secundario, el sustituyente se encuentra protonado, es decir que debe considerarse la presencia de un grupo amonio (aceptor de densidad electrónica).

Tabla X.4. Valores de pK_a reportados para anilina y los distintos dímeros [50].

Compuesto	Oligómero	$pK_{a,1}$	$pK_{a,2}$
Anilina	Monómero	4.86	-
N-fenil- <i>p</i> -fenilendiamina	Dímero (<i>head-to-tail</i>)	5.72	-0.1
Hidrazobenceno	Dímero (<i>head-to-head</i>)	4.22	<-1
<i>p</i> -bencidina	Dímero (<i>tail-to-tail</i>)	4.66	3.57



Esquema X. 3. Estructuras químicas de los dímeros de anilina.

A partir de estos datos, podría analizarse la situación encontrada en el caso del polímero (leucoesmeraldina) de la siguiente forma. Considérese un grupo amino secundario en particular. La presencia de grupos N-fenilamino en posición *para* debe aumentar la basicidad de este grupo aumentando su valor de pK_a (como en el caso del primer pK_a de la N-fenil-*p*-fenilendiamina). Sin embargo, a medida que el polímero es protonado, los grupos sustituyentes deben considerarse N-fenilamonio, cuyo efecto será el de disminuir la basicidad del grupo considerado (como en el caso del segundo pK_a de la N-fenil-*p*-fenilendiamina). Más allá del efecto neto, esto permite concluir que el pK_a de los grupos nitrogenados en leucoesmeraldina debe depender del grado de protonación del polímero (tal como predice el modelo) y resulta lógico esperar que los valores disminuyan a medida que aumenta la cantidad de protones enlazados (a medida que disminuye el grado de disociación).

X.2.3. El pK_a Formal y su Distribución en Leucoesmeraldina

El pK_a formal, $pK'_{a,R}$, puede determinarse como el valor de pH para el cual el grado de disociación es 0.5 (**Cap. IX**). Aquí los valores de $pK'_{a,R}$ fueron determinados como los puntos de inflexión de las curvas de cambio de absorbancia en función del pH. Para ello, los datos se ajustaron a una ecuación

del tipo
$$\Delta A = \text{mín} + \frac{\text{máx} - \text{mín}}{1 - \exp(-b \cdot (pH - pK_{a,ap}))}$$
 empleando un programa de ajuste no lineal

(SigmaPlot). En la **Fig. X.11** se muestran estos ajustes y en la **Fig. X.12**, los valores determinados a cada potencial. En esta última figura, las barras corresponden al error estándar del ajuste no lineal. En la misma figura se muestran los valores determinados a partir de un ajuste lineal indicado más adelante.

Los valores de las constantes aparentes determinadas dependen del potencial, pero son menores que las reportadas por otros autores, quienes realizaron las medidas experimentales en condiciones marcadamente diferentes. Los pocos trabajos que informan valores de pK_a asociados a los grupos amino realizaron las determinaciones en condiciones en que el control del grado de oxidación del

polímero no fue tenido en cuenta. Así, en uno de los casos, una dispersión de Pani sólida fue reducida con hidracina, protonada con HCl y luego titulada con NaOH [45]. En estas condiciones, el grado de reducción del polímero y su posible variación a lo largo de la titulación no pueden ser controlados. En otro caso, la determinación del valor de pK_a se llevó a cabo a partir de la existencia de dos puntos de equivalencia en la titulación de Pani esmeraldina [43]. En este último caso, el polímero se encontraba en forma semioxidada, por lo que es de esperar que el pK_a aparente de estos grupos en esas condiciones sea mayor que los determinados aquí.

Obsérvese además, que a medida que el potencial se hace más negativo, el valor de pK_a determinado se aproxima al valor del pK_a de los sitios de enlace asociados a los centros reducidos determinado sobre la base del modelo termodinámico estadístico propuesto (Tablas X.1 y X.2).

Es importante señalar que, aún cuando el potencial del electrodo se mantuvo constante durante las titulaciones, el grado de oxidación debe haber cambiado por el cambio del pH de medio, tal como expresan las ecuaciones deducidas sobre la base del presente modelo. En estas ecuaciones, el potencial de electrodo depende del pH y del grado de oxidación. De manera equivalente, el grado de oxidación depende del potencial de electrodo pero también del pH.

En la Fig. X.13 se muestran los valores de $pK_{a,R}(\alpha_R)$ calculados con la ecuación (X.11). Al igual que el grado de oxidación, el grado de disociación ácida es una función de distribución acumulativa. En la figura se incluye la curva correspondiente a la N,N-difenilamina, que al ser una sustancia simple, presenta una función escalón (caso ideal). En el caso de la leucoesmeraldina, no se obtiene una función escalón, sino una sigmoidea. Esto es característico de los polielectrolitos [38,39].

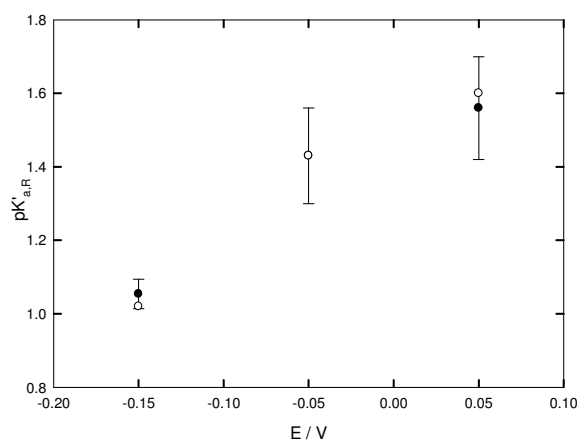


Fig. X.12. Valores de $pK_{a,R}'$ determinados mediante el ajuste no lineal (●) y el ajuste lineal (O) (véase más adelante).

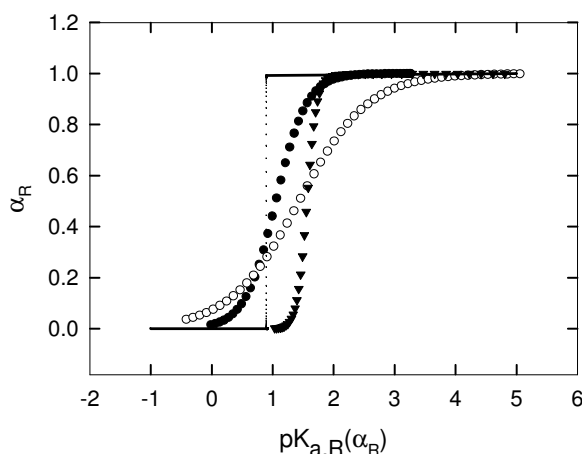


Fig. X.13. α_R en función de $pK_{a,R}$ para diferentes potenciales aplicados. (●) $E = -0.15$ V, (O) $E = -0.05$ V (▼) $E = 0.05$, (...) N, N-difenilamina. Las curvas fueron calculadas a partir de los ajustes de la Fig. X.11.

En los polielectrolitos en solución, las desviaciones del comportamiento ideal provienen de distintas fuentes: (i) los cambios conformacionales asociados a la variación en la carga neta de las cadenas a medida que el polímero es titulado; (ii) la interacción entre las cargas fijas; y (iii) los cambios en la energía libre electrostática de carga (dependientes de la fuerza iónica de la solución) [38,41]. Todas estas contribuciones dependen de la fracción de sitios protonados. A fuerza iónica elevada y constante; y despreciando los efectos de los cambios conformacionales, el alejamiento del comportamiento ideal podría asignarse a las interacciones entre los sitios de enlace de protones. Si éste es el caso, entonces es posible aplicar el modelo desarrollado en el **Cap. IX**.

La ecuación (IX.149) establece la dependencia de pK'_a formal con el grado de oxidación según

$$pK'_{a,R} = pK^0_{a,R} - \frac{\Delta\epsilon_{RH^+}}{2.303RT} - x_{Ox} \left[\frac{\Delta\epsilon_{Ox1}^{R1-R0} - \Delta\epsilon_{RH^+}}{2.303RT} \right] \quad \text{(IX.139)}$$

Dado que los valores de $pK'_{a,R}$ determinados aquí aumentan a medida que el potencial se hace más positivo (y, correspondientemente, el grado de oxidación aumenta), puede concluirse que $[\Delta\epsilon_{Ox1}^{R1-R0} - \Delta\epsilon_{RH^+}] < 0$ para la leucoesmeraldina. Esto indicaría que, tal como se dijo en el **Cap. IX**, es energéticamente más favorable oxidar los segmentos que tienen sus sitios de enlace protonados.

Además, según la ecuación (IX.144), el pK'_a determinado depende del grado de enlace según

$$pK_{a,R} = pK'_{a,R} + \frac{\Delta\epsilon_{R,m}}{2.303RT} (\theta_{N,R} - 1/2) \quad \text{(IX.133)}$$

Teniendo en cuenta que $\theta_{N,R} = 1 - \alpha_R$, resulta

$$pK_{a,R} = \left(pK'_{a,R} + \frac{1}{2} \frac{\Delta\epsilon_{R,m}}{2.303RT} \right) - \frac{\Delta\epsilon_{R,m}}{2.303RT} \alpha_R \quad \text{(X.14)}$$

Por lo tanto, $\Delta\epsilon_{R,m}$ puede estimarse a partir de la pendiente de los gráficos de $pK_{a,R}$ en función del grado de disociación. Los ajustes correspondientes se muestran en la **Fig. X.14**.

Los valores calculados a partir del ajuste lineal se listan en la **Tabla X.5**. Estos valores parecen no tener relación con el potencial aplicado y podría decirse que son del orden de $10\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En la tabla también se muestran los valores de $pK'_{a,R}$ determinados a partir del ajuste lineal empleando la ecuación (X.15). Estos valores corresponden a los círculos blancos de la **Fig. X.12**.

Tabla X.5. Valores de $\Delta\epsilon_{R,m}$ y $pK'_{a,R}$ determinados mediante el ajuste lineal.

E / V	$pK'_{a,R}$	$\Delta\epsilon_{R,m} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
-0.15	1.02	-6.6
-0.05	1.43	-13.6
0.05	1.60	-4.1

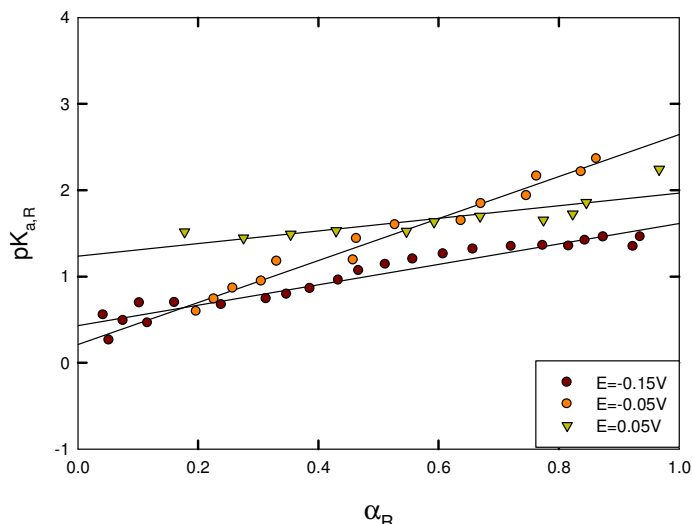


Fig. X.14. Ajuste lineal de los gráficos de $pK_{a,R}$ en función del grado de disociación.

X.2.4. Las Interacciones entre Sitios Cargados

Recordando que este cambio de energía viene dado por $\Delta\epsilon_{R,m} = wN_{Av} (2\epsilon_{R1-R0} - \epsilon_{R0-R0} - \epsilon_{R1-R1})$, y si se supone que las únicas interacciones importantes son las del tipo coulombico (de manera que $\epsilon_{R1-R0} = \epsilon_{R0-R0} = 0$), el valor obtenido puede asignarse a la energía de interacción entre dos sitios vecinos protonados en el polímero totalmente reducido.

Si la energía de interacción se escribe aproximadamente como la de interacción de dos cargas puntuales separadas una distancia r_{ef} , es decir,

$$\epsilon_{RR}^{coul} = \frac{cN_{Av}}{2} \frac{(z_R)^2 e^2}{4\pi\epsilon} \frac{1}{r_{ef}} = \frac{1.78 \times 10^{-6} \text{ Jm}}{r_{ef} \text{ mol}} \tag{X.15}$$

donde se usó un valor de $\epsilon = 80$ y $c = 2$. Resulta que una energía de interacción del orden de $10\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ conduce a una distancia de separación efectiva de $r_{ef} \approx 2 \times 10^{-10} \text{ m}$. En presencia de una atmósfera iónica, la separación real de las cargas puede ser incluso menor, sobretodo cuando la concentración de iones es tan elevada como en los experimentos presentados aquí.

X.3. Conclusiones Parciales

X.3.1. El Enlace de Electrones y la Influencia del Enlace de Protones

Los resultados experimentales para Pani dan prueba de la validez del modelo teórico deducido sobre la base de la existencia de centros de enlace de protones y electrones en los segmentos de la macromolécula y la posibilidad de que éstos interactúen.

La dependencia del potencial de electrodo con el pH en este modelo tiene dos orígenes: por un lado la dependencia que introduce la reacción rédox, dado que los protones participan directamente en la reacción; y por el otro la influencia que surge como consecuencia del enlace de protones en sitios asociados a los centros rédox. La primera dependencia tiene el efecto conocido que aparece en cualquier reacción rédox, homogénea o heterogénea: *un corrimiento del potencial (formal o aparente) proporcional al pH*. El segundo efecto es más complejo ya que los potenciales rédox cambian cuando se trata de segmentos protonados o desprotonados; pero dado que los centros rédox interactúan entre sí, aparece otro efecto a tener en cuenta que está relacionado con el hecho de que el estado de enlace de protones modifica las energías de interacción.

X.3.2. El Enlace de Protones y la Influencia del Enlace de Electrones

En general, la forma reducida de la Pani ha sido estudiada en menor medida que la forma conductora y no existen muchos trabajos dedicados al equilibrio de protonación de esta forma del polímero. En este capítulo se ha estudiado este equilibrio en función del potencial aplicado y los resultados fueron interpretados en términos del modelo desarrollado en el **Cap. IX**. Los valores determinados para el pK_a de la forma reducida se encuentran en torno de 1. Además, los resultados experimentales muestran que existe una distribución de constantes de disociación ácida en estos polímeros. Adicionalmente, el grado de enlace de protones depende del grado de enlace de electrones a través de la dependencia con el potencial. La distribución de constantes de equilibrio puede entenderse en términos de interacciones entre los sitios de enlace. Estas interacciones estarían dadas principalmente por la presencia de grupos cargados y ellos serían los responsables de que la afinidad del polímero por los protones disminuya conforme aumenta el grado de enlace. El efecto es una disminución del pK_a formal a medida que aumenta el grado de enlace y ello está en concordancia con lo que se espera a partir del análisis del efecto de la sustitución sobre el grupo amino de la N,N-difenilamina, que puede ser considerada la unidad estructural de la leucoesmeraldina desde el punto de vista ácido-base.

Referencias

- [1] Huang, W.S., Humprey, D.B., MacDiarmid, A.G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 82, 2385, **1986**.
- [2] Genies, E.M., Lapkowski, M., Tsintavis, C., *New J. Chem.*, 12, 181, **1988**.
- [3] Inzelt, G., Horanyi, G., *Electrochim. Acta*, 35, 27, **1990**.
- [4] Kalaji, M., Nyholm, L., Peter, L.M., *J. Electroanal. Chem.*, 313, 271, **1991**.
- [5] McManus, P.M., Yang, S.C., Cushman, R.J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 22, 1556, **1985**.
- [6] Stilwell, D.E., Park, S.-M., *J. Electrochem. Soc.*, 136, 427, **1989**.
- [7] Chinn, D., DuBow, J., Li, J., Janata, J., Josowicz, M., *Chem. Mater.*, 7, 1510, **1995**.
- [8] Nekrasov, A.A., Ivanov, V.F., Vannikov, A.V., *J. Electroanal. Chem.*, 482, 11, **2000**.
- [9] Hirai, T., Yoneyama, H., Tamura, H., *J. Electroanal. Chem.*, 177, 293, **1984**.
- [10] Focke, W.W., Wnek, G.E., Wei, Y., *J. Phys. Chem.*, 91, 5813, **1987**.
- [11] Rudzinski, W.E., Lozano, L., Walker, M., *J. Electrochem. Soc.*, 136, 1986, **1989**.
- [12] Genies, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M., Tsintavis, C., *Synth. Met.*, 36, 139, **1990**.
- [13] Karyakin, A.A., Vuki, M., Lukachova, L.V., Karyakina, E.E., Orlov, A.V., Karpachova, G.P., Wang, J., *Anal. Chem.*, 71, 2534, **1999**.
- [14] Matveeva, E.S., Ferrer Gimenez, C., Gonzalez Tejera, M.J., *Synth. Met.*, 123, 117, **2001**.
- [15] Salavagione, H.J., Acevedo, D.F., Miras, M.C., Barbero, C., *Portugaliae Electrochim. Acta*, 21, 245, **2003**.
- [16] Rehan, H.H., Al-Mazroa, S.H., Fawsan, F.F., *Polym. Int.*, 52, 918, **2003**.
- [17] Barbero, C., Salavagione, H.J., Acevedo, F., Grumelli, D.E., Garay, F., Planes, G.A., Morales, G.M., Miras, M.C., *Electrochim. Acta*, 49, 3671, **2004**.
- [18] Takashima, W., Nakashima, M., Pandey, S.S., Kaneto, K., *Electrochim. Acta*, 49, 4239, **2004**.
- [19] Palys, B., Celuch, P., *Electrochim. Acta*, 51, 4115, **2006**.
- [20] Lindino, C.A., Bulhões, L.O.S., *Anal. Chim. Acta*, 334, 317, **1996**.
- [21] Karyakin, A., Bobrova, O., Lukachova, L., Karyakina, E.E., *Sens. Actuators B: Chem.*, 33, 34, **1996**.
- [22] Cui, G., Lee, J.S., Kim, S.J., Nam, H., Cha, G.S., Kim, H.D., *Analyst*, 123, 1855, **1998**.
- [23] Lindfors, T., Ivaska, A., *J. Electroanal. Chem.*, 531, 43, **2002**.
- [24] Lindfors, T., Ervelä, S., Ivaska, A., *J. Electroanal. Chem.*, 560, 69, **2003**.
- [25] Lakard, B., Herlem, G., Lakard, S., Guyetant, R., Fahys, B., *Polymer*, 46, 12233, **2005**.
- [26] Kaempgen, M., Roth, S., *J. Electroanal. Chem.*, 586, 72, **2006**.
- [27] Ge, C., Armstrong, N., Scott Saavedra, S., *Anal. Chem.*, 79, 1401, **2007**.
- [28] Hu, Z., Xu, J., Tian, Y., Peng, R., Xian, Y., Ran, Q., Jin, L., *Electrochim. Acta*, 54, 4056, **2009**.
- [29] Gill, E., Arshak, A., Arshak, K., Korostynska, O., *IEEE Sensors J.*, 9, 555, **2009**.
- [30] Gao, W., Song, J., *Electroanalysis*, 21, 973, **2009**.
- [31] Ge, Z., Brown, C.W., Sun, L., Yang, S.C., *Anal. Chem.*, 65, 2335, **1993**.
- [32] Pringsheim, E., Terpetschnig, E., Wolfbeis, O.S., *Anal. Chim. Acta*, 357, 247, **1997**.

- [33] Grummt, U.-W., Prón, A., Zagorska, M., Lefrant, S., *Anal. Chim. Acta*, 357, 253, **1997**.
- [34] Jin, Z., Su, Y., Duan, Y., *Sens. Actuators B: Chem.*, 71, 118, **2000**.
- [35] Sotomayor, P., Raimundo, I., Harbin, A., Rohwedder, J., Oliveira Neto, G., Alves, O., *Sens. Actuators B: Chem.*, 74, 157, **2001**.
- [36] Lindfors, T., Harju, L., Ivaska, A., *Anal. Chem.*, 78, 3019, **2006**.
- [37] Ayad, M., Salahuddin, N., Alghaysh, M., Issa, R., *Curr. Appl Phys.*, 10, 235, **2010**.
- [38] Katchalsky, A., Shavit, N., Eisemberg, H., *J. Polym. Sci.*, 13, 69, **1954**.
- [39] Katchalsky, A., Zwick, M.J., *J. Polym. Sci.*, 16, 221, **1955**.
- [40] Katchalsky, A., Mazur, J., Spitnik, P., *J. Polym. Sci.*, 23, 513, **1957**.
- [41] Tanford, C., *Physical Chemistry of Macromolecules*, J. Wiley: NY, **1961**.
- [42] Chiang, J., MacDiarmid, A.G., *Synth. Met.*, 13, 193, **1986**.
- [43] Genies, E.M., Vieil, E., *Synth. Met.*, 20, 97, **1987**.
- [44] Orata, D., Buttry, D.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3574, **1987**.
- [45] Menardo, C., Genoud, F., Nechtschein, M., Travers, J.T., Hani, P., *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth, Eds.; Springer-Verlag, Berlin, 244, **1987**.
- [46] Reiss, H., *J. Phys. Chem.*, 92, 3657, **1988**.
- [47] Wan, W., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 30, 543, **1992**.
- [48] Stejskal, J., Kratochvil, P., Raradhakrishnam, N., *Synth. Met.*, 61, 225, **1993**.
- [49] Ghosh, S., *Macromolecules*, 28, 4729, **1995**.
- [50] Okamoto, H., Kotaka, T., *Polymer*, 18, 4349, **1998**.
- [51] Okamoto, H., Kotaka, T., *Polymer*, 40, 407, **1999**.
- [52] Lei, W., Kocherginsky, N.M., *React. Funct. Polym.*, 45, 65, **2000**.
- [53] Lindfors, T., Harju, L., *Synth. Met.*, 158, 233, **2008**.
- [54] Ray, A., Richter, A.F., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., *Synth. Met.*, 29, 151, **1989**.
- [55] Marmisollé, W.A., Florit, M.I., Posadas, D., *PCCP*, 12, 7536, **2010**.
- [56] Albert, A., Serjeant, E.P., *Ionization Constants of acids and bases. A laboratory manual*, Ed. John Wiley and Sons, London, **1962**.

Conclusiones Generales

Capítulo XI Conclusiones Generales

Recapitulación de la Tesis

Los estudios sobre polímeros conductores realizados en este trabajo de Tesis siguen líneas que pueden resumirse esquemáticamente como



La *conmutación rédox* se refiere al pasaje de la forma reducida a la oxidada y viceversa. Este proceso fue estudiado aquí de manera dinámica (por ej., mediante voltamperometría, espectrovoltamperometría de absorción o de emisión, etc.) y también en condiciones de equilibrio o pseudoequilibrio (medidas electroquímicas a potencial detenido o a velocidades de barrido pequeñas). La conmutación dinámica conduce a la observación del fenómeno de *envejecimiento electroquímicamente inducido (EEI)* de la película de polímero en el estado reducido.

A su vez, la *conmutación rédox* está vinculada con el enlace de electrones a la macromolécula y como tal, depende de otros procesos, como el equilibrio de enlace de protones y los cambios quimiomecánicos, en lo que se ha llamado el *acoplamiento*. En este trabajo se ha realizado un modelo para el enlace de electrones y protones que pone de manifiesto estas interdependencias, las cuales además se han investigado experimentalmente.

A lo largo de esta Tesis se han estudiado poliarilaminas, principalmente polianilina, que es un polímero modelo de esta familia. En primer lugar se ha estudiado la conmutación rédox desde el punto de vista voltamperométrico. La respuesta voltamperométrica de estos polímeros no es sencilla de analizar debido a la presencia de las corrientes capacitivas. El principal inconveniente que introduce esto es que no puede separarse completamente la contribución capacitiva de la faradaica. La naturaleza de esta corriente capacitiva no es del todo clara, pero en el **Cap. III** se ha mostrado que puede ser interpretada como debida a los fenómenos de carga y descarga de la interfase polímero/solución.

El interés por estudiar en detalle la respuesta voltamperométrica se debe, entre otras razones, a que esta técnica se ha empleado, y se emplea, para estudiar el fenómeno de *EEI*, que se manifiesta en el "primer ciclo" de barrido de potencial en el sentido positivo. Así, en los **Cap. II, IV y V** se estudió la respuesta voltamperométrica de Pani en medio ácido y su relación con el *EEI*.

El estudio del *EEI* se continuó empleado otras técnicas. En el **Cap. VI** se caracterizó el estado reducido del polímero (Pani) y se estudió el envejecimiento por espectroscopia de impedancia electroquímica. La conmutación rédox y el fenómeno de envejecimiento también fueron estudiados por espectroelectroquímica de absorción y emisión UV-visible (**Cap. VII y VIII**).

Finalmente, en el **Cap. IX** se desarrolló un modelo termodinámico estadístico que da cuenta del acoplamiento de fenómenos de enlace de electrones y protones que presentan estos polímeros. Este modelo fue utilizado para la interpretación de los resultados experimentales obtenidos a partir de medidas espectroelectroquímicas de Pani en el **Cap. X**.

Conclusiones Generales

Dado que en cada capítulo se expusieron las conclusiones parciales, aquí solamente se hará referencia a cuestiones globales del trabajo, presentando las conclusiones más generales.

En la primera parte, referida a la voltamperometría de películas de Pani, se ha logrado describir la respuesta temporal del *EEI* mediante una cinética de Elovich y, mediante su aplicación, obtener los parámetros k_0 y β que la caracterizan. Se demostró que las películas más delgadas envejecen más rápidamente, que la velocidad de envejecimiento aumenta con la concentración de ácido y que un aumento del potencial de envejecimiento disminuye la velocidad de envejecimiento. Queda pendiente, sin embargo, un estudio sistemático de la influencia de otras variables tales como la temperatura, la fuerza iónica, y la concentración y naturaleza del ácido a fin de completar los factores que intervienen en la ley cinética y, a partir de estos, desarrollar un mecanismo que interprete el fenómeno de manera global.

Se realizó una descripción formal de la respuesta voltamperométrica anódica que toma en cuenta las contribuciones de corrientes capacitiva y faradaica en la que se pone de manifiesto que en estos casos, los parámetros del pico no tienen el sentido físico que corrientemente se les asigna en procesos electroquímicamente reversibles que ocurren en una película delgada.

Asimismo, los resultados de los estudios voltamperométricos permiten afirmar que, sin importar el límite negativo de potencial utilizado, la película alcanza siempre el mismo estado al finalizar la oxidación. Sin embargo, la traza de los voltamperogramas no es exactamente igual al cambiar el límite negativo, poniendo en evidencia que no se trata de un proceso puramente nernstiano. Por otro lado, se ha desarrollado un modelo que permite, al menos formalmente, interpretar la respuesta voltamperométrica en términos de interacciones entre los centros rédox. A su vez, este modelo permite validar la utilización de las corrientes de pico para el seguimiento del proceso de envejecimiento. En este aspecto quedan varias cuestiones por investigar como la naturaleza del proceso de histéresis y su descripción en términos de un modelo teórico, y la extensión del modelo

actual para dar cuenta de las desviaciones de la linealidad entre el potencial formal y el grado de oxidación.

Respecto de la aplicación de otras técnicas al estudio del *EEI*, se han ensayado fundamentalmente tres técnicas electroquímicas con distinto grado de éxito. La utilización de espectroscopía de impedancia electroquímica permitió, además de una caracterización del mecanismo operativo de transferencia de carga en el estado reducido, explicar las variaciones de impedancia durante el envejecimiento como debidas, fundamentalmente, a cambios del volumen del polímero.

Los cambios en la respuesta en los espectros de emisión de fluorescencia siguen las leyes esperadas para el envejecimiento. Más aún, la respuesta parece ser más sensible a los cambios del estado del polímero que la respuesta voltamperométrica. Ulteriores estudios, tanto experimentales como de interpretación, serán necesarios para aprovechar el potencial de esta técnica y vincular los resultados a los procesos que ocurren en un nivel molecular. Será necesario realizar experimentos con luz polarizada para investigar la respuesta de los grupos fluoróforos en relación con su disposición espacial y su dinámica, investigar el efecto de la presencia de otros electrolitos y realizar fluorescencia resuelta en el tiempo a los efectos de investigar la naturaleza de la desactivación y su modificación durante el *EEI*.

Los resultados de la espectroscopía UV-Vis sugieren que esta técnica, al menos en la región de longitudes de onda investigada, sólo refleja cambios debidos a la reducción adicional de las películas durante el *EEI*. Ninguna de las bandas utilizadas para el seguimiento del proceso de envejecimiento es sensible a los cambios conformacionales, que son responsables de la disminución del volumen libre del material. Para investigar los posibles efectos de estos cambios, es necesario trabajar a longitudes de onda menores, lo cual requeriría de otro diseño experimental.

Por otro lado, los experimentos realizados aplicando barrido del potencial permiten apreciar que, a partir del decrecimiento de la banda a 400nm y el aumento de la banda alrededor de 750nm, el proceso capacitivo no se trata de un mero reacomodamiento de cargas libres sino que es más complejo. La continuación de estos estudios cambiando la naturaleza del anión presente en la solución podría permitir ampliar la información sobre el proceso.

Finalmente, el estudio llevado a cabo en la tercera parte respecto del acoplamiento de fenómenos de enlace en polímeros electroquímicamente activos ha permitido desarrollar un modelo sencillo que explica la existencia de estos fenómenos. Dada su generalidad, el modelo es aplicable no sólo a polímeros sintéticos, sino a toda clase de macromoléculas electroquímicamente activas. El modelo ha permitido interpretar las variaciones del grado de oxidación con el pH y obtener las constantes de enlace de protones de ambas formas del polímero (oxidada y reducida). Asimismo, estos experimentos, junto con la medida espectrofotométrica del grado de protonación del polímero reducido en función del potencial, permiten obtener la distribución de potenciales formales y de las constantes de enlace de protones. Estos resultados también permiten explicar las variaciones de los

potenciales de pico de los voltamperogramas con el pH a través del acoplamiento del potencial rédox con el enlace de protones. Una posible extensión de esta parte del trabajo es el estudio de la influencia del apantallamiento iónico sobre este acoplamiento. En tal sentido, es interesante mencionar que quizá otros polímeros, como el polipirrol, sean más adecuados para este tipo de estudios ya que los protones no participan directamente en la reacción rédox, lo cual permite ampliar el intervalo de pH y, por lo tanto, de fuerza iónica.

Referencias

Listado Alfabético por Autor

- [II.47] Adams, P.N., Abell, L., Middleton, A., Monkman, A.P., *Synth. Met.*, 84, 61, **1997**.
- [VII.2] Airoudj, A., Dbarnot, D., Beche, B., Poncin-Epaillard, F., *Anal. Chem.*, 80, 9188, **2008**.
- [VII.3] Airoudj, A., Dbarnot, D., Beche, B., Poncin-Epaillard, F., *Talanta*, 77, 1590, **2009**.
- [X.56] Albert, A., Serjeant, E.P., *Ionization Constants of acids and bases. A laboratory manual*, Ed. John Wiley and Sons, London, **1962**.
- [IV.27] Albery, W.J., Elliot, C.M., Mount, A.R., *J. Electroanal. Chem.*, 288, 15, **1990**.
- [I.41] [VII.16] [VIII.18] Albuquerque, J.E., Mattoso, L.H.C., Balogh, D.T., Faria, R.M., Masters, R.G., MacDiarmid, A.G., *Synth. Met.*, 113, 19, **2000**.
- [I.28] [II.91] [VI.28] [VIII.28] Andrade, E.M., Molina, F.V., Florit, M.I., Posadas, D., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 504, **2000**.
- [II.10] [IV.15] Andrade, E.M., Molina, F.V., Florit, M.I., Posadas, D., *J. Electroanal. Chem.*, 419, 15, **1996**.
- [I.27] [II.56] [III.12] [VI.27] Andrade, E.M., Molina, F.V., Posadas, D., Florit, M.I., *J. Electrochem. Soc.*, 152, E75, **2005**.
- [VIII.21]
- [II.9] Andrade, E.M., Molina, F.V., Florit, M.I., Posadas, D., *J. Electroanal. Chem.*, 415, 153, **1996**.
- [VIII.8] Antonel, P.S., Andrade, E.M., Molina, F.V., *Electrochim. Acta.*, 49, 3687, **2004**.
- [VIII.10] Antonel, P.S., Andrade, E.M., Molina, F.V., *J. Electroanal. Chem.*, 362, 72, **2009**.
- [VIII.9] Antonel, P.S., Molina, F.V., Andrade, E.M., *J. Electroanal. Chem.*, 599, 52, **2007**.
- [VIII.19] Antonel, P.S., *Relación entre el comportamiento electroquímico y fotofísico de polímeros de arilaminas*, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, **2008**.
- [III.11] Aoki, K., Cao J., Hoshino, Y., *Electrochim. Acta*, 38, 1711, **1993**.
- [III.30] Aoki, K., Cao, J., Hishino, Y., *Electrochim. Acta*, 39, 2291, **1994**.
- [II.8] Aoki, K., Edo, T., Cao, J., *Electrochim. Acta*, 43, 285, **1993**.
- [II.36] Aoki, K., *J. Electroanal. Chem.*, 373, 67, **1994**.
- [III.29] Aoki, K., Tezuka, Y., Shinozaki, K., Sato, H., *J. Electrochem. Soc. Jpn.*, 57, 397, **1989**.
- [VIII.7] Argyrakis, P., Kobryanskii, M.V., Sluch, M.I., Vitukhnovsky, A.G., *Synth. Met.*, 91, 159, **1997**.
- [X.37] Ayad, M., Salahuddin, N., Alghaysh, M., Issa, R., *Curr. Appl Phys.*, 10, 235, **2010**.
- [VII.4] Ayad, M.M., Salahuddin, N.A., Alghasysh, M.O., Issa, R.M., *Curr. Appl Phys.*, 10, 235, **2010**.
- [IV.13] Bácskai, J., Kertész, V., Inzelt, G., *Electrochim. Acta*, 38, 393, **1993**.
- [VII.7] Baetens, R., Jelle, B.P., Gustavsen, A., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94, 87, **2010**.
- [I.1] Bakeland, L.H., *Ind. Eng. Chem.*, 5, 506, **1913**.
- [II.7] Barbero, C., Kotz, R., Kalaji, M., Nyholm, L., Peter, L.M., *Synth. Met.*, 55-57, 1545, **1993**.
- [IV.17] Barbero, C., Miras, M.C., Haas, O., Kotz, R., *J. Electrochem. Soc.*, 138, 669, **1991**.
- [X.17] Barbero, C., Salavagione, H.J., Acevedo, F., Grumelli, D.E., Garay, F., Planes, G.A., Morales, G.M., Miras, M.C., *Electrochim. Acta*, 49, 3671, **2004**.
- [II.67] [III.13] [IV.36] [VI.1] Bard, A.J., Faulkner, L., *Electrochemical Methods*, 2nd Ed., J. Wiley and Sons, NY, **2001**.
- [II.85] Bartos, J., Muller, J., Wendorff, J.H., *Polymer*, 31, 1678, **1990**.
- [III.20] Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Fabregat-Santiago, F., Bueno, P.R., *J. Electroanal. Chem.*, 475, 152, **1999**.
- [I.58] Bott, A., *Curr. Sep.*, 18, 47, **1999**.
- [I.62] Bowden, E.F., Dautartas, M.F., Evans, J.F., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 219, 49, **1987**.
- [VII.61] Brédas, J. L., Street, G. B., Thémans, B., André, J. M., *J. Chem. Phys.*, 83, 1323, **1985**.
- [I.37] Bredás, J.L., Chance, R.R., Silbey, R., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 26, 5843, **1982**.
- [I.38] [II.22] Bredás, J.L., Scott, J.C., Yakushi, K., Street, G.B., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 30, 1023, **1984**.
- [I.35] Bredás, J.L., Street, G.B., *Acc. Chem. Res.*, 18, 309, **1985**.
- [IV.37] Brown, A.P., Anson, F.C., *Anal. Chem.*, 49, 1589, **1977**.
- [III.18] Brug, G.J., van den Eeden, A.L.G., Sluyters-Rehbach, M., Sluyters, J.H., *J. Electroanal. Chem.*, 176, 275, **1984**.
- [I.67] [IX.4] Brunori, M., Wyman, J., Antonini, E., Rossi-Fanelli, A., *J. Biol. Chem.*, 240, 3317, **1965**.
- [IV.28] Buck, R.P., Madaras, M.B., Mackel, R., *J. Electroanal. Chem.*, 362, 33, **1993**.
- [III.22] Bull, R.A., Fan, F.R., Bard, A.J., *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1008, **1982**.
- [IX.14] Bunn, H.F., Meriwether, W.D., Balcerzak, S.P., Rucknagel, D.L., *J. Clin. Invest.*, 51, 2984, **1972**.
- [I.39] Casanovas, J., Armelin, E., Iribarren, J.I., Alemán, C., Liesa, F., *Polímeros: Ciencia e Tecnología*, 15, 239, **2005**.
- [VII.5] Castellon-Urbe, J., Nicho, M.E., Reyes-Merino, G., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 141, 40, **2009**.
- [VI.9] Cattarin, S., Mengoli, G., Musiani, M.M., Schreck, B., *J. Electroanal. Chem.*, 246, 87, **1988**.
- [I.8] Chandrasekhar, P., *Conducting Polymers. Fundamentals and Applications*, Kluwer: Massachusetts, **1999**.
- [VII.37] Chandrasekhar, P., Gumbs, R.W., *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1337, **1991**.
- [VIII.4] Chen, S.-A., Chuang, K.-R., Chao, C.-I., Lee, H.-S., *Synth. Met.*, 82, 207, **1996**.
- [I.6] Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C., MacDiarmid, A.G., *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098, **1977**.
- [X.42] Chiang, J., MacDiarmid, A.G., *Synth. Met.*, 13, 193, **1986**.

- [VII.18] [VIII.17] [X.7] Chinn, D., DuBow, J., Li, J., Janata, J., Josowicz, M., *Chem. Mater.*, 7, 1510, **1995**.
- [VI.51] Córdoba de Torresi, S.I., *Electrochim. Acta*, 40, 1101, **1995**.
- [IV.12] Córdoba de Torresi, S.I., Gabrielli, C., Keddama, M., Takenouti, H., Torresi, R.M., *J. Electroanal. Chem.*, 290, 269, **1990**.
- [X.22] Cui, G., Lee, J.S., Kim, S.J., Nam, H., Cha, G.S., Kim, H.D., *Analyst*, 123, 1855, **1998**.
- [II.84] Curro, J.J., Roe, J.R., *Polymer*, 25, 1424, **1984**.
- [II.6] [VII.63] D'Aprano, G., Leclerc, M.J., Zotti, G., *J. Electroanal. Chem.*, 351, 145, **1993**.
- [IV.11] Daifuku, H., Kawagoe, T., Yamamoto, N., Oshaka, T., Oyama, N., *J. Electroanal. Chem.*, 274, 313, **1989**.
- [VII.66] Daoust, G., Leclerc, M., *Macromolecules*, 24, 455, **1991**.
- [VI.22] Darowicki, K., Kawula, J., *Electrochim. Acta*, 49, 4829, **2004**.
- [I.63] Dautartas, M.F., Bowden, E.F., Evans, J.F., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 219, 71, **1987**.
- [III.21] de Lima Nobre, M.A., Lanfredi, S., *Mater. Res.*, 6, 151, **2003**.
- [VII.26] de Oliveira Jr., Z.T., dos Santos, M.C., *J. Chem. Phys.*, 260, 95, **2000**.
- [II.35] Devreux, F., *Europhys. Lett.*, 1, 223, **1986**.
- [III.1] Diaz, A.F., Castillo, J.J., Logan, J.A., Lee, W.Y., *J. Electroanal. Chem.*, 129, 115, **1981**.
- [VII.28] Dimitriev, O.P., Lavrik, N.V., *Synth. Met.*, 90, 1, **1997**.
- [II.94] Elovich, S.Y., Zhabrova, G.M., *Zh. Fiz. Khim.*, 13, 1761, **1939**.
- [I.36] Epstein, A.J., Bigelow, R.W., Rommelmann, H., Gibson, H.W., Weagley, R.J., Feldblum, A., Tanner, D.B., Pouget, J.P., Pouxviel, J.C., Comer, R., Robin, P., Kivelson, S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 117, 742, **1981**.
- [II.1] [IV.3] Evans, G.P., en: *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Gerischer, H., Tobias, C.W. (Eds.), VCH, Weinheim, 1, 1, **1990**.
- [II.64] [III.6] [IV.1] Feldberg, S.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4671, **1984**.
- [VI.11] Fiordiponti, P., Pistoia, G., *Electrochim. Acta*, 34, 215, **1989**.
- [I.23] [II.33] Florit, M.I., *J. Electroanal. Chem.*, 408, 257, **1996**.
- [II.28] [IV.32] [VI.18] Florit, M.I., Posadas, D., Andrade, E.M., Molina, F.V., *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2592, **1999**.
- [II.20] Florit, M.I., Posadas, D., Molina, F.V., *J. Electrochem. Soc.*, 145, 3530, **1998**.
- [IV.2] [X.10] Focke, W.W., Wnek, G.E., Wei, Y., *J. Phys. Chem.*, 91, 5813, **1987**.
- [I.32] [V.9] [VI.33] Fraoua, K., Delamar, M., Andrieux, C.P., *J. Electroanal. Chem.*, 418, 109, **1996**.
- [VII.38] Fujita, I., Ishiguchi, M., Shiota, H., Danjo, T., Kosai, K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 987, **1992**.
- [IV.30] Gabrielli, C., Haas, O., Takenouti, H., *J. Appl. Electrochem.*, 17, 82, **1987**.
- [IV.33] Gabrielli, C., Keddama, M., Nadi, N., Perrot, H., *Electrochim. Acta*, 44, 2045, **1999**.
- [IV.34] [VI.20] Gabrielli, C., Keddama, M., Nadi, N., Perrot, H., *J. Electroanal. Chem.*, 485, 101, **2000**.
- [X.30] Gao, W., Song, J., *Electroanalysis*, 21, 973, **2009**.
- [X.27] Ge, C., Armstrong, N., Scott Saavedra, S., *Anal. Chem.*, 79, 1401, **2007**.
- [X.31] Ge, Z., Brown, C.W., Sun, L., Yang, S.C., *Anal. Chem.*, 65, 2335, **1993**.
- [IV.4] [X.12] Genies, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M., Tsintavis, C., *Synth. Met.*, 36, 347, **1990**.
- [VII.35] Genies, E.M., Lapkowski, M., *J. Electroanal. Chem.*, 220, 67, **1987**.
- [VII.29] [X.2] Genies, E.M., Lapkowski, M., Tsintavis, C., *New J. Chem.*, 12, 181, **1988**.
- [II.61] [III.5] Genies, E.M., Penneau, J.F., Vieil, E., *J. Electroanal. Chem.*, 283, 205, **1990**.
- [X.43] Genies, E.M., Vieil, E., *Synth. Met.*, 20, 97, **1987**.
- [I.14] [II.29] [V.1] Genoud, F., Guglielmi, M., Nechtschein, M., Genies, E., Salmon, M., *Phys. Rev. Lett.*, 55, 118, **1985**.
- [X.49] Ghosh, S., *Macromolecules*, 28, 4729, **1995**.
- [X.29] Gill, E., Arshak, A., Arshak, K., Korostynska, O., *IEEE Sensors J.*, 9, 555, **2009**.
- [I.4] Gill, W.D., Bludau, W., Geiss, R.H., Grant, P.M., Greene, R.L., Mayerle, J.J., Street, G.B., *Phys. Rev. Lett.*, 38, 1305, **1977**.
- [VII.14] [VIII.15] Ginder, J.M., Epstein, A.J., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 41, 10674, **1990**.
- [VI.6] Glarum, S.H., Marshall, J.H., *J. Electrochem. Soc.*, 134, 142, **1987**.
- [VII.44] Gonçalves, D., Matvienko, B., Bolhões, L.O.S., *J. Electroanal. Chem.*, 371, 267, **1994**.
- [II.58] Gottesfeld, S., Redondo, A., Feldberg, S.W., *Electrochemical Society Extended Abstracts*, San Diego, CA, USA, 507, 759, **1986**.
- [III.4] Graham, D.C., *J. Electrochem. Soc.*, 99, 370, **1952**.
- [II.59] Greef, R., Kalaji, M., Peter, L.M., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88, 277, **1989**.
- [I.3] Greene, R.L., Street, G.B., Suter, L.J., *Phys. Rev. Lett.*, 34, 577, **1975**.
- [II.83] Grenier, R., Schwarzl, F.R., *Rheol. Acta*, 23, 378, **1984**.
- [X.33] Grummt, U.-W., Prón, A., Zagorska, M., Lefrant, S., *Anal. Chim. Acta*, 357, 253, **1997**.
- [II.70] [VII.55] Grzeszczuk, M., Szostak, R., *Solid State Ionics*, 157, 257, **2003**.
- [II.25] [VI.12] Grzeszczuk, M., Zabinska-Olszak, G., *J. Electroanal. Chem.*, 359, 161, **1993**.
- [VII.8] Gustafsson, G., Cao, Y., Treacy, G.M., Klavetter, F., Colaneri, N., Heeger, A.J., *Nature*, 357, 27, **1992**.
- [VIII.6] Harigaya, K., *Chem. Phys. Lett.*, 281, 319, **1997**.
- [I.11] Hassenkam, T., Greve, D.R., Bjornholm, T., *Adv. Mater.*, 13, 927, **2001**.
- [VI.29] Heinze, J., Bilger, R., Meerholtz, K., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 92, 1266, **1988**.
- [IV.5] Heinze, J., en Steckhan, S. (Ed.), *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag, Heilderberg, 1, 152, **1990**.
- [II.14] [III.14] Heinze, J., Störzbach, M., Mortensen, J., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 91, 960, **1987**.

- [IV.18] Henderson, M., Hillman, A.R., Vieil, E., *J. Electroanal. Chem.*, 454, 1, **1998**.
- [IX.13] Hill, A.V., *J. Physiol.*, 40, IV, **1910**.
- [IX.1] Hill, T.L., *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley Reading, **1960**.
- [II.12] Hillman, A.R., Bruckenstein, S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 339, **1993**.
- [IV.14] Hillman, A.R., Ramirez, S., *J. Electrochem. Soc.*, 145, 2640, **1998**.
- [X.9] Hirai, T., Yoneyama, H., Tamura, H., *J. Electroanal. Chem.*, 177, 293, **1984**.
- [II.3] [IV.9] Horanyi, G., Inzelt, G., *Electrochim. Acta*, 33, 947, **1988**.
- [VI.21] Hu, Ch.-Ch., Chu, Ch.-H., *J. Electroanal. Chem.*, 503, 105, **2001**.
- [X.28] Hu, Z., Xu, J., Tian, Y., Peng, R., Xian, Y., Ran, Q., Jin, L., *Electrochim. Acta*, 54, 4056, **2009**.
- [I.45] Huang, W., Humphrey, B., MacDiarmid, A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 182, 2385, **1986**.
- [I.45] [X.1] Huang, W.S., Humprey, D.B., MacDiarmid, A.G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 82, 2385, **1986**.
- [VII.19] Huang, W.S., MacDiarmid, A.G., *Polymer*, 34, 1833, **1993**.
- [II.88] Hutchinson, J.M., *Prog. Polym. Sci.*, 20, 703, **1995**.
- [II.34] [V.6] Inzelt, G., *Electrochim. Acta*, 34, 83, **1989**.
- [I.47] Inzelt, G., *Electrochim. Acta*, 45, 3865, **2000**.
- [II.2] Inzelt, G., en: *Electroanalytical Chemistry*, A.J. Bard (Ed.), Marcel Dekker, NY, 18, 89, **1994**.
- [IV.6] [X.3] Inzelt, G., Horanyi, G., *Electrochim. Acta*, 35, 27, **1990**.
- [VI.14] Inzelt, G., Lang, G., Kertesz, V., Bacskai, J., *Electrochim. Acta*, 38, 2503, **1993**.
- [IV.8] Inzelt, G., Pineri, M., Schulze, J.W., Vorotyntsev, M.A., *Electrochim. Acta*, 45, 2403, **2000**.
- [VII.6] Jang, J., Ha, J., Kim, K., *Thin Solid Films*, 516, 3152, **2008**.
- [IX.8] Jaroniec, M., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 18, 149, **1983**.
- [IX.9] Jaroniec, M., Lu, X., Madey, R., Choma, J., *Langmuir*, 5, 839, **1989**.
- [II.75] Jenckel, E., *Elektrochem. Z.*, 45, 202, **1939**.
- [X.34] Jin, Z., Su, Y., Duan, Y., *Sens. Actuators B: Chem.*, 71, 118, **2000**.
- [VI.38] Johnson, B.W., Read, D.C., Christensen, P., Hammett, A., Armstrong, R.D., *J. Electroanal. Chem.* 364, 103, **1994**.
- [VI.5] Jorcin, J.-B., Orazem, M.E., Pebere, N., Tribollet, B., *Electrochim. Acta*, 51, 1473, **2006**.
- [VI.10] Jow, T.R., Shacklette, L. W., *J. Electrochem. Soc.*, 135, 541, **1988**.
- [IX.2] Ju, H., Gong, Y., Zhu, H., *Anal. Sci.*, 17, 59, **2001**.
- [X.26] Kaempgen, M., Roth, S., *J. Electroanal. Chem.*, 586, 72, **2006**.
- [I.12] Kaiser, A.B., *Rep. Prog. Phys.*, 64, 1, **2001**.
- [II.16] [V.7] [X.4] Kalaji, M., Nyholm, L., Peter, L.M., *J. Electroanal. Chem.*, 313, 271, **1991**.
- [VI.15] Kanamura, K., Kawai, Y., Yonzawa, S., Takehara, Z., *J. Electrochem. Soc.*, 142, 2894, **1995**.
- [I.40] Kang, E.T., Neoh, K.G., Tan, K.L., *Prog. Polym. Sci.*, 23, 211, **1998**.
- [X.21] Karyakin, A., Bobrova, O., Lukachova, L., Karyakina, E.E., *Sens. Actuators B: Chem.*, 33, 34, **1996**.
- [X.13] Karyakin, A.A., Vuki, M., Lukachova, L.V., Karyakina, E.E., Orlov, A.V., Karpachova, G.P., Wang, J., *Anal. Chem.*, 71, 2534, **1999**.
- [II.78] Kästner, S., Dittmer, M., *Kolloid Z. Z. Polym.*, 204, 74, **1965**.
- [I.52] [X.40] Katchalsky, A., Mazur, J., Spitnik, P., *J. Polym. Sci.*, 23, 513, **1957**.
- [I.51] [X.38] Katchalsky, A., Shavit, N., Eisenberg, H., *J. Polym. Sci.*, 13, 69, **1954**.
- [I.49] [X.39] Katchalsky, A., Zwick, M., *J. Polym. Sci.*, 16, 221, **1955**.
- [II.21] Kaufman, J.H., Colaner, N., Scott, J.C., Street, G.B., *Phys. Rev. Lett.*, 53, 1005, **1984**.
- [IV.10] Kazarinov, V.E., Andreev, V.N., Splytsin, N.A., Shlepakov, A.V., *Electrochim. Acta*, 35, 899, **1990**.
- [VI.3] Kim, C.-H., Pyun, S.-I., Kim, J.-H., *Electrochim. Acta*, 48, 3455, **2003**.
- [VII.12] Kim, Y.H., Foster, C., Chaing, J., Heeger, A.J., *Synth. Met.*, 26, 49, **1988**.
- [VII.22] Kim, Y.H., Foster, C., Chiang, J., Heeger, A.J., *Synth. Met.*, 29, 285, **1989**.
- [II.80] Klason, C., Kubát, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 831, **1975**.
- [II.79] Klason, C., Kubát, J., Söremark, C., *Kolloid Z. Z. Polym.*, 245, 465, **1971**.
- [II.63] [III.2] [VII.56] Kobayashi, T., Yoneyama, H., Tamura, H., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 177, 281, **1984**.
- [II.49] Kobayashi, T., Yoneyama, H., Tamura, H., *J. Electroanal. Chem.*, 161, 419, **1984**.
- [IX.10] Koopal, L.K., van Reimsdijk, W.H., de Wit, J.C., Benedetti, M.F., *J. Colloid Interf. Sci.*, 166, 51, **1994**.
- [II.41] Kortum, G., Seiler, M.T., *Angew. Chem*, 52, 687, **1939**.
- [III.24] Kost, K.M., Bartak, D.E., Kazee, B., Kuwana, T., *Anal. Chem.*, 60, 2379, **1988**.
- [II.74] Kovacs, A.J., *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, 3, 394, **1964**.
- [II.77] Kovacs, A.J., Stratton, R.A., Ferry, J.D., *J. Phys. Chem.*, 67, 152, **1963**.
- [I.30] [VI.32] [VII.67] Koziel, K., Lapkowski, M., Lefrant, S., *Synth. Met.*, 69, 217, **1995**.
- [VII.21] Kumar, D., *Eur. Polym. J.*, 35, 1919, **1999**.
- [VII.62] Kumar, D., *Eur. Polym. J.*, 37, 1721, **2001**.
- [X.25] Lakard, B., Herlem, G., Lakard, S., Guyetant, R., Fahys, B., *Polymer*, 46, 12233, **2005**.
- [IV.20] Lapkowski, M., Genies, E.M., *J. Electroanal. Chem.*, 248, 127, **1990**.
- [IV.40] Laviron, E., en: *Electroanalytical Chemistry*, Bard, A.J. (Ed.), Marcel Dekker Inc., 2, 53, **1982**.
- [IV.39] Laviron, E., *J. Electroanal. Chem.*, 100, 263, **1979**.

- [VII.65] Leclerc, M., D'Aprano, G., Zotti, G., *Synth. Met.*, 55, 1527, **1993**.
- [VII.57] Leclerc, M., Guay, J., Dao, L. H., *Macromolecules*, 22, 649, **1989**.
- [VII.39] Leclerc, M., Guay, J., Dao, L.H., *J. Electroanal. Chem.*, 251, 21, **1989**.
- [VII.27] Lee, K., Heeger, A.J., Cao, Y., *Synth. Met.*, 72, 25, **1995**.
- [X.52] Lei, W., Kocherginsky, N.M., *React. Funct. Polym.*, 45, 65, **2000**.
- [VII.23] Leng, J.M., McCall, R.P., Cromack, K.R., Sun, Y., Manohar, S.K., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 48, 15719, **1993**.
- [IX.7] Levine, I., *Fisicoquímica*, tomo I, 5ta. Ed., MacGrawHill, **2005**.
- [VII.10] Lin, T.-H., Ho, K.-C., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90, 506, **2006**.
- [X.24] Lindfors, T., Ervelä, S., Ivaska, A., *J. Electroanal. Chem.*, 560, 69, **2003**.
- [X.36] Lindfors, T., Harju, L., Ivaska, A., *Anal. Chem.*, 78, 3019, **2006**.
- [X.53] Lindfors, T., Harju, L., *Synth. Met.*, 158, 233, **2008**.
- [VII.60] [X.23] Lindfors, T., Ivaska, A., *J. Electroanal. Chem.*, 531, 43, **2002**.
- [VII.40] Lindfors, T., Ivaska, A., *J. Electroanal. Chem.*, 535, 65, **2002**.
- [X.20] Lindino, C.A., Bulhões, L.O.S., *Anal. Chim. Acta*, 334, 317, **1996**.
- [I.48] [II.90] Lizarraga, L., Andrade, E.M., Florit, M.I., Molina, F.V., *J. Phys. Chem. B*, 109, 18815, **2005**.
- [VI.37] Lizarraga, L., Andrade, E.M., Molina, F.V., *Electrochim. Acta*, 53, 538, **2007**.
- [II.89] [IV.23] [VI.36] Lizarraga, L., Andrade, E.M., Molina, F.V., *J. Electroanal. Chem.*, 561, 127, **2004**.
- [VIII.23] Lizarraga, L., *Propiedades Electroquimiomecánicas de Polímeros de Arilaminas*, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, **2007**.
- [I.56] Lopez-Arenas, L., Solís-Mendiola, S., Padilla-Zuñiga, J., Hernández-Arana, H., *Biochem. Biophys. Acta*, 1754, 1260, **2006**.
- [I.7] Lyons, M.E.G., Ed., *Electroactive Polymer Electrochemistry*, Plenum Press: New York, **1994**.
- [II.42] MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Halpern, M., Huang, W.S., Mu, S.L., Somasiri, N.L.D., Wu, W., Yaniger, S.I., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121, 173, **1985**.
- [II.43] MacDiarmid, A.G., Somasiri, N.L.D., Salaneck, W.R., Lundstrom, H., Liedberg, B., Hasan, M.A., Erlandsson, R., Konrasson, P., *Springer Series in Solid State Sciences*, Springer, Berlín, 63, 218, **1985**.
- [III.17] MacDonald, J.R., *Ann. Biomed. Eng.*, 20, 289, **1992**.
- [III.16] MacDonald, J.R., *Solid State Ionics*, 13, 147, **1984**.
- [II.40] Malinauskas, A., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 102, 972, **1998**.
- [II.38] [VI.30] Malinauskas, A., Holze, R., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 101, 1851, **1997**.
- [VI.31] Malinauskas, A., Holze, R., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 101, 1859, **1997**.
- [II.39] Malinauskas, A., Holze, R., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 102, 982, **1998**.
- [II.53] Marmisollé, W.A., *Estudio del proceso de envejecimiento de polímeros electroactivos derivados de arilaminas sustituidas en el anillo*, Tesina de Grado, Lic. en Química, Fac. de Cs. Exactas, UNLP, **2007**.
- [IV.22] [IX.6] [X.55] Marmisollé, W.A., Florit, M.I., Posadas, D., *PCCP*, 12, 7536, **2010**.
- [II.71] [VII.48] Marmisollé, W.A., Posadas, D., Florit, M.I., *J. Phys. Chem. B*, 112, 10800, **2008**.
- [II.4] Marque, P., Roncali, J., *J. Phys. Chem.*, 94, 8614, **1990**.
- [III.23] Mascaro, L.H., Gonçalves, D., Bulhões, L.O., *Thin Solid Films*, 461, 243, **2004**.
- [VII.15] [VIII.16] Masters, J.G., Ginder, J.M., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., *J. Chem. Phys.*, 96, 4768, **1992**.
- [II.68] [III.9] [VII.53] Matencio, T., Vieil, E., *Synth. Met.*, 41, 3001, **1991**.
- [IV.24] Mathias, M. F., Haas, O., *J. Phys. Chem.*, 96, 3174, **1992**.
- [X.14] Matveeva, E.S., Ferrer Gimenez, C., Gonzalez Tejera, M.J., *Synth. Met.*, 123, 117, **2001**.
- [I.57] Mauk, A.G., Moore, G.R., *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2, 119, **1997**.
- [VII.17] [VIII.14] McCall, R.P., Ginder, J.M., Leng, J.M., Ye, H.J., Manohar, S.K., Masters, J.G., Asturias, G.E., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 41, 5202, **1990**.
- [X.5] McManus, P.M., Yang, S.C., Cushman, R.J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 22, 1556, **1985**.
- [VII.42] Mello, R.M.Q., Torresi, R.M., Córdoba de Torresi, S.I., Ticianelli, E.A., *Langmuir*, 16, 7835, **2000**.
- [X.45] Menardo, C., Genoud, F., Nechtschein, M., Travers, J.T., Hani, P., *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth, Eds.; Springer-Verlag, Berlin, 244, **1987**.
- [IV.35] Mezquita, J.C., Abrantes, L.M., Kalaji, M., Peter, L.M., *J. Electroanal. Chem.*, 274, 289, **1989**.
- [VII.32] Min, Y., Xia, Y., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., *Synth. Met.*, 69, 159, **1995**.
- [III.28] Mohilner, D.M., *The Electrical double layer. Part I. Elements of Double-Layer Theory*, en *Electroanalytical Chemistry*. Bard, A.J., (Ed.), M. Dekker, New York, 1, 241, **1966**.
- [VI.23] Mondal, S.K., Prasad, K.R., Munichandraiah, N., *Synth. Met.*, 148, 275, **2005**.
- [IX.17] Monod, J., Wyman, J., Changeux, J.P., *J. Mol. Biol.*, 12, 88, **1965**.
- [VIII.13] Montilla, F., Frutos, L.M., Mateo, C.R., Mallavia, R., *J. Phys. Chem. C*, 111, 18405, **2007**.
- [VIII.12] Montilla, F., Mallavia, R., *J. Phys. Chem. B*, 110, 25791, **2006**.
- [VIII.11] Montilla, F., Pastor, I., Mateo, C.R., Morallón, E., Mallavia, R., *J. Phys. Chem. B*, 110, 5914, **2006**.
- [I.60] Moore, G.R., Pettigrew, G.W., Rogers, N.K., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 83, 4998, **1986**.
- [VII.43] Mu, S., Li, C., *Synth. Met.*, 144, 143, **2004**.

- [VI.2] Mulder, W.H., Sluyters, J.H., Pajkossy, T., Nyikos, I., *J. Electroanal. Chem.*, 285, 103, **1990**.
- [I.15] [II.23] [V.2] Nechtschein, M., Devreux, F., Genoud, F., Vieil, E., Pernaut, J.M., Genies, E., *Synth. Met.*, 15, 59, **1986**.
- [VII.34] Nekrasov, A.A., Ivanov, V.F., Vannikov, A.V., *Electrochim. Acta*, 46, 4051, **2001**.
- [VII.20] [X.8] Nekrasov, A.A., Ivanov, V.F., Vannikov, A.V., *J. Electroanal. Chem.*, 482, 11, **2000**.
- [IX.15] Nelson, D.L., Cox, M.M., *Lehninger. Principios de Bioquímica*, 3ra Ed., Ediciones Omega, **2000**.
- [VII.1] Nemzer, L.R., Epstein, A.J., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 150, 376, **2010**.
- [VII.31] Neudeck, A., Petr, A., Dunsch, L., *J. Phys. Chem. B*, 103, 912, **1999**.
- [I.46] [VII.30] Neudeck, A., Petr, A., Dunsch, L., *Synth. Met.*, 107, 143, **1999**.
- [VII.47] Nguyen, M.T., Kasal, P., Miller, J.L., Diaz, A.F., *Macromolecules*, 27, 3625, **1994**.
- [II.48] Nishio, K., Fujimoto, M., Yoyoshinaga, N., Ando, O., Ono, H., Murayama, T., *J. Power Sources*, 56, 189, **1995**.
- [I.20] [II.17] [V.5] Odin, C., Nechtschein, M., Hapiot, P., *Synth. Met.*, 47, 329, **1992**.
- [I.17] [II.31] [V.4] Odin, C., Nechtschein, M., *Phys. Rev. Lett.*, 67, 1114, **1991**.
- [I.18] [II.15] [VI.34] Odin, C., Nechtschein, M., *Synth. Met.*, 41-43, 2943, **1991**.
- [I.19] [II.32] Odin, C., Nechtschein, M., *Synth. Met.*, 44, 177, **1991**.
- [I.21] [II.18] Odin, C., Nechtschein, M., *Synth. Met.*, 55-57, 1281, **1993**.
- [I.22] [II.19] Odin, C., Nechtschein, M., *Synth. Met.*, 55-57, 1287, **1993**.
- [VII.36] Ohsawa, T., Kabata, T., Kimura, O., Yoshino, K., *Synth. Met.*, 29, 203, **1989**.
- [X.50] Okamoto, H., Kotaka, T., *Polymer*, 18, 4349, **1998**.
- [X.51] Okamoto, H., Kotaka, T., *Polymer*, 40, 407, **1999**.
- [X.44] Orata, D., Buttry, D.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3574, **1987**.
- [X.19] Palys, B., Celuch, P., *Electrochim. Acta*, 51, 4115, **2006**.
- [I.65] Pascher, T., Chesik, J.P., Winkler, R.J., Gray, H.B., *Science*, 271, 1558, **1996**.
- [VII.64] Penneau, J.F., Lapkowski, M., Genies, E. M., *New J. Chem.*, 13, 449, **1989**.
- [II.5] Pern, F.J., Frank, A.J., *J. Electrochem. Soc.*, 137, 2769, **1990**.
- [II.81] Petrie, S.E.B., *J. Polym. Sci.*, 10, 1255, **1972**.
- [VII.50] Pfaffen, V., Ortiz, P.I., Córdoba de Torresi, S.I., Torresi, R.M., *Electrochim. Acta*, 55, 1766, **2010**.
- [II.11] Ping, Z., Nauer, G.E., Neugebauer, H., Theiner, J., Neckel, A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 121, **1997**.
- [I.34] Posadas, D., Florit, M.I., *J. Phys. Chem. B*, 108, 15470, **2004**.
- [I.33] [IV.43] [IX.5] Posadas, D., Fonticelli, M.H., Rodríguez Presa, M.J., Florit, M.I., *J. Phys. Chem. B*, 105, 2291, **2001**.
- [I.64] Posadas, D., Rodríguez Presa, M.J., Florit, M.I., *Electrochim. Acta*, 46, 4075, **2001**.
- [I.10] Pouget, J.P., Oblakowski, Z., Nogami, Y., Alvouy, P.A., Laridjani, M., Oh, E.J., Min, Y., MacDiarmid, A.G., Tsukamoto, J., Ishiguro, T., Epstein, A.J., *Synth. Met.*, 65, 131, **1994**.
- [IX.12] Praus, P., Turicová, M., *J. Braz. Chem. Soc.*, 18, 378, **2007**.
- [I.25] Priestley, R.D., Ellison, C.J., Broadbelt, L.J., Torkelson, J.M., *Science*, 309, 456, **2005**.
- [X.32] Pringsheim, E., Terpetschnig, E., Wolfbeis, O.S., *Anal. Chim. Acta*, 357, 247, **1997**.
- [VII.59] Probst, M., Holze, R., *Macromol. Chem. Phys.*, 198, 1499, **1997**.
- [II.45] Pron, V., Genoud, F., Menardo, C., Nechtschein, M., *Synth. Met.*, 41-43, 735, **1995**.
- [IX.3] Qian, W., Wang, Y.-H., Wang, W.-H., Yao, P., Zhuang, J.H., Xie, Y., Huang, Z.-X., *J. Electroanal. Chem.*, 535, 85, **2002**.
- [VIII.5] Ram, K.M., Mascetti, M.G., Paddeu, S., Maccioni, E., Nicolini, C., *Synth. Met.*, 89, 63, **1997**.
- [VII.46] Ram, M.K., Maccioni, E., Nicolini, C., *Thin Solid Films*, 303, 27, **1997**.
- [X.54] Ray, A., Richter, A.F., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., *Synth. Met.*, 29, 151, **1989**.
- [I.61] Rees, D.C., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 82, 3082, **1985**.
- [X.16] Rehan, H.H., Al-Mazroa, S.H., Fawsan, F.F., *Polym. Int.*, 52, 918, **2003**.
- [X.46] Reiss, H., *J. Phys. Chem.*, 92, 3657, **1988**.
- [IV.26] Rodríguez Nieto, F.J., Posadas, D., Tucceri, R.I., *J. Electroanal. Chem.*, 434, 83, **1997**.
- [II.26] [IV.31] [VI.17] Rodríguez Presa, M.J., Bandey, H.L., Tucceri, R.I., Florit, M.I., Posadas, D., Hillman, A.R., *J. Electroanal. Chem.*, 455, 49, **1998**.
- [II.27] [VI.19] Rodríguez Presa, M.J., Bandey, H.L., Tucceri, R.I., Florit, M.I., Posadas, D., Hillman, A.R., *Electrochim. Acta*, 44, 2073, **1999**.
- [I.24] [II.52] [V.10] [VI.25] Rodríguez Presa, M.J., Florit, M.I., Posadas, D., *J. Electroanal. Chem.*, 482, 117, **2000**.
- [VIII.20]
- [III.15] [VI.39] Rodríguez Presa, M.J., Tucceri, R.I., Florit, M.I., Posadas, D., *J. Electroanal. Chem.*, 502, 82, **2001**.
- [I.59] Rogers, N.K., Moore, G.R., *FEBS Lett.*, 228, 69, **1988**.
- [II.93] Roginskii, S., Zeldovich, Y., *Acta Physicochim.*, 1, 595, **1934**.
- [IX.22] Ross, S., Olivier, J.P., *On physical adsorption*, Interscience Pub., NY, **1964**.
- [VI.16] Roßberg, K., Paasch, G., Dunsch, L., Ludwig, S., *J. Electroanal. Chem.*, 443, 49, **1998**.
- [II.86] Royal, J.S., Torkelson, J.M., *Macromolecules*, 25, 1705, **1992**.
- [II.87] Royal, J.S., Torkelson, J.M., *Macromolecules*, 26, 5331, **1993**.
- [VI.8] Rubinstein, I., Sabatani, E., Rishpon, J., *J. Electrochem. Soc.*, 134, 3078, **1987**.
- [IV.7] Rudzinski, W., Lozano, L., Walker, M., *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3132, **1990**.
- [X.11] Rudzinski, W.E., Lozano, L., Walker, M., *J. Electrochem. Soc.*, 136, 1986, **1989**.
- [X.15] Salavagione, H.J., Acevedo, D.F., Miras, M.C., Barbero, C., *Portugaliae Electrochim. Acta*, 21, 245, **2003**.

- [VI.13] Sandi, G., Vanysek, P., *Synth. Met.*, 63, 133, **1994**.
- [VII.25] Sariciftci, N.S., Smilowitz, L., Cao, Y., Heeger, A.J., *J. Chem. Phys.*, 98, 2664, **1993**.
- [IV.25] Savéant, J.M., *J. Electroanal. Chem.*, 201, 211, **1986**.
- [VII.52] Schemid, A.L., Córdoba de Torresi, S. I., Bassetto, A.N., Carlos, I.A., *J. Braz. Chem. Soc.*, 11, 317, **2000**.
- [VII.49] Schemid, A.L., Lira, L.M., Córdoba de Torresi, S.I., *Electrochim. Acta*, 47, 2005, **2002**.
- [II.44] Scherr, M., MacDiarmid, A.G., Manohar, S.K., Masters, J.G., Sun, Y., Tang, X., Druy, M.A., Glatkowski, P.J., Cajipe, V.B., Fischer, J.E., Cromack, K.R., Josefowicz, M.E., Ginder, J.M., McCall, R.P., Epstein, A.J., *Synth. Met.*, 22, 385, **1991**.
- [VI.4] Schiller, C.A., Strunz, W., *Electrochim. Acta*, 46, 3619, **2001**.
- [I.55] Scholtz, M.J., York, E.J., Ateward, J.M., Baldwin, R.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 5102, **1991**.
- [IX.18] Segel, I.H., *Cálculos de Bioquímica*, Ed. Acribia, **1983**.
- [II.37] [VI.35] Semenikhin, O.A., Ovsyannikovba, E.V., Alpatova, N.M., Rotenberg, Z.A., *J. Electroanal. Chem.*, 408, 67, **1996**.
- [II.66] [III.8] Servagent, S., Vieil, E., *Synth. Met.*, 31, 127, **1989**.
- [VII.45] Shah, A.-u.-H.A., Holze, R., *Electrochim. Acta*, 52, 1374, **2006**.
- [IV.19] Shimazu, K., Murakoshi, K., Kita, H., *J. Electroanal. Chem.*, 277, 347, **1990**.
- [I.5] Shirakawa, H., Louis, E., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A., *J.C.S. Chem. Comm.*, 16, 578, **1977**.
- [VII.11] Silverstein, R.M., Clayton Bassler, G., Morrill, T.C., *"Spectrometric Identification of Organic Compounds"*, 5ta Ed., John Wiley and Sons Inc., **1991**.
- [II.73] Simon, F., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 203, 219, **1931**.
- [IX.20] Simoni, R.D., Hill, R.L., Vaughan, M., *J. Biol. Chem.*, 277, 46, **2002**.
- [IX.23] Sips, R., *J. Chem. Phys.*, 16, 490, **1948**.
- [IX.24] Sips, R., *J. Chem. Phys.*, 18, 1024, **1950**.
- [VII.41] Sivakumar, C., Vasudevan, T., Gopalan, A., Wen, T.-C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 40, **2001**.
- [III.19] Sluyters-Rehbach, M., *Pure Appl. Chem.*, 66, 1831, **1994**.
- [IV.38] Smith, D.F., Willman, K., Kuo, K., Murray, R.W., *J. Electroanal. Chem.*, 95, 217, **1979**.
- [VII.2] Son, Y., Patterson, H.H., Carlin, C.M., *Chem. Phys. Lett.*, 162, 461, **1989**.
- [X.35] Sotomayor, P., Raimundo, I., Harbin, A., Rohwedder, J., Oliveira Neto, G., Alves, O., *Sens. Actuators B: Chem.*, 74, 157, **2001**.
- [I.42] Stafström, S., Bredás, J.L., Epstein, A.J., Woo, H.S., Tanner, D.B., Huang, W.S., MacDiarmid, A.G., *Phys. Rev. Lett.*, 59, 1464, **1987**.
- [X.48] Stejskal, J., Kratochvil, P., Raradhakrishnam, N., *Synt. Met.*, 61, 225, **1993**.
- [IV.41] [VII.13] [X.6] Stilwell, D.E., Park, S.-M., *J. Electrochem Soc.*, 136, 427, **1989**.
- [II.76] Struik, L.C. E., *Rheol. Acta*, 5, 303, **1966**.
- [I.13] [II.72] Struik, L.C.E., *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*, Elsevier, Amsterdam, **1978**.
- [I.9] Tabor, D., *Gases, Liquids and Solids and other states of matter*, 3ra Ed, Cambridge University Press, **1991**.
- [X.18] Takashima, W., Nakashima, M., Pandey, S.S., Kaneto, K., *Electrochim. Acta*, 49, 4239, **2004**.
- [I.50] Tanford, C., Buzzell, J.G., Rands, J.D., Swanson, S.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6421, **1955**.
- [I.53] Tanford, C., Epstein, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2163, **1954**.
- [I.26] [X.41] Tanford, C., *Physical Chemistry of Macromolecules*, J. Wiley: NY, **1961**.
- [I.54] Tanford, C., Swanson, S.A., Shore, W. S.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6414, **1955**.
- [V.8] Tang, H., Kitani, A., Shiotani, M., *J. Electroanal. Chem.*, 396, 377, **1995**.
- [II.65] [III.7] [VI.7] Tanguy, J., Mermilliod, N., Hoclet, M., *J. Electrochem. Soc.*, 134, 795, **1987**.
- [II.95] Temkin, M.I., *Zh. Fiz. Khim.*, 15, 296, **1941**.
- [VII.3] Thorne, J.R.G., Masters, J.G., Williams, S.A., MacDiarmid, A.G., *Synth. Met.*, 49, 159, **1992**.
- [II.55] Thyssen, A., Borgerding, A., Schultze, J.W., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 8, 143, **1987**.
- [II.54] Thyssen, A., Hochfeld, A., Kessel, R., Meyer, A., Schultze, J.W., *Synth. Met.*, 29, E357, **1989**.
- [IV.16] Troise Frank, M.H., Denuault, G., *J. Electroanal. Chem.*, 379, 399, **1994**.
- [IV.42] Tucceri, R.I., Barbero, C., Silber, J.J., Sereno, L., Posadas, D., *Electrochim. Acta*, 42, 919, **1997**.
- [III.27] Valette, G., *Etude expérimentale de l'interphase electrode-electrolyte aqueux. Les électrodes monocristallines d'argent*. Tesis Doctoral. Universidad de Paris IV Pierre et Marie Curie, **1977**.
- [I.66] Valleé, L.B., Williams, R.J.P., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 59, 498, **1968**.
- [VIII.1] Valuer, B., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, **2001**.
- [I.44] Varela Álvarez, A., Sordo, J.A., *J. Chem. Phys.*, 128, 174706, **2008**.
- [I.43] Varela Álvarez, A., Sordo, J.A., Scuseria, G.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 11318, **2005**.
- [II.62] Vela, M.E., Andreasen, G., Salvarezza, R.C., Arvia, A.J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92, 4093, **1996**.
- [I.16] [II.30] [V.3] Villeret, B., Nechtschein, M., *Phys. Rev. Lett.*, 63, 1285, **1989**.
- [II.57] Viva, F.A., Andrade, E.M., Florit, M.I., Molina, F.V., *PCCP*, 4, 2293, **2002**.
- [III.26] Volkovich, Y., Bagotzky, V., Zolotova, T., Pisarevkaya, E., *Electrochim. Acta*, 41, 1905, **1996**.
- [IV.29] Vorontynsev, M.A., Daikhin, L.I., Levi, D.A., *J. Electroanal. Chem.*, 364, 37, **1994**.
- [II.69] [III.10] [VII.54] Vorotyntsev, M.A., Daikhin, L.I., Levi, M.D., *J. Electroanal. Chem.*, 332, 213, **1992**.
- [II.13] Vorotyntsev, M.A., Vieil, E., Heinze, J., *Russ. J. Electrochem.*, 31, 1027, **1995**.
- [I.2] Walatka, V.W., Labes, M.M., Perstein, J.H., *Phys. Rev. Lett.*, 31, 1139, **1973**.

- [III.3] Walman, R.J., Bargon, J., Diaz, F.A., *J. Phys. Chem.*, 87, 1459, **1983**.
- [X.47] Wan, W., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 30, 543, **1992**.
- [VII.58] Wei, Y., Focke, W. W., Wnek, G. E., Ray, A., MacDiarmid, A. G., *J. Phys. Chem.*, 93, 495, **1989**.
- [IX.21] Woolbury, C.P., *Macromolecular Binding Equilibria*, C.R. Press, Boca Ratón, FL, **2008**.
- [IX.19] Wyman, J., Gill, S.J., *Binding and linkage. Functional chemistry of biological macromolecules*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1990**.
- [IX.16] Wyman, J., *J. Biol. Chem.*, 127, 1, **1939**.
- [II.46] Yan, H., Toshima, N., *Synth. Met.*, 69, 151, **1999**.
- [II.51] Yang, H., Bard, A.J., *J. Electroanal. Chem.*, 339, 423, **1992**.
- [I.31] [IV.21] [VI.26] Ybarra, G., Moina, C., Florit, M.I., Posadas, D., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 330, **2000**.
- [I.29] Ybarra, G.O., Moina, C., Molina, F.V., Florit, M.I., Posadas, D., *Electrochim. Acta*, 50, 1505, **2005**.
- [II.50] Yoshikawa, K., Yoshioka, K., Kitani, A., Sasaki, K., *J. Electroanal. Chem.*, 270, 421, **1989**.
- [VII.9] Yu, G., Heeger, A.J., *Synth. Met.*, 85, 1183, **1997**.
- [VII.24] Yue, J., Wang, Z.H., Cronak, K.R., Epstein, A.J., MacDiarmid, A.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2665, **1991**.
- [II.92] Zeldovich, Y., *Acta Physicochim.*, 1, 449, **1934**.
- [II.60] Zerbino, J.O., Florit, M.I., Maltz, A., *Electrochim. Acta*, 44, 1973, **1999**.
- [III.25] Zhang, A.Q., Cui, C.Q., Lee, J.Y., *Synth. Met.* 72, 217, **1992**.
- [VII.33] Zheng, W., Min, Y., MacDiarmid, A.G., Angelopoulos, M., Laio, Y.H., Epstein, A.J., *Synth. Met.*, 84, 63, **1997**.
- [VI.24] Žic, M., *J. Electroanal. Chem.*, 610, 57, **2007**.
- [II.82] Zijlstra, A.L., *Phys. Chem. Glasses*, 4, 143, **1963**.
- [II.24] Zotti, G., Schiavon, G., *Synth. Met.*, 31, 347, **1989**.